

**Ermittlung thermodynamischer Daten für
verdünnte Polyelektrolytlösungen über das
Sedimentationsgleichgewicht**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Marcus Wagner

aus Esslingen a. N.

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Oppermann
Mitberichter Prof. Dr. H. E. A. Kramer

Tag der mündlichen Prüfung: 10. April 2000

Institut für Textil- und Faserchemie
der Universität Stuttgart

2000

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart in der Zeit von August 1996 bis Februar 2000 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Oppermann danke ich für die Überlassung des Themas, die gute Betreuung und die hilfreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. E. A. Kramer danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeitern und Kollegen am Institut danke ich für die freundliche Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Verwendete Abkürzungen, Konstanten und Variablen.....	7
	Zusammenfassung.....	11
1	Einleitung	14
2	Grundlagen	16
2.1	Polyelektrolyte.....	16
2.1.1	Konformation in Lösung.....	16
2.1.2	Potential und Gegenionenverteilung	18
2.1.3	Kugelmodelle	20
2.1.4	Stäbchenmodelle	20
2.1.5	Gegenionenkondensation.....	24
2.1.6	Das Modell der wurmförmigen Kette (SFO-Theorie)	25
2.1.7	Der Slow-Mode	28
2.1.8	Der Donnan-Effekt	29
2.1.9	Der osmotische Koeffizient.....	31
2.1.10	Berechnung osmotischer Koeffizienten in salzfreier Lösung mit der Manning-Theorie und mit dem Zellmodell.....	32
2.2	Analytische Ultrazentrifugation.....	34
2.2.1	Grundlagen der Zentrifugation	36
2.2.2	Die Sedimentationsgeschwindigkeit.....	39
2.2.3	Das Sedimentationsgleichgewicht.....	43
3	Experimentelle Methoden	52
3.1	Verwendete Substanzen	52
3.1.1	Natriumnitroanilinsulfonat (NaNAS):.....	52
3.1.2	Natriumpolystyrolsulfonate (NaPSS):.....	53
3.1.2.1	Sulfonierung der Polystyrole.....	53
3.1.2.2	Charakterisierung der Polystyrolsulfonate	53
3.1.3	Quaternisiertes Poly-2-vinylpyridin.....	56

3.2	Durchführung und Auswertung der Messungen.....	56
3.2.1	Partielle spezifische Volumina.....	57
3.2.2	Messungen an Polyelektrolytlösungen mit niedermolekularem Salz.....	58
3.2.3	Messungen an salzfreien Polyelektrolytlösungen.....	63
3.3	Vorbereitung der Proben.....	64
3.4	Verwendete Geräte und Materialien.....	65
4	Ergebnisse und Diskussion	65
4.1	Versuche zur Meßmethode.....	66
4.1.1	Wechselseitige Beeinflussung der Absorptionsspektren von Natriumpolystyrolsulfonat und Natriumnitroanilinsulfonat.....	66
4.1.2	Erreichen des Gleichgewichtszustands.....	67
4.1.3	Elektrolyteigenschaften des Natriumnitroanilinsulfonats.....	69
4.1.4	Möglichkeiten zur Erweiterung der durch die Extinktionskoeffizienten eingeschränkten Konzentrationsbereiche.....	71
4.2	Osmotische Koeffizienten des Natriumpolystyrolsulfonats in Gegenwart von niedermolekularem Salz.....	74
4.2.1	Die Molmassenabhängigkeit.....	74
4.2.2	Abhängigkeit von der Natriumpolystyrolsulfonatkonzentration.....	75
4.2.3	Abhängigkeit von der Salzkonzentration.....	76
4.2.4	Abhängigkeit vom Verhältnis Natriumpolystyrolsulfonat- zu Salzkonzentration.....	79
4.3	Osmotische Koeffizienten von Natriumpolystyrolsulfonat in salzfreier Lösung.....	82
4.4	Einfluß der Polyelektrolyt- bzw. Salzkonzentration auf das Sedimentationsgleichgewicht.....	84
4.4.1	Einfluß der Salzkonzentration.....	85
4.4.2	Einfluß der Polyelektrolytkonzentration.....	88
4.4.2.1	Polystyrolsulfonat.....	88
4.4.2.2	Polyvinylpyridin.....	90
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	94
6	Literaturverzeichnis	96
	Anhang	99

Verwendete Abkürzungen, Konstanten und Variablen

Abkürzungen

DS	Sulfonierungsgrad (der Polystyrolsulfonate)
monomol	Mol bezogen auf die Monomereinheit des Polymers
NaPSS	Natriumpolystyrolsulfonat (Natriumsalz der Poly-(p-Styrolsulfonsäure))
NaNAS	Natriumnitroanilinsulfonat (Natriumsalz der 4-Nitroanilin-2-Sulfonsäure)
Q-PVP	Quaternisiertes Poly-2-vinylpyridin

Allgemeine Konstanten

ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum	$(8.859 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1})$
e_0	Elementarladung	$(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})$
k	Boltzmann-Konstante	$(1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})$
N_L	Avogadro-Konstante	$(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$
R	Gaskonstante	$(8.3144 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

Ermittelte Konstanten

$\epsilon_{224}(\text{NaPSS})$	Extinktionskoeffizient von NaPSS bei 224 nm	$(9463 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
$\epsilon_{262}(\text{NaPSS})$	Extinktionskoeffizient von NaPSS bei 262 nm	$(384.5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

Ermittelte Konstanten (Fortsetzung)

$\varepsilon_{262}(\text{NaNAS})$	Extinktionskoeffizient von NaNAS bei 262 nm (2521 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
$\varepsilon_{314}(\text{NaNAS})$	Extinktionskoeffizient von NaNAS bei 314 nm (4505 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
$\varepsilon_{370}(\text{NaNAS})$	Extinktionskoeffizient von NaNAS bei 370 nm (13362 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
α	Konstante für Beziehung zwischen Sedimentationskoeffizient und Molmasse (0.42967)
K	Konstante für Beziehung zwischen Sedimentationskoeffizient und Molmasse (3.6758×10 ⁻¹⁵)

Variablen

$\psi(r)$	Potential im Abstand r
$\rho(r)$	Ladungsdichte im Abstand r
\bar{v}	Partielles spezifisches Volumen
\bar{V}	Partielles molares Volumen
κ	Abschirmkonstante
Δ	Laplace-Operator
β	Integrationskonstante
ξ	Ladungsparameter
Π	Osmotischer Druck
ϕ	Osmotischer Koeffizient
ρ	Dichte
	Winkelgeschwindigkeit
ε	Relative Dielektrizitätskonstante
μ	Chemisches Potential
λ	Äquivalentleitfähigkeit
χ	Leitwert
γ_{\pm}	Aktivitätskoeffizient
μ^0	Chemisches Standardpotential

Variablen (Fortsetzung)

λ^0	Grenzleitfähigkeit (Äquivalentleitfähigkeit für $c \rightarrow 0$)
a	Radius eines Polyions
a_{Index}	Thermodynamische Aktivität der Komponente 'Index'
c	Konzentration (allgemein)
c^*, c_p^*	Grundmolare Konzentration des Polyelektrolyten
c_i	Konzentration der Ionenart i
$c_{\text{krit.}}$	Kritische Konzentration des Knäuel- Stäbchen Übergangs
$c_{\text{plat.}}$	Konzentration in der Plateau-Region
c_s	Konzentration des niedermolekularen Salzes
d	Ladungsabstand auf der Kette
D	Diffusionskoeffizient
d^*	Kritischer Ladungsabstand nach <i>Manning</i>
f	Reibungskoeffizient
F_A	Auftriebskraft
$F_{\text{diff.}}$	Thermodynamische Kraft
F_R	Reibungskraft
F_Z	Zentrifugalkraft
$g(s)$	Verteilung der Sedimentationskoeffizienten
I	Ionenstärke
K	Koeffizient im <i>Kohlrausch</i> -Quadratwurzelgesetz
$K_{\text{press.}}$	Parameter zur Beschreibung der Druckabhängigkeit
L	Konturlänge
l_b	Bjerrumlänge
m	Masse
M	Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
N	Anzahl der Ladungen am Polyion
N_i	mittlere Teilchendichte der Ionenart i
n	Zahl der Teilchen in Lösung
P	Persistenzlänge
P_0	Intrinsische Persistenzlänge
$P_{\text{el.}}$	Elektrostatische Persistenzlänge
R	Zellradius
r	Radius

Variablen (Fortsetzung)

R_c	Krümmungsradius
r_{front}	Radiale Position der Sedimentationsfront
r_m	Radiale Position des Meniskus
s	Sedimentationskoeffizient
T	Absolute Temperatur
t	Zeit
u	Sedimentationsgeschwindigkeit
U	Drehzahl
V	Volumen
z	Zahl der dissoziierten ionischen Gruppen am Polyelektrolyten
z_i	Ladungszahl der Ionenart i
z_{nominell}	Zahl der dissoziierten ionischen Gruppen am Polyelektrolyten bei vollständiger Dissoziation

Zusammenfassung

Die Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der Eigenschaften von Polyelektrolyten in wäßrigen Lösungen mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge, die mit einer UV/VIS Absorptionsoptik ausgestattet ist. Es wird eine Methode vorgestellt, mit der, unter Zugabe einer geringen Menge eines niedermolekularen Salzes (Natriumnitroanilinsulfonat), die osmotischen Koeffizienten von Natriumpolystyrolsulfonat (NaPSS) durch Sedimentationsgleichgewichtsexperimente bestimmt werden können.

Die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten (des Natriumpolystyrolsulfonats) vom Molekulargewicht, von der Konzentration des NaPSS, der Konzentration des niedermolekularen Salzes und vom Verhältnis der Konzentrationen $c(\text{NaPSS})/c(\text{Salz})$ wird untersucht. Die Möglichkeit einer Auswertung des Sedimentationsgleichgewichts von salzfreien NaPSS-Lösungen wird überprüft.

Die Abhängigkeit der Krümmung des NaPSS-Konzentrationsprofils im Sedimentationsgleichgewicht von der Konzentration des niedermolekularen Salzes und die Abhängigkeit der Kurvenkrümmung von der Polyelektrolytkonzentration in salzfreien Lösungen wird für NaPSS und für quaternisiertes Poly-2-vinylpyridin systematisch untersucht.

Im *theoretischen Teil* werden zunächst die für das Verständnis der Experimente, sowie die zur Auswertung der Ergebnisse erforderlichen theoretischen Grundlagen vorgestellt:

Es wird ein Überblick über einige wichtige Modelle zur Behandlung des Polyelektrolytverhaltens gegeben, die das physikalisch-chemische Verhalten der Polyionen auf Coulomb-Wechselwirkungen zwischen seinen Ladungen untereinander und mit den vorhandenen Gegenionen zurückführen (Kugelmodell, Stäbchenmodell, Zellmodell, Modell der wurmförmigen Kette).

Die Grundlagen der analytischen Ultrazentrifugation werden erläutert. Ein Überblick über die mathematische Behandlung von binären und ternären Systemen nichtionischer und ionischer Komponenten im Sedimentationsgleichgewicht wird gegeben. Die Formeln zur Ermittlung des osmotischen Koeffizienten eines Polyelektrolyten aus dem Sedimentationsgleichgewicht salzfreier und salzhaltiger Lösungen werden abgeleitet.

Im *experimentellen Teil* wird auf die Vorbereitung der Proben, die Durchführung und die Auswertung der Messungen mit der Ultrazentrifuge in salzfreien und salzhaltigen Lösungen

eingegangen. Die verwendeten Substanzen sowie die Synthese und Charakterisierung der Natriumpolystyrolsulfonate mit engen Molmassenverteilungen wird beschrieben.

Die *Auswertung* der Messungen ergibt folgendes Bild:

Bei Messungen unter Zugabe eines niedermolekularen Salzes findet man, im Widerspruch zu allen Theorien, eine Molmassenabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von NaPSS. Bei konstanter Salz- und NaPSS-Konzentration ($c(\text{Salz}) = 5.4 \times 10^{-5}$ mol/l, $c^*(\text{NaPSS}) = 1.3 \times 10^{-3}$ monomol/l) sinkt der osmotische Koeffizient mit zunehmender Molmasse ($M_w = 81000$ bis 1.2 Mio. g/mol) von 0.26 auf 0.09.

Der osmotische Koeffizient von NaPSS zeigt bei einer konstanten Salzkonzentration im Bereich $c^*(\text{NaPSS}) = 2.6 \times 10^{-4}$ bis 5.8×10^{-3} monomol/l eine deutliche Abhängigkeit von der NaPSS-Konzentration. Mit zunehmender Natriumpolystyrolsulfonatkonzentration wird der osmotische Koeffizient größer.

Bei konstanter NaPSS-Konzentration (1.0×10^{-3} bzw. 1.2×10^{-3} monomol/l) findet man eine Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Konzentration des niedermolekularen Salzes (2×10^{-5} bis 1×10^{-3} mol/l). Mit zunehmender Salzkonzentration wird der osmotische Koeffizient kleiner. Die Untersuchung der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten vom Verhältnis $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{Salz})$ ergibt, daß ϕ mit zunehmendem Verhältnis, unabhängig von den absoluten Konzentrationen der Komponenten, größer wird.

Die Auswertung des Sedimentationsgleichgewichts salzfreier Polyelektrolytlösungen ergibt, daß der osmotische Koeffizient des Natriumpolystyrolsulfonats bei kontinuierlich zunehmender NaPSS-Konzentration zuerst stark steigt und dann wieder bis auf den Ausgangswert absinkt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den bislang in dieser (s. o.) und anderen Arbeiten^{19,52} gefundenen Abhängigkeiten des osmotischen Koeffizienten von der Polyelektrolytkonzentration. Die Ursache für dieses Ergebnis ist vermutlich, daß die Auswertung unter der Annahme einer (vom Polyelektrolyten abgesehen) ionenfreien Lösung erfolgt, die in der Praxis nicht realisierbar ist.

Die Untersuchung der Konzentrationsprofile von Polystyrolsulfonatlösungen im Sedimentationsgleichgewicht zeigt, daß die Konzentrationsprofile in salzfreier Lösung eine Krümmung besitzen, die mit bekannten mathematischen Beschreibungen nur unter sehr ausgefallenen Annahmen nachvollzogen werden kann. Wird ein niedermolekulares Salz zugegeben, so ändert sich das Konzentrationsprofil. Die Krümmung der Kurve wechselt mit zunehmender Salzkonzentration im Bereich $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{Salz}) = 1$ das Vorzeichen. Bei

einem Salzüberschuß ($c^*(\text{NaPSS})/c(\text{Salz}) > 50$) entspricht das Konzentrationsprofil dem des ungeladenen Referenzsystems.

In stark verdünnten salzfreien Polyelektrolytlösungen ($c^*(\text{Polyelektrolyt}) \approx 10^{-5}$ bis 10^{-4} monomol/l) ist eine Abhängigkeit des Konzentrationsprofils von der Polyelektrolytkonzentration zu beobachten. In Natriumpolystyrolsulfonatlösungen findet man bei sehr geringen Konzentrationen ein Konzentrationsprofil, das dem eines ungeladenen Polyelektrolyten (oder dem eines Polyelektrolyten in einer Lösung mit Salzüberschuß) entspricht. Bei zunehmender Konzentration wechselt das Vorzeichen der Kurvenkrümmung. Bei analogen Untersuchungen mit quaternisiertem Poly-2-vinylpyridin wurde lediglich festgestellt, daß die Sedimentation mit zunehmender Polyelektrolytkonzentration abnimmt. Ein Vorzeichenwechsel der Kurvenkrümmung wurde nicht beobachtet.

1 Einleitung

Polyelektrolyte besitzen Eigenschaften, die sie für eine große Zahl technischer Anwendungen interessant machen:

Als Flockungsmittel fällen sie kolloidal gelöste Teilchen, die dadurch abgetrennt werden können. Diese Eigenschaft wird bei der Papierherstellung oder im Bereich der Abwasserreinigung genutzt. Mit ihrer Fähigkeit, die Fließeigenschaften von Lösungen und Suspensionen zu verändern, kommen sie als Verdicker in der Lebensmittelindustrie, aber auch für Farben im Bereich der Drucktechnik zum Einsatz. In der Textilindustrie werden sie als Schlichtemittel vor dem Weben eingesetzt.

In schwach vernetztem Zustand können sie als sogenannte Superabsorber große Mengen Wasser aufnehmen und diese auch bei mechanischer Beanspruchung halten. In dieser Form werden sie in Hygieneartikeln (Babywindeln) verwendet. Stark vernetzte Polyelektrolyte werden als Ionentauscher, z. B. zur Wasserenthärtung, verwendet.

Auch eine große Zahl biologischer Substanzen, die in der Natur wichtige Aufgaben übernehmen (Nucleinsäuren, Proteine, Pektine), gehören zur Stoffklasse der Polyelektrolyte.

Polyelektrolyte sind Polymere mit einer großen Zahl ionisierbarer Gruppen. Durch die Kombination von Polymercharakter und Elektrolytverhalten besitzen sie Eigenschaften, die sich von denen niedermolekularer Salze und von denen ungeladener Polymere deutlich unterscheiden. Im allgemeinen sind sie (auf Grund der großen Zahl ionisierbarer Gruppen) wasserlöslich. Die charakteristischen Eigenschaften in wässriger Lösung werden durch die chemische Struktur der Polymerkette, die Art und Verteilung der ionischen Gruppen an der Polymerkette und deren Wechselwirkungen untereinander und mit den entsprechenden Gegenionen bestimmt.

Die Beweglichkeit der niedermolekularen Gegenionen wird durch Wechselwirkungen mit dem Polyion eingeschränkt, so daß man für sie deutlich verringerte Aktivitätskoeffizienten findet. Bei Polyelektrolyten mit hoher Ladungsdichte können einige der Gegenionen an das Polyion „kondensiert“ oder gebunden sein, während andere sich frei in der Ionenatmosphäre des Polyelektrolyten bewegen. Man spricht von Gegenionen-kondensation.

In hochverdünnten wässrigen Lösungen zeigen Polyelektrolyte Phänomene, die nur unvollständig verstanden werden. In Lichtstreuexperimenten erhält man z. B. Hinweise auf eine „extraordinary phase“, die sich im Auftreten des sogenannten „slow mode“ äußert. Als Ursache hierfür werden interpolyionische Wechselwirkungen vermutet.

Ziel der Arbeit war es, das Sedimentationsgleichgewicht in der Ultrazentrifuge für verdünnte Polyelektrolytlösungen zu studieren. Im Vordergrund stand dabei die Ausarbeitung einer

Methode zur Ermittlung des Ausmaßes der Gegenionenkondensation nach folgendem Prinzip:

Im Sedimentationsgleichgewicht existiert ein Konzentrationsgradient für den Polyelektrolyten. Wird ein niedermolekulares Salz zugegeben, so stellt sich für dieses auf Grund des Donnan-Effekts ein entgegengesetzter Konzentrationsgradient ein. Die sich einstellenden Konzentrationsgradienten sind von der effektiven Ladungsdichte des Polyions abhängig. Bei bekannter Molmasse läßt sich über die Konzentrationsgradienten im Sedimentationsgleichgewicht das Ausmaß der Gegenionenkondensation ermitteln.

Mit dieser Methode wurden anschließend systematische Untersuchungen der Gegenionenkondensation bei variierenden Salz- und Polyelektrolytkonzentrationen an eng verteilten Polyelektrolyten durchgeführt.

2 Grundlagen

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung verdünnter Polyelektrolytlösungen durch Ultrazentrifugation. In diesem Kapitel werden die für das Verständnis der Experimente sowie die zur Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erforderlichen theoretischen Grundlagen vorgestellt.

2.1 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind makromolekulare Substanzen, die eine große Zahl an ionisierbaren Gruppen tragen. Sie dissoziieren in geeigneten polaren Lösemitteln (i.a. Wasser) in hochgeladene Polyionen und eine große Zahl niedermolekularer Gegenionen. Das durch die Dissoziation entstehende elektrostatische Potential ist die Hauptursache für die Abweichung des Verhaltens von Polyelektrolytlösungen vom Verhalten von Lösungen neutraler Makromoleküle.

Die Theorien für Polyelektrolyte gehen in der Regel von Theorien für neutrale Polymerlösungen und von Theorien für niedermolekulare Elektrolyte aus. Neuere Übersichten hierzu sind in [1,2] zu finden.

2.1.1 Konformation in Lösung

Die Konformation eines Polyions wird entscheidend durch Abstoßungskräfte zwischen den gleichnamigen auf ihm fixierten Ladungen beeinflusst. Diese elektrostatischen Abstoßungskräfte sind abhängig von der Ionenstärke des Systems, d.h. von der Konzentration der Gegenionen und von der Konzentration eventuell vorhandener Fremdsalzen in der Lösung. Ein Maß für die Abschirmung der elektrostatischen Kräfte in Abhängigkeit von der Ionenstärke I in der Lösung ist die Abschirmkonstante κ , deren reziproker Wert auch als *Debye-Länge* bezeichnet wird.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_L e_0^2 I}{\epsilon \epsilon_0 kT}} \quad (1)$$

mit:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i . \quad (2)$$

κ	Abschirmkonstante
I	Ionenstärke
k	Boltzmann-Konstante
N_L	Avogadro-Konstante
e_0	Elementarladung
T	Absolute Temperatur
ϵ, ϵ_0	Relative bzw. absolute Dielektrizitätskonstante
z_i	Ladungszahl der Ionenart i
c_i	Konzentration der Ionenart i

Bei geringen Ionenstärken ist die Abschirmkonstante klein und die Abstoßungskräfte zwischen den Ladungen des Polyions groß. Das Polyion nimmt eine nahezu gestreckte Form an (Abbildung 1, links).

Wird ein niedermolekulares Salz zur Polyelektrolytlösung gegeben, so nimmt die Ionenstärke des Systems zu, die Abschirmkonstante wird größer und das Polyion nimmt, wie in Abbildung 1 rechts gezeigt, eine weniger gestreckte (Knäuel-) Form an.

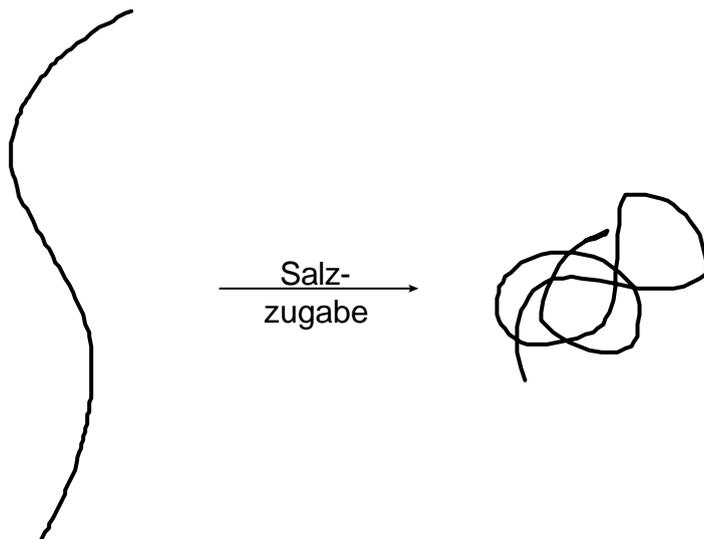


Abbildung 1: Einfluß der Salzkonzentration auf die Konformation eines Polyelektrolyten in Lösung.

Auch die chemische Konstitution der Polyelektrolyte hat Einfluß auf die Konformation in Lösung. So findet man z. B. bei Polyacrylsäure mit zunehmender Ladungsdichte einen langsamen Übergang zwischen Knäuel und gestreckter Form, bei Polymethacrylsäure hingegen verläuft der Übergang sprunghaft^{3,4}. Bei Ampholyten kann es sogar vorkommen, daß sie bei zunehmender Salzkonzentration eine stärker gestreckte Form annehmen⁵.

2.1.2 Potential und Gegenionenverteilung

Zwischen den Ionen eines Polyelektrolyten in Lösung treten elektrostatische Wechselwirkungen auf. Die Basisgleichung zur Beschreibung des elektrostatischen Potentials in der Umgebung eines geladenen Teilchens ist die *Poisson-Boltzmann-Gleichung*:

$$\Delta\psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{e_0}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i N_i z_i \exp\left(-\frac{z_i e_0 \psi(r)}{kT}\right) \quad (3)$$

- $\psi(r)$ Potential im Abstand r
- $\rho(r)$ Ladungsdichte im Abstand r
- ϵ Dielektrizitätskonstante des Lösemittels
- ϵ_0 Dielektrizitätskonstante im Vakuum
- e_0 Elementarladung
- k Boltzmann-Konstante
- Δ *Laplaceoperator*
- T Absolute Temperatur in Kelvin
- N_i Mittlere Teilchendichte der Ionenart i

Die Differentialgleichung ist lösbar, wenn man die Exponentialfunktion in eine Potenzreihe entwickelt und die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt. Voraussetzung für diese Näherung ist, daß die elektrostatische Energie deutlich kleiner als die thermische Energie sein muß ($z_i e_0 \psi \ll kT$). Sie findet Anwendung in der *Debye-Hückel-Theorie* niedermolekularer Elektrolyte^{6,7}.

Die Lösung der linearisierten Form von Gl. (3) nimmt die Form eines abgeschirmten Coulomb-Potentials an. Für einwertige Ionen erhält man:

$$\psi(r) = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \exp(-\kappa r) \quad (4)$$

κ Abschirmkonstante (Gl. (1))

Aus dieser Potentialfunktion läßt sich die Verteilung der Ionen in der Umgebung eines herausgegriffenen Zentralions für Lösungen niedermolekularer Elektrolyte näherungsweise berechnen.

Bei Polyionen ist das Bild eines punkt- oder kugelförmigen geladenen Teilchens nicht anwendbar. Durch die Verknüpfung von Ladungen auf einem gemeinsamen Strang werden die Verhältnisse komplizierter, da die Potentialfunktion von der Gestalt der Ketten beeinflusst wird. Diese hängt bei flexiblen Ketten wiederum von sehr vielen (äußeren) Faktoren wie Lösemittel, Temperatur, Konzentration des Polyelektrolyten und der Ionenstärke der Lösung ab. Das Problem bei derartigen Berechnungen ist also, daß das Ergebnis und die Startbedingungen der Berechnung wechselseitig von einander abhängen.

Berechnungen für Polyelektrolyte aus der *Poisson-Boltzmann*-Gleichung sind daher nur für relativ einfache Konformationen wie gestreckte Stäbchen möglich.

In gestreckter Form liegen die Polyelektrolyte in der Regel aber nur in sehr verdünnten, salzfreien Lösungen vor. Die bei Polyelektrolyten konzentrationsunabhängige lineare Ladungsdichte führt in salzfreien Lösungen mit zunehmender Verdünnung zu sehr hohen Potentialen in der Umgebung des Polyions. Die Energie der elektrostatischen Wechselwirkungen kann gegenüber der Energie durch thermische Molekularbewegung nicht mehr vernachlässigt werden. Die *Debye-Hückel*-Näherung ($ze_0\phi \ll kT$) hat bei Polyelektrolyten nur noch eingeschränkt Gültigkeit.

Trotzdem basieren die meisten Polyelektrolyttheorien auf *Debye-Hückel*-Näherungen. Bekannte Beispiele wie das Kugelmodell, das Stäbchenmodell oder das Wurmkettenmodell sind somit nur mehr oder weniger stark idealisierte Betrachtungsweisen des durch die Flexibilität der Kette geprägten Polyelektrolytverhaltens.

2.1.3 Kugelmodelle

Die ersten Modelle zur Beschreibung eines Polyelektrolyten in einer Salzlösung basierten auf der Annahme, daß das Polyion in dieser Lösung eine Kugelgestalt besitzt. Begründet wird diese Annahme mit der verhältnismäßig kleinen *Debye*-Länge $1/\kappa$ bei entsprechend großen Ionenstärken der Lösung. Demzufolge ist die Abstoßung zwischen den ionischen Gruppen des Polyions gering und es liegt in geknäuelter Form vor. Beim Kugelmodell nimmt man an, daß das knäueiförmige Polyion durch eine semipermeable, elastische Kugelschale begrenzt wird, die durchlässig für das Lösemittel und die Ionen des niedermolekularen Salzes sowie für die Gegenionen des Polyelektrolyten sein soll^{8,9}. Die Ladungen des Polyions werden als gleichmäßig über das Kugelvolumen verteilt betrachtet.

Nach diesem Modell gibt es zwei Möglichkeiten, die Abhängigkeit der Kettenaufweitung von der Konzentration an niedermolekularem Salz in der Lösung zu beschreiben. Zum einen kann die Knäuelaufweitung analog zum makroskopischen Quellprozeß eines Gels betrachtet werden¹⁰, d. h. es wird ein Ausgleich des chemischen Potentials des Lösemittels zwischen dem ionenreichen Innenbereich der Kugel und dem elektrolytärmeren Außenbereich angestrebt, was zum Quellen der Kugel und somit zur Knäuelaufweitung führt. Zum anderen kann die Kettenaufweitung bei diesem Modell auch auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den Ladungen am Polyion zurück geführt werden, die von der *Debye*-Länge und somit von der Ionenstärke der Lösung abhängig ist (vgl. Kapitel 2.1.1).

Die anhand von Kugelmodellen gemachten Vorhersagen stimmen mit den Ergebnissen der entsprechenden Experimente (Knäuelaufweitung, Potentialbestimmungen durch Titration oder Elektrophorese) nur schlecht überein¹¹. Die experimentell ermittelten Potentiale liegen deutlich über denen, die über ein Kugelmodell vorhergesagt werden. Die Ursache für die schlechte Übereinstimmung dürfte in erster Linie das Ersetzen der lokalisierten Polyionladungen durch die kontinuierliche Ladungsdichte im Knäuel sein. Diese Näherung vernachlässigt die hohe Ladungsdichte am Polyion und damit die Auswirkungen des hier herrschenden Potentials.

2.1.4 Stäbchenmodelle

Das Modell eines starren, unendlich langen Stabs mit gleichmäßig verteilten Elementarladungen ist die einfachste Möglichkeit, den Kettencharakter eines Polyelektrolyten zu berücksichtigen^{12,13}. Dieses Modell erscheint sehr realistisch bei der Betrachtung kettensteifer Polymere wie z. B. einer DNA. Bei flexiblen Ketten ist die

Verwendung dieses Modells nur dann zu vertreten, wenn man davon ausgehen kann, daß der Krümmungsradius des Polyions groß gegenüber der wirksamen *Debye-Länge* $1/\kappa$ ist¹⁴ und das Polyion lokal als zylinderförmig betrachtet werden kann (vgl. Abbildung 2). Diese Voraussetzung scheint in salzfreier Lösung trotz großer *Debye-Länge* gerechtfertigt zu sein, da hier das Knäuel stark aufgeweitet vorliegt und somit der Krümmungsradius R_C sehr groß wird. Bei großen Ionenstärken (Zusatz an niedermolekularem Salz) nimmt sowohl der Krümmungsradius wie auch die *Debye-Länge* deutlich ab. Somit ist die Voraussetzung $R_C \gg 1/\kappa$ auch hier gegeben.

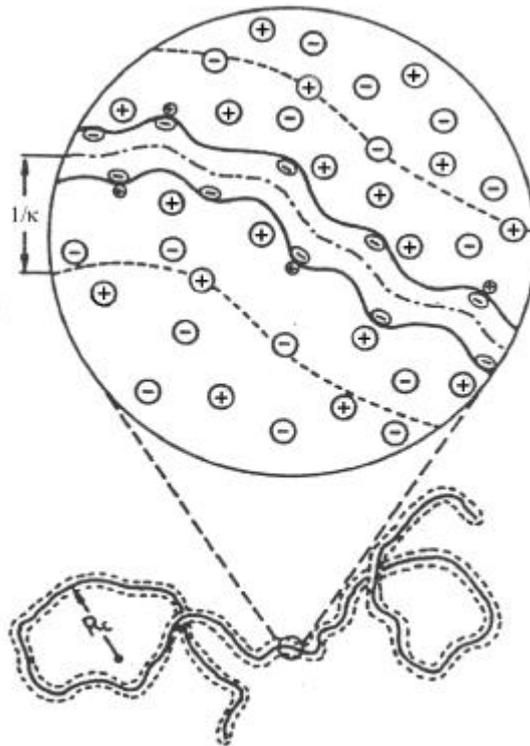


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Polyions in einer Salzlösung nach *Strauss*¹⁴. $1/\kappa$ steht für die *Debye-Länge*, R_C für den Krümmungsradius des Polyions.

Katchalsky^{15,16} geht bei seinem Zellmodell davon aus, daß bei Polyelektrolyten in salzfreier Lösung aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen sowohl eine Knäuelaufweitung als auch eine gegenseitige Orientierung der Polyionen erfolgt. Als energetisch günstigste Orientierung hat sich die parallele Anordnung der Stäbchen erwiesen¹⁷. Man kann folglich die Polyelektrolytlösung lokal in Zellen aus parallel angeordneten Zylindern mit dem Radius R und der Höhe h (h = durchschnittliche Länge des teilweise gestreckten Polyions) unterteilen. Jeder Polyionenstrang vom Radius a wird somit von einem Potentialfeld mit zylindrischer Geometrie umgeben, das im Abstand R ein

Minimum mit dem Wert 0 erreicht (vgl. Abbildung 3). Innerhalb eines solchen Zylinders befindet sich die der Elektroneutralitätsbedingung entsprechende Zahl an Gegenionen.

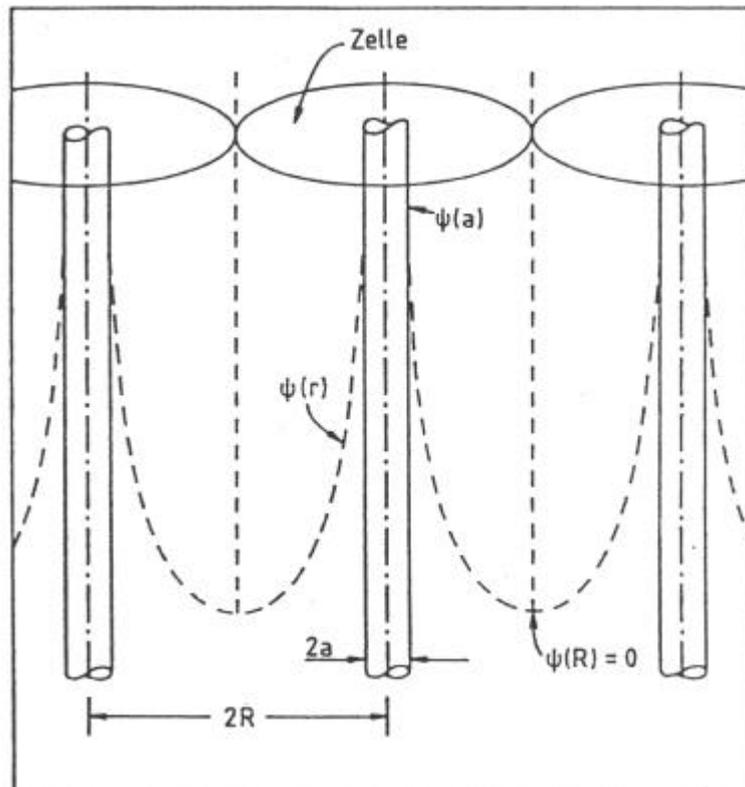


Abbildung 3: Zellmodell nach Katchalsky.

Das Zellmodell liefert bereits eine deutlich differenziertere Beschreibung des Potentials in der Umgebung des Polyions als das Kugelmodell und ist im Vergleich mit letzterem

unabhängig von der globalen Kettenkonformation. In Abbildung 4 ist $e_0\psi/(kT)$ als Funktion des reduzierten Abstands r/a vom Polyion für verschiedene Salz- und Polyelektrolytkonzentrationen dargestellt (r = Abstand vom Zentrum des Polyions und a = Radius des Polyions).

In der Nähe des Polyions wird die elektrostatische Wechselwirkungsenergie für alle Polymer- und Salzkonzentrationen deutlich größer als die thermische Energie, was bei Polyelektrolyten zum charakteristischen Phänomen der Gegenionenkondensation führt.

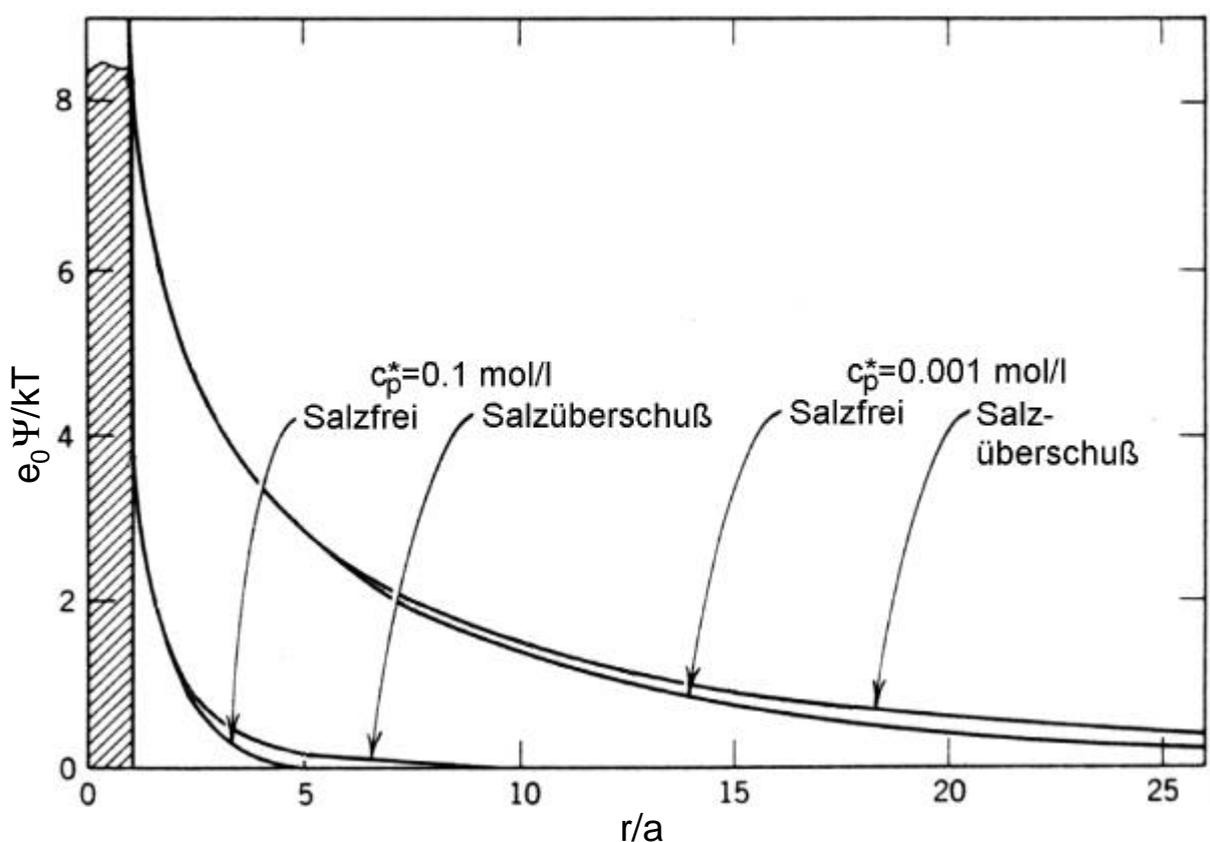


Abbildung 4: Abhängigkeit des Quotienten aus elektrostatischer und thermischer Energie von r/a (r = Abstand vom Zentrum des Polyions und a = Radius des Polyions), berechnet für verschiedene Polymerkonzentrationen c_p^* in salzfreier Lösung bzw. bei einem Überschuss an niedermolekularem Salz (nach Katchalsky et al.¹⁶).

2.1.5 Gegenionenkondensation

In wäßriger Lösung dissoziiert ein Polyelektrolyt in ein mehrfach geladenes Polyion und die äquivalente Zahl an niedermolekularen Gegenionen. Die translatorische Freiheit der Gegenionen wird durch Wechselwirkungen zwischen dem Polyion und den Gegenionen eingeschränkt, so daß man für letztere stark verringerte Aktivitätskoeffizienten findet^{18,19,20,21}. Wie in Abbildung 5 dargestellt kann ein Teil der Gegenionen sich praktisch frei in der Ionenwolke des Polyelektrolyten bewegen, während andere an das Polyion „kondensiert“ bzw. gebunden sind.

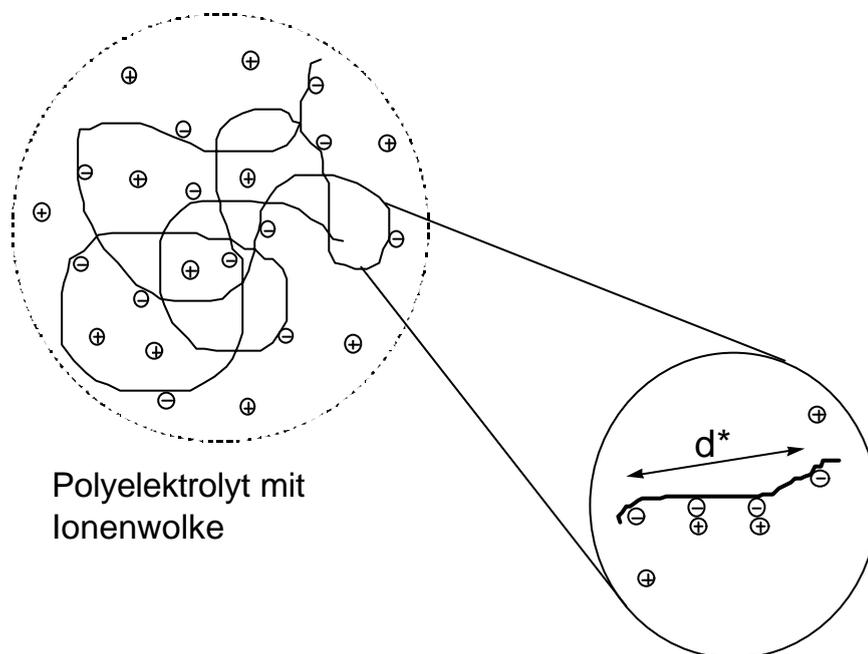


Abbildung 5: Gegenionenkondensation an einem Polyelektrolyten in Lösung. d^* ist der kritische Ladungsabstand (Mindestabstand zweier dissoziierter ionischer Gruppen auf der Kette nach Manning).

Anhand eines Modells, das Polyelektrolyte als unendlich lange Geraden mit Elementarladungen in gleichmäßigen Abständen betrachtet (Stäbchenmodell), berechnete Manning^{22,23,24} unter Verwendung eines Debye-Hückel-Potentials die Existenz eines kritischen Ladungsabstandes d^* . Wird dieser Abstand unterschritten, kondensieren so viele Gegenionen auf der Kette, daß der effektive Ladungsabstand den Wert d^* erreicht.

Für einwertige Gegenionen ist dieser kritische Ladungsabstand gleich der Bjerrumlänge l_b . Sie ist gegeben durch:

$$l_b = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (5)$$

- ϵ Dielektrizitätskonstante des Lösemittels
- ϵ_0 Dielektrizitätskonstante im Vakuum
- e_0 Elementarladung
- k Boltzmannkonstante
- T absolute Temperatur

Die Bjerrumlänge entspricht dem Abstand zweier Elementarladungen, bei dem die Energie der Coulombschen Wechselwirkung gleich der thermischen Energie ist. Für Wasser bei 25 °C z. B. beträgt sie 7.2 Å.

Der Ladungsparameter ξ ist der Quotient aus Bjerrumlänge und Ladungsabstand:

$$\xi = \frac{l_b}{d} \quad (6)$$

- ξ Ladungsparameter
- d Ladungsabstand auf der Kette

Er erreicht nach *Manning* maximal den Wert 1. Bei höheren Ladungsdichten ($d < l_b$) erfolgt Gegenionen Kondensation bis $\xi = 1$ ist.

2.1.6 Das Modell der wurmförmigen Kette (SFO-Theorie)

*Skolnick, Fixman*²⁵ und unabhängig davon *Odijk*^{26,27} nutzten zur Beschreibung von Polyelektrolytlösungen das Modell einer wurmförmigen Kette, bei der einzelne Segmente aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten Ladungen versteift

sind. Sie führten den Begriff der elektrostatischen Persistenzlänge $P_{el.}$ ein, um den durch diese Wechselwirkungen entstehenden Beitrag zu Persistenzlänge zu beschreiben.

Allgemein ist die Persistenzlänge P ein Maß dafür, nach welcher Länge innerhalb einer Kette die Richtungskorrelation bezüglich der ersten Einheit abgeklungen ist. Da bei Polyelektrolyten elektrostatische Wechselwirkungen der Verbiegung der Kette entgegenwirken, haben sie eine deutlich größere Persistenzlänge als analoge ungeladene Polymere. Die Persistenzlänge P der Polyelektrolyte besteht somit aus einem Anteil P_0 (der dem ungeladenen Referenzsystem entspricht) und dem aus der Abstoßung der Ladungen resultierenden elektrostatischen Anteil $P_{el.}$:

$$P = P_0 + P_{el.} \quad (7)$$

- P Persistenzlänge
- P_0 Intrinsische Persistenzlänge
- $P_{el.}$ Elektrostatische Persistenzlänge

Von beiden Gruppen (*Skolnick, Fixman* bzw. *Odijk*) wurde unter Verwendung der *Poisson-Boltzmann*-Gleichung (Gl. (3)) und der Annahme eines *Debye-Hückel*-Potentials die elektrostatische Persistenzlänge $P_{el.}$ berechnet:

$$P_{el.} = \frac{1}{12} l_b N^2 h(\kappa L) \quad (8)$$

mit

$$h(\kappa L) = 2(\kappa L)^{-2} - 8(\kappa L)^{-3} + [(\kappa L)^{-1} + 5(\kappa L)^{-2} + (\kappa L)^{-3}] \exp(-\kappa L) \quad (9)$$

- $P_{el.}$ elektrostatische Persistenzlänge
- l_b Bjerrumlänge
- N Anzahl der Ladungen am Polyion
- L Konturlänge
- κ Abschirmkonstante (inverse *Debye*-Länge)

Für große Werte von κL können die Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden. Man erhält in Abhängigkeit vom Ladungsparameter:

$$P_{\text{el.}} = \frac{l_b}{4\kappa^2 d^2} \quad \text{für } \xi \leq 1 \text{ (keine Gegenionenkonk.)}$$

$$P_{\text{el.}} = \frac{1}{4\kappa^2 l_b} \quad \text{für } \xi > 1 \text{ (Gegenionen Kondensation)}$$
(10)

d Ladungsabstand
 ξ Ladungsparameter

In salzfreien Polyelektrolytlösungen läßt sich die Ionenstärke über die Polyelektrolytkonzentration ausdrücken. Für den Fall einwertiger Gegenionen gilt für $\xi > 1$:

$$I = \frac{1}{2} \frac{c_p^*}{\xi}$$
(11)

c_p^* Grundmolare Konzentration des Polyelektrolyten

Mit Gl. (11) folgt aus Gl. (1) für die Abschirmkonstante:

$$\kappa = \sqrt{4\pi N_L c_p^* d}$$
(12)

und man erhält für die elektrostatische Persistenzlänge:

$$P_{\text{el.}} = \frac{1}{16\pi N_L c_p^* l_b d}$$
(13)

Setzt man den Wert von $P_{el.}$ gleich der Konturlänge L ($P_{el.} = L$), so läßt sich aus Gl. (13) eine kritische Konzentration $c_{krit.}$ berechnen, bei der ein Übergang vom Knäuel zur gestreckten Konformation (Stäbchenform) stattfinden sollte:

$$c_{krit.} = \frac{1}{16\pi N_L d^2 \xi L} \quad (14)$$

Man erhält somit für Polyelektrolytlösungen mit niedrigen Ionenstärken eine Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Konturlänge, und damit auch von der Molmasse.

2.1.7 Der Slow-Mode

Bei Untersuchungen von Polyelektrolytlösungen mit der dynamischen Lichtstreuung^{28,29} beobachtet man eine ungewöhnliche Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Verhältnis c_p^*/c_s (c_p^* = Konzentration des Polyelektrolyten in monomol/l, c_s = molare Salzkonzentration). Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden

1) $c_p^*/c_s < 0.1$:

In diesem Bereich bleibt der Diffusionskoeffizient konstant.

2) $0.1 < c_p^*/c_s < 10$:

Der Diffusionskoeffizient steigt mit zunehmendem Verhältnis c_p^*/c_s stark an. Ab $c_p^*/c_s > 1$ läßt sich zusätzlich ein zweiter, langsamerer Diffusionsprozeß nachweisen. Dessen Diffusionskoeffizient fällt mit wachsendem Polyelektrolytgehalt.

3) $10 < c_p^*/c_s$:

In diesem Bereich besitzt der Diffusionskoeffizient des schnellen Prozesses wieder einen konstanten Wert. Der des langsamen Prozesses fällt weiter ab.

Die Abhängigkeit des schnellen Diffusionsprozesses von c_p^*/c_s läßt sich über die coupled-mode-Theorie erklären. Die Bewegung der langsamen Polyionen und die der schnellen niedermolekularen Gegenionen sind über elektrostatische Wechselwirkungen miteinander gekoppelt. Im Bereich 1 sind diese Wechselwirkungen durch den großen Salzüberschuß so stark abgeschirmt, daß sich die Ionen praktisch unabhängig voneinander bewegen. Im Bereich 2 nimmt die Abschirmung ab, d.h. die elektrostatischen Wechselwirkungen zu, und

die Bewegung der Polyionen wird durch die der Gegenionen beschleunigt. Im Bereich 3 erreicht der Diffusionskoeffizient auf Grund vollständiger Kopplung einen Maximalwert. Die Ursache für das Auftreten des zweiten, langsameren Diffusionsprozesses ist bislang ungeklärt.

2.1.8 Der Donnan-Effekt

Der Donnan-Effekt lässt sich anhand eines Osmose-Experiments beschreiben, bei dem zwei Lösungen über eine semipermeable Membran ins Gleichgewicht gebracht werden. Zu Beginn des Experiments sollen beide Lösungen dieselbe Menge NaCl und unterschiedliche Mengen eines anionischen Polyelektrolyten mit Na^+ als Gegenion enthalten: In Lösung II soll eine größere Polyelektrolytkonzentration vorliegen als in Lösung I (Abbildung 6 links). Die semipermeable Membran ist undurchlässig für das Polyanion P^{z-} , aber durchlässig für alle anderen Ionen. Wie in Abbildung 6 dargestellt wandert mit der Zeit ein Teil der Na^+ und der Cl^- - Ionen aus der polyelektrolytreichen Lösung II in die polyelektrolytarme Lösung I. Die Theorie zur Beschreibung solcher Gleichgewichte stammt ursprünglich von *Donnan*³⁰, weshalb sie auch als *Donnan-Gleichgewichte* bezeichnet werden.

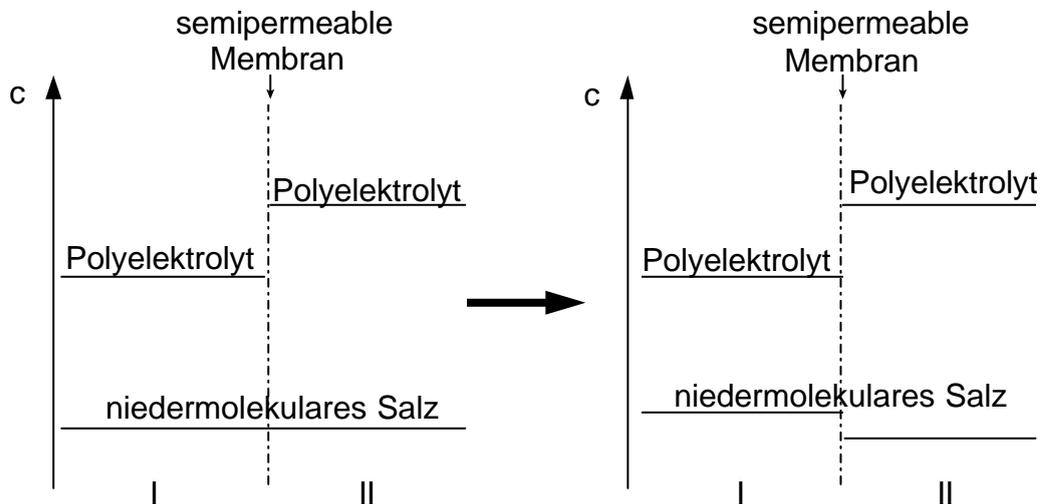


Abbildung 6: Der Donnan-Effekt am Beispiel eines Membranexperiments. Links die Konzentrationsverhältnisse zu Beginn des Experiments, rechts die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht.

Die Ursache für das Wandern der Ionen ist der Ausgleich des chemischen Potentials des NaCl zwischen beiden Seiten. Es findet ein Austausch von Ionen statt, bis die Gleichgewichtsbedingung $\mu_{\text{NaCl}}(\text{I}) = \mu_{\text{NaCl}}(\text{II})$ erfüllt ist. Es gilt:

$$\mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})_{\text{I}} = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})_{\text{II}} \quad (15)$$

- μ^0 Chemisches Standardpotential
 a Aktivität der entsprechenden Ionensorte

Setzt man in grober Näherung die Aktivitätskoeffizienten = 1, so ist das gleichbedeutend mit:

$$\{c(\text{Na}^+)c(\text{Cl}^-)\}_{\text{I}} = \{c(\text{Na}^+)c(\text{Cl}^-)\}_{\text{II}} \quad (16)$$

- c Konzentration in Mol/l

Die Natrium-Ionen stammen sowohl vom Kochsalz als auch vom Polyelektrolyten, wodurch eine Kopplung der Aktivitäten beider Komponenten stattfindet. In Verbindung mit den Elektroneutralitätsbedingungen

$$c(\text{Na}^+)_{\text{I}} = c(\text{Cl}^-)_{\text{I}} + zc(\text{P}^{z-})_{\text{I}} \quad \text{und} \quad c(\text{Na}^+)_{\text{II}} = c(\text{Cl}^-)_{\text{II}} + zc(\text{P}^{z-})_{\text{II}} \quad (17)$$

- z Zahl der dissoziierten ionischen Gruppen am Polyelektrolyten

lassen sich die Konzentrationsunterschiede der Ionen auf beiden Seiten der Membran berechnen.

Das entstehende Konzentrationsgefälle des Kochsalzes ist abhängig von der effektiven Ladung des Polyions, d. h. von der Zahl (z) der dissoziierten, thermodynamisch aktiven Gegenionen des Polyelektrolyten.

2.1.9 Der osmotische Koeffizient

Der osmotische Druck einer inkompressiblen, verdünnten Lösung einer Substanz hängt nur von der Teilchenkonzentration und nicht von der Molekülart ab. Es gilt:

$$\Pi = \frac{nRT}{V} \quad (18)$$

- Π Osmotischer Druck
- n Zahl der Teilchen in Lösung
- V Volumen der Lösung

Für ungeladene Moleküle entspricht n/V der molaren Konzentration. Bei Elektrolyten muß beachtet werden, in wie viele Teilchen ein Molekül dissoziiert. Für einen Polyelektrolyten, der im Idealfall in $(z_{\text{nominell}} + 1)$ Ionen dissoziiert, gilt:

$$\Pi_{\text{ideal}} = \frac{(z_{\text{nominell}} + 1)RT}{V} \quad (19)$$

- z_{nominell} Zahl der Gegenionen bei vollständiger Dissoziation

Aufgrund interionischer Wechselwirkungen kommt es bei Polyelektrolyten jedoch zur sogenannten Gegenionencondensation, d.h. die Anzahl der thermodynamisch aktiven Gegenionen z ist deutlich kleiner als z_{nominell} . Der resultierende osmotische Druck Π_{real} ist deshalb immer kleiner als der theoretische Π_{ideal} . Es läßt sich ein osmotischer Koeffizient ϕ definieren, der näherungsweise durch z/z_{nominell} ausgedrückt werden kann:

$$\phi = \frac{\Pi_{\text{real}}}{\Pi_{\text{ideal}}} = \frac{(z + 1)}{(z_{\text{nominell}} + 1)} \approx \frac{z}{z_{\text{nominell}}} \quad (20)$$

- ϕ Osmotischer Koeffizient

2.1.10 Berechnung osmotischer Koeffizienten in salzfreier Lösung mit der Manning-Theorie und mit dem Zellmodell

Nach der *Manning*-Theorie^{22,23,24} existiert ein Grenzwert des osmotischen Koeffizienten für unendlich verdünnte Polyelektrolytlösungen. Für Lösungen, die kein niedermolekulares Salz enthalten, gilt für den osmotischen Koeffizienten ϕ :

$$\phi = \frac{1}{2\xi} \quad (21)$$

ξ Ladungsparameter

Dieses sogenannte *Manning*-Limit des osmotischen Koeffizienten ist molmassenunabhängig und wird nur für sehr geringe, experimentell nicht zugängliche Polyelektrolytkonzentrationen erreicht (unendliche Verdünnung).

Geht man vom *Zellmodell* (vgl. Kapitel 2.1.4) aus, so kann man den osmotischen Koeffizienten auch für endliche Polyelektrolytkonzentrationen berechnen^{31,32}. Zur Berechnung benötigt man den Ladungsparameter ξ , den Radius des Polyions a und den Zellradius R . Für den osmotischen Koeffizienten ϕ , berechnet mit dem Zellmodell, gilt:

$$\phi = \frac{1 - \beta^2}{2\xi} \quad (22)$$

ξ Ladungsparameter

β Integrationskonstante

Die Integrationskonstante β wird bestimmt durch die numerische Lösung der Gleichung:

$$\arctan\left(\frac{\xi - 1}{\beta}\right) + \arctan\left(\frac{1}{\beta}\right) - \beta \ln\left(\frac{a}{R}\right) = 0 \quad (23)$$

- a Radius des Polyions
- β Integrationskonstante
- ξ Ladungsparameter

Berechnet man die osmotischen Koeffizienten für ein Natriumpolystyrolsulfonat mit 96 % Sulfonierungsgrad (Ladungsparameter $\xi = 2.84$, Radius des Polyions = 6.9 \AA , Ladungsabstand = 2.52 \AA) in Wasser bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ nach dem Zellmodell (Gl. (22)), so erhält man die in Abbildung 7 gezeigten Werte für verschiedene Polyelektrolytkonzentrationen. Das entsprechende *Manning-Limit* für das Natriumpolystyrolsulfonat (Gl.(21)) ist aus Gründen der Übersichtlichkeit über den gesamten Konzentrationsbereich eingezeichnet, gilt jedoch nur für unendlich verdünnte Lösungen. Man sieht, daß sich die nach dem Zellmodell berechneten osmotischen Koeffizienten für kleine Natriumpolystyrolsulfonatkonzentrationen dem *Manning-Limit* nähern.

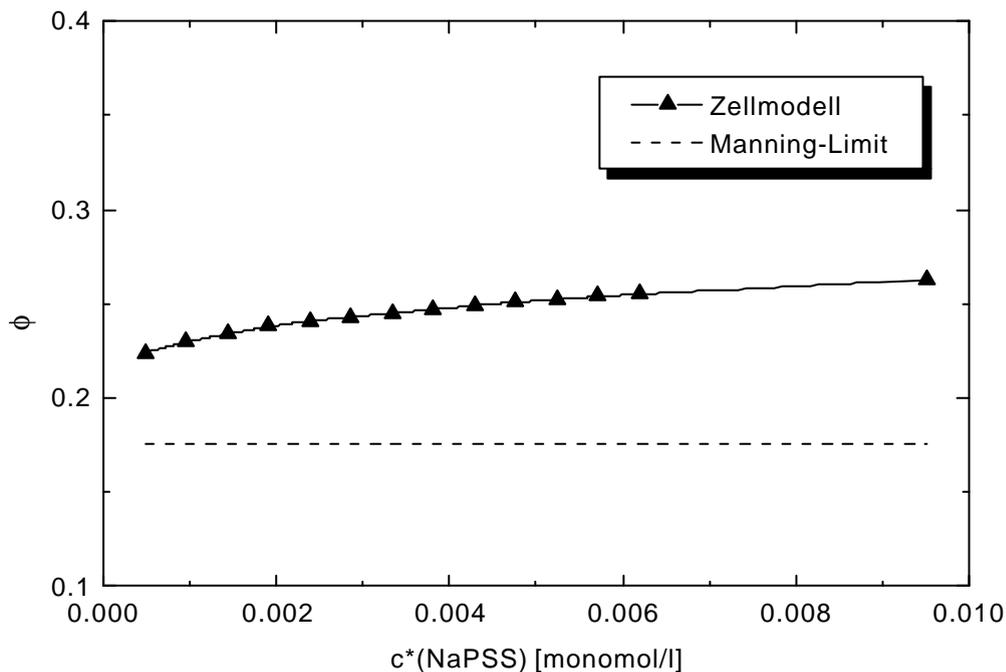


Abbildung 7: (-▲-) osmotischer Koeffizient von Natriumpolystyrolsulfonat in salzfreier Lösung (Wasser, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) bei verschiedenen Konzentrationen, berechnet über das Zellmodell. (---) *Manning-Limit* für unendliche verdünnte Lösungen.

2.2 Analytische Ultrazentrifugation

Die analytische Ultrazentrifuge (AUZ) ist mit einer Optik ausgestattet, die es ermöglicht, die Konzentrationsverteilung innerhalb einer Lösung in der Zentrifugenzelle zu detektieren. Es werden verschiedene optische Systeme zur Detektion verwendet: Absorptionsoptik, Interferenzoptik und Schlierenoptik. Mit den ersten beiden erhält man Konzentrationsprofile, letztere liefert Konzentrationsgradienten.

Durch die Auswertung der Konzentrationsprofile bzw. Gradienten ist es möglich, Eigenschaften von Makromolekülen (Molmassen, Molmassenverteilungen, Sedimentationskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten sowie Teilchengrößenverteilungen in Suspensionen) zu bestimmen.

Abbildung 8 zeigt den schematischen Aufbau einer Ultrazentrifuge mit einer UV/VIS-Absorptionsoptik:

Die Lichtquelle besteht aus einer Xenonblitzlampe mit einem Spektrum von 190 bis 800 nm und einer Blende. Als Monochromator wird ein optisches Gitter verwendet. Die Wellenlänge kann im Bereich des Lampenspektrums variiert werden. Um Intensitätsschwankungen der Xenonlampe zu berücksichtigen, wird die Ausgangsintensität des monochromatischen Lichts vor dem Durchgang durch die Zelle (mit Probe- und Referenzlösung) über einen Reflektor und einen Detektor ermittelt. Unterhalb der Rotors befindet sich ein optisches System bestehend aus Linse, Schlitz und Photomultiplier, das die Lichtintensität nach dem Durchgang durch die Probe bzw. Referenz mißt.

Aus den gemessenen Intensitäten wird die Absorption berechnet. Linse und Schlitz sind in radialer Richtung beweglich. Dadurch ist es möglich, die Absorption bei unterschiedlichen Radien zu messen und somit sogenannte Konzentrationsprofile (Konzentration in Abhängigkeit vom Radius) zu ermitteln. Durch Variieren der Wellenlänge und Messungen bei konstantem Radius erhält man Absorptionsspektren (Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge).

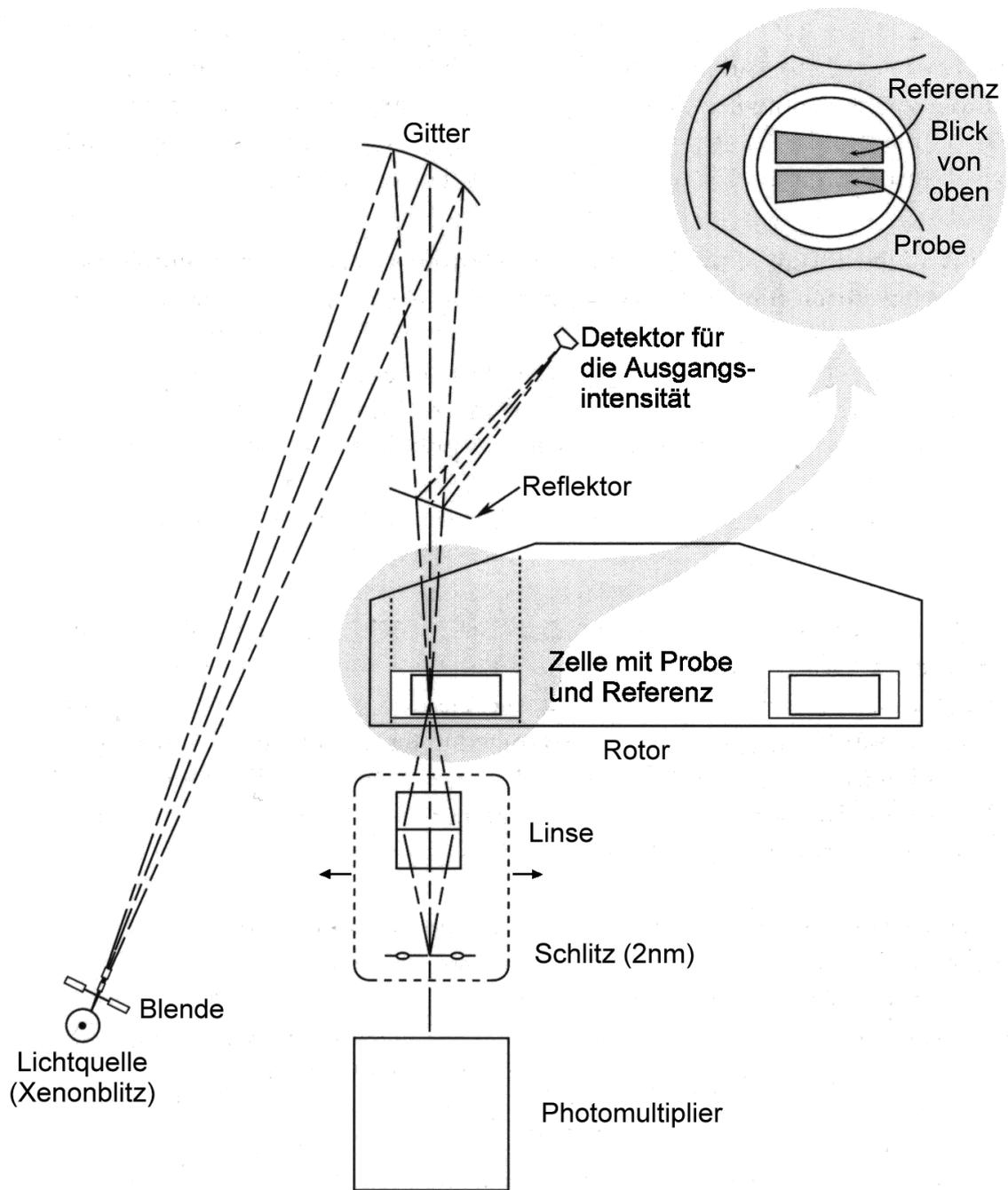


Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Ultrazentrifuge mit UV/VIS Absorptionsoptik.

2.2.1 Grundlagen der Zentrifugation

Kräfte auf ein Teilchen im Zentrifugalfeld

Vernachlässigt man die Diffusion, so wirken auf ein Teilchen (Molekül) in einem Zentrifugalfeld die in Abbildung 9 dargestellten Kräfte.

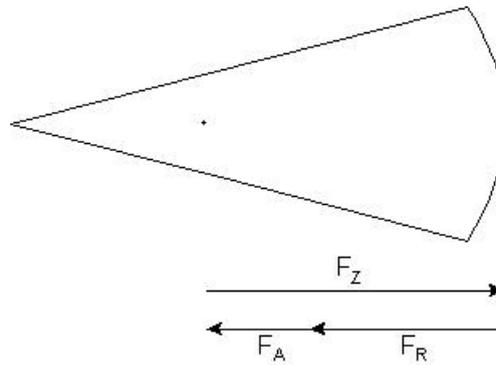


Abbildung 9: Kräfte auf ein Teilchen im Zentrifugalfeld.

Die Zentrifugalkraft

$$F_Z = m\omega^2 r \quad (24)$$

m Masse eines Moleküls

beschleunigt das Molekül in Richtung Zellenboden. Es beginnt zu sedimentieren. Entgegen dieser Sedimentationsbewegung wirken die Auftriebskraft F_A

$$F_A = m\omega^2 r \bar{v} \rho \quad (25)$$

\bar{v} Partielles spezifisches Volumen des gelösten Moleküls

ρ Dichte des Lösemittels

und die Reibungskraft F_R :

$$F_R = f \cdot u. \quad (26)$$

- f Reibungskoeffizient
u Geschwindigkeit des sedimentierenden Teilchens

Nach dem Anlegen des Zentrifugalfeldes stellt sich bezüglich der Kräfte auf das gelöste Teilchen ein stationärer Zustand ein, und es sedimentiert mit konstanter Geschwindigkeit in Richtung Zellenboden.

$$F_Z = F_R + F_A \quad (27)$$

Für die Sedimentationsgeschwindigkeit u eines gelösten Teilchens erhält man aus Gleichung (24) bis (27) (mit $M = N_L \cdot m = \text{Molmasse des Teilchens}$):

$$u = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)\omega^2 r}{N_L f} \quad (28)$$

- u Sedimentationsgeschwindigkeit

Der Sedimentationskoeffizient s ist nach *Svedberg* definiert als:

$$s \equiv \frac{u}{\omega^2 r} = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{N_L f}. \quad (29)$$

- s Sedimentationskoeffizient

Existieren innerhalb einer Lösung Konzentrationsunterschiede, so tritt neben den beschriebenen Kräften (Zentrifugalkraft, Auftriebskraft und Reibungskraft) eine thermodynamische Kraft F_{diff} auf. Sie ist gleich dem Gradienten des chemischen Potentials:

$$F_{\text{diff.}} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_{p,T} \quad (30)$$

- $F_{\text{diff.}}$ Thermodynamische Kraft
 μ Chemisches Potential
 r Radius

Diese Kraft wirkt auf die gelösten Teilchen in Richtung kleinerer Konzentration. Da bei der Zentrifugation von Lösungen die gelöste Substanz im allgemeinen sedimentiert (d. h. sie bewegt sich in Richtung größerer Radien), wirkt die thermodynamische Kraft $F_{\text{diff.}}$ der Zentrifugalkraft entgegen und führt zu einer Diffusionsverbreiterung der sedimentierenden Grenzschicht.

Die Lamm'sche Differentialgleichung

Die Grundlage zur allgemeinen Beschreibung der Sedimentation einer gelösten Substanz im Zentrifugalfeld einer Ultrazentrifuge ist die von *Lamm*^{33,34} im Jahre 1929 aus kinetischen Betrachtungen abgeleitete Differentialgleichung. Für eine Lösung eines nicht ionischen Makromoleküls in einem inkompressiblen Lösemittel gilt:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_r = D \left[\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right)_t + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_t \right] - s \omega^2 \left[r \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_t + 2c \right] \quad (31)$$

- c Konzentration der gelösten Substanz
 t Zeit
 r Radius, Abstand von der Rotationsachse
 D Diffusionskoeffizient
 s Sedimentationskoeffizient
 ω Winkelgeschwindigkeit

Die Lösung dieser Gleichung mit den Randbedingungen für ein Experiment gibt die Konzentrationsverteilung in der Zelle wieder. Die *Lamm*-Gleichung wurde von *Fujita*^{35,36} später auf der Grundlage thermodynamischer Betrachtungen abgeleitet.

Für Sedimentationsexperimente stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung, die sich in erster Linie in der Stärke des angelegten Zentrifugalfeldes unterscheiden:

- Die Methode der Sedimentationsgeschwindigkeit (starkes Zentrifugalfeld).
- Die Methode des Sedimentationsgleichgewichts (schwaches Zentrifugalfeld)

Für Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimente gilt die Randbedingung, daß in ausreichender Entfernung von der Sedimentationsfront, der sogenannten Plateau-Region $c/r = 0$ ist. Bei Sedimentationsgleichgewichtsexperimenten gilt in der gesamten Lösung $c/\partial t = 0$. Diese beiden Methoden werden im folgenden näher erläutert und die Anwendung auf Polyelektrolyte beschrieben.

2.2.2 Die Sedimentationsgeschwindigkeit

Bei Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimenten wird die zu untersuchende Lösung bei entsprechend großen Drehzahlen zentrifugiert, so daß die Diffusion gegenüber der Sedimentation vernachlässigbar wird. Um Reibungseffekte an der Zellenwand zu minimieren, werden sektorförmige Zellen verwendet.

Die ursprünglich gleichmäßig in der Lösung verteilte Substanz sedimentiert relativ schnell. Mit der UV/VIS-Absorptionsoptik läßt sich beobachten, wie die Sedimentationsfront vom Meniskus in Richtung Zellenboden wandert (Abbildung 10). Zwischen Sedimentationsfront und Zellenboden sieht man die Plateau-Region. In diesem Bereich nimmt die Konzentration durch die Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit mit r und durch die von der Sektorform der Zellen bedingte radiale Verdünnung ab.

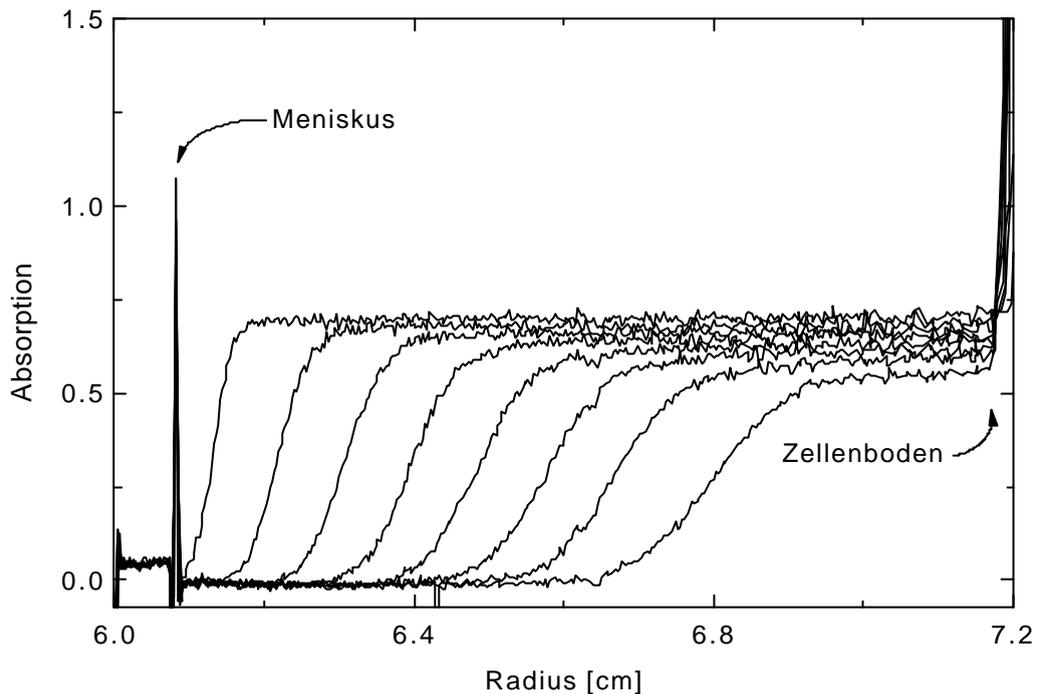


Abbildung 10: Bewegung der Sedimentationsfront bei einem Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment in Richtung Zellenboden. Auf Grund radialer Verdünnung nimmt die Konzentration in der Plateau-Region ab.

Die radiale Verdünnung

Die für Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimente eingesetzten sektorförmigen Zellen haben zur Folge, daß die Konzentration $c_{\text{plat.}}$ in der Plateau-Region im Laufe eines Experiments abnimmt. Sie ist mit der Ausgangskonzentration c_0 verknüpft über die Beziehung:

$$c_{\text{plat.}} = c_0 \left(\frac{r_m}{r_{\text{front}}} \right)^2 \quad (32)$$

- $c_{\text{plat.}}$ Konzentration in der Plateau-Region
- c_0 Ausgangskonzentration
- r_m Radiale Position des Meniskus
- r_{front} Radiale Position der Sedimentationsfront

Bestimmung von Sedimentationskoeffizienten

Unter der Voraussetzung, daß die Sedimentationsfront relativ scharf und symmetrisch ist, kann die Sedimentationsgeschwindigkeit der gelösten Substanz durch die der Sedimentationsfront angenähert werden. Für den Sedimentationskoeffizienten s gilt:

$$s \equiv \frac{u}{\omega^2 r} = \frac{dr_{\text{front}} / dt}{\omega^2 r} \quad (33)$$

r_{front} Radiale Position der Sedimentationsfront

Die Konzentrationsabhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten s entsprechend

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0} (1 + k_s c) \quad (34)$$

macht es erforderlich, s für verschiedene Konzentrationen zu ermitteln und auf $c \rightarrow 0$ zu extrapolieren.

Bestimmung von Molmassen

Zur Berechnung der Molmasse ist eine getrennte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nötig. Die Kombination von Gl.(29) mit der *Stokes-Einstein-Beziehung* für den Diffusionskoeffizienten $D = RT/N_L f$ (f = Reibungskoeffizient) ergibt die *Svedberg-Gleichung*:

$$M_{s,D} = \frac{RTs_0}{(1 - \bar{v}\rho)D_0} \quad (35)$$

D_0 Diffusionskoeffizient für $c \rightarrow 0$

Wegen der Methodenabhängigkeit von s_0 und D_0 bei polydispersen Systemen ist $M_{s,D}$ ebenfalls methodenabhängig, liegt aber in der Regel nahe beim Gewichtsmittel M_w .

Bestimmung von Verteilungen in polydispersen Lösungen

In polydispersen Lösungen beobachtet man auf Grund der Molmassenabhängigkeit der Sedimentationskoeffizienten eine Verbreiterung der Sedimentationsfront. Unter Berücksichtigung der radialen Verdünnung wird die Verteilung der Sedimentationskoeffizienten durch die Gleichung

$$g(s) = \frac{1}{c_0} \frac{dc}{dr} \left(\frac{r_{\text{Front}}}{r_m} \right)^2 \frac{dr}{ds} \quad (36)$$

$g(s)$ Verteilung der Sedimentationskoeffizienten
 c_0 Ausgangskonzentration

beschrieben. Für dr/ds gilt Unter Vernachlässigung des Einflusses des hydrostatischen Drucks:

$$\frac{dr}{ds} = r\omega^2 t. \quad (37)$$

Für druckabhängige Systeme erhält man³⁷:

$$\frac{dr}{ds} = r\omega^2 t \left\{ 1 - K_{\text{press.}} \left[\left(\frac{r_{\text{Front}}}{r_m} \right)^2 - 1 \right] \right\}. \quad (38)$$

$K_{\text{press.}}$ Parameter zu Beschreibung der Druckabhängigkeit

Für reale Systeme ist es notwendig, die aus Gleichung (36) erhaltene Verteilung $g(s)$ hinsichtlich auftretender Diffusionseffekte zu korrigieren. Diffusionseffekte beeinflussen die

Form der Sedimentationsfront mit $t^{1/2}$. Die Verbreiterung auf Grund der Polydispersität besitzt den Faktor t . Durch Extrapolation auf unendliche Zeit erhält man eine bezüglich der Diffusion korrigierte Verteilung.

Für die Molmassenabhängigkeit der Sedimentationskoeffizienten gilt analog zur *Mark-Houwink*-Beziehung:

$$s = K M^\alpha \quad (39)$$

K, α Konstanten

Bestimmt man K und α mit monodispersen Fraktionen, so läßt sich über diese Beziehung aus $g(s)$ die Molmassenverteilung berechnen.

2.2.3 Das Sedimentationsgleichgewicht

Wird eine Lösung bei niedriger Drehzahl zentrifugiert, so erreicht sie nach einiger Zeit einen Gleichgewichtszustand in dem - kinetisch betrachtet - Sedimentation und Diffusion ins Gleichgewicht kommen. In diesem sogenannten Sedimentationsgleichgewicht bleibt die Konzentrationsverteilung in der Zentrifugenzelle zeitlich konstant ($dc/dt = 0$). Abbildung 11 zeigt ein Beispiel für ein solches Sedimentationsgleichgewicht.

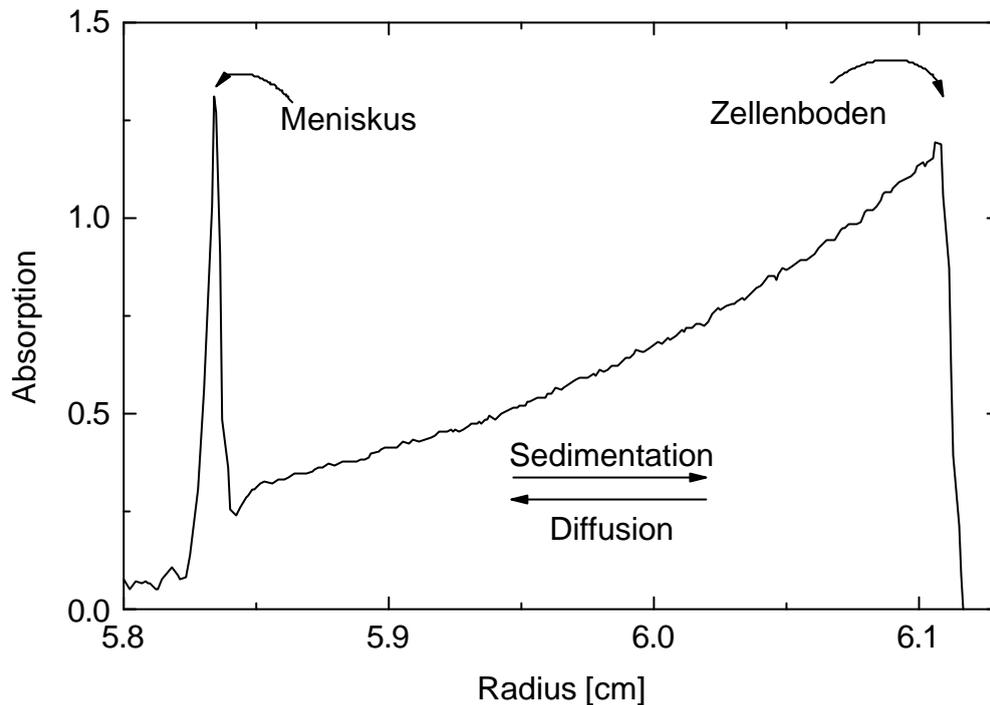


Abbildung 11: Lösung eines Makromoleküls im Sedimentationsgleichgewicht am Beispiel eines Polystyrolsulfonats ($M_w = 81000 \text{ g/mol}$) bei 7500 U/min in 0.5 n NaCl.

Theoretisch stellt sich der Gleichgewichtszustand erst nach unendlich langer Zeit ein. Es gibt jedoch einen Zustand, der experimentell nicht mehr vom tatsächlichen Gleichgewichtszustand zu unterscheiden ist. Dieser Zustand wird bereits nach einer endlichen Zeit erreicht, die proportional zur Füllhöhe der Zellen (Füllhöhe = $r_{\text{Zellenboden}} - r_m$) und umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten ist^{38,39}.

Die Pionierarbeit für die thermodynamische Betrachtung des Sedimentationsgleichgewichts lieferten *Faxén*⁴⁰, *Archibald*^{41,42,43} und *Goldberg*⁴⁴ in den Jahren 1929 bis 1953. Die abgeleiteten Formeln basieren auf der Grundlage, daß im Gleichgewicht die Summe der chemischen Potentiale und der Potentiale durch äußere Kräfte für jede Komponente über die gesamte Lösung hinweg konstant ist.

Binäre Systeme

a. Nichtelektrolyte

Für die Lösung einer nichtionischen Substanz (Komponente 1) in einem neutralen Lösemittel (Komponente 0) gilt im Sedimentationsgleichgewicht bei konstanter Temperatur^{44,45,46}:

$$\frac{dT}{dr} = 0 \quad (40)$$

$$\frac{dP}{dr} = \rho\omega^2 r \quad (41)$$

$$\frac{d\mu_0}{dr} = M_0\omega^2 r \quad (42)$$

$$\frac{d\mu_1}{dr} = M_1\omega^2 r \quad (43)$$

Die chemischen Potentiale der Komponenten hängen im allgemeinen von der Temperatur, dem Druck und der Konzentration der Komponente ab. Bei konstanter Temperatur gilt für das chemische Potential der gelösten Substanz (Komponente 1) in einer inkompressiblen Lösung:

$$\frac{d\mu_1}{dr} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P} \right)_{c_1} \frac{dP}{dr} + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_1} \right)_P \frac{dc_1}{dr} \quad (44)$$

Allgemein gilt:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P} \right)_{c_1} = \bar{V}_1 = M_1\bar{v}_1 \quad (45)$$

\bar{V} Partielles molares Volumen

\bar{v} Partielles spezifisches Volumen

Durch die Kombination der Gleichungen (41) bis (45) erhält man:

$$M_1(1 - \bar{v}_1 \rho) \omega^2 r = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_P \frac{dc_1}{dr} \quad (46)$$

Diese Gleichung stellt die Grundlage für die mathematische Behandlung von Sedimentationsgleichgewichten binärer Systeme dar.

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration einer nichtionischen Substanz i in Lösung und dem chemischen Potential μ_i ist gegeben durch:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (47)$$

- a Aktivität
- μ^0 Chemisches Standardpotential
- i Index der Komponenten (0, 1, 2, ...)

Mit der Definition des Aktivitätskoeffizienten

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (48)$$

- γ Aktivitätskoeffizient

wird aus Gleichung (46):

$$M_1(1 - \bar{v}_1 \rho) \omega^2 r = \frac{RT}{c_1} \left[1 + c_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial c_1} \right)_{T,P} \right] \frac{dc_1}{dr} \quad (49a)$$

Im Falle einer idealen Lösung ($\gamma_1 = 1$) vereinfacht sich Gl. (49a) zu:

$$M_1(1 - \bar{v}_1\rho)\omega^2 r = \frac{RT}{c_1} \frac{dc_1}{dr} \quad (49b)$$

Über Gleichung (49a) bzw. (49b) läßt sich mit den Daten aus Sedimentationsgleichgewichtsexperimenten das Molekulargewicht einer gelösten Substanz berechnen.

b. Elektrolyte

Da die Polyionen und die Gegenionen eines Polyelektrolyten unterschiedliche Sedimentationskoeffizienten besitzen, baut sich während des Sedimentationsvorgangs ein elektrisches Feld analog zu einem extern angelegten auf. Dieses Feld muß bei der formellen Betrachtung von Sedimentation und Diffusion gleichermaßen berücksichtigt werden. Als Folge erfahren die Gegenionen eine zusätzliche (Coulomb-) Kraft in Richtung Zentrifugalkraft und sedimentieren deutlich schneller. Die Polyionen erfahren eine Kraft entgegen der Zentrifugalkraft, was die Sedimentation im Vergleich mit den entsprechenden ungeladenen Makromolekülen stark verlangsamt (primärer Ladungseffekt). Betrachtet man die Diffusion, so findet man die umgekehrte Situation. Die kleinen Gegenionen mit ihrem großen Diffusionskoeffizienten beschleunigen die Diffusion der Polyionen, während letztere wiederum die Diffusion der Gegenionen verlangsamen. Da die Elektroneutralität gewahrt bleiben muß, wandern die Gegenionen und das Polyion gleich schnell. *Svedberg* und *Pedersen*⁴⁶ haben gezeigt, daß bei der Molmassenbestimmung eines in $(z+1)$ Ionen dissoziierenden Polyelektrolyten nach Gl. (49b) eine um den Faktor $1/(z+1)$ zu geringe Molmasse ermittelt wird. Unter Berücksichtigung der auftretenden Coulombfelder und -kräfte haben sie berechnet, daß für das Sedimentationsgleichgewicht salzfreier Polyelektrolytlösungen gilt:

$$\frac{M_1(1 - \bar{v}_1\rho)\omega^2 r}{z + 1} = \frac{RT}{c_1} \frac{dc_1}{dr} \quad (50)$$

z Zahl der Gegenionen pro Makromolekül

Für die Molmassenbestimmung nach Gl. (50) ist die genaue Kenntnis der Anzahl (z) der freien (thermodynamisch aktiven) Gegenionen pro Polyion nötig, die aufgrund des Auftretens von Gegenionen Kondensation in der Regel unbekannt ist. Deshalb wird in der Praxis bei der Molmassenbestimmung ein Überschuß eines niedermolekularen Salzes zugesetzt. Durch ihn werden die oben beschriebenen Ladungseffekte unterdrückt, der Polyelektrolyt verhält sich wie ein ungeladenes Makromolekül und die Molmassenbestimmung kann nach Gl. (49b) erfolgen.

Ist die Molmasse des Polyelektrolyten bekannt, so kann in salzfreier Lösung theoretisch die Anzahl freier (thermodynamisch aktiver) Gegenionen z über Gl. (50) aus dem Sedimentationsgleichgewicht bestimmt und nach Gl. (20) der osmotische Koeffizient berechnet werden.

Ternäre Systeme

a. Nichtelektrolyte

Betrachtet wird eine inkompressible Lösung aus einem niedermolekularen Lösemittel (Komponente 0), einem Makromolekül (Komponente 1) und einer weiteren niedermolekularen Komponente 2 (z. B. ein weiteres Lösemittel).

Das chemische Potential der einzelnen Komponenten ist in diesem Fall vom Druck und von den Konzentrationen der beiden anderen Komponenten abhängig. Zur Beschreibung des Zustandes im Sedimentationsgleichgewicht sind jetzt an Stelle von Gl. (46) (Binäre Systeme) 2 Gleichungen notwendig.

$$M_1(1 - \bar{v}_1\rho)\omega^2r = \frac{d\mu_1}{dr} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_1}\right)_{c_2,P} \frac{dc_1}{dr} + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_2}\right)_{c_1,P} \frac{dc_2}{dr} \quad (51)$$

$$M_2(1 - \bar{v}_2\rho)\omega^2r = \frac{d\mu_2}{dr} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial c_1}\right)_{c_2,P} \frac{dc_1}{dr} + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial c_2}\right)_{c_1,P} \frac{dc_2}{dr} \quad (52)$$

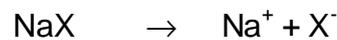
b. Elektrolyte

Es soll eine wäßrige Lösung betrachtet werden, in der sich ein Polyelektrolyt $\text{Na}_{(y+z)}\text{P}$ (Komponente 1) und ein niedermolekulares Salz NaX (Komponente 2) befindet. Die Summe aller Na-Ionen am Polyelektrolyten wird durch $(y+z)$ ausgedrückt, um das Auftreten von Gegenionen Kondensation am Polyelektrolyten berücksichtigen zu können. Die Zahl der kondensierten Ionen sei y , die Zahl der thermodynamisch aktiven, 'freien' Ionen soll z sein. Für das niedermolekulare Salz wird vollständige Dissoziation vorausgesetzt. In der Lösung finden somit zwei Dissoziationsprozesse statt:

1) Der Polyelektrolyt dissoziiert unter Berücksichtigung der Gegenionen Kondensation nur teilweise:



2) Das niedermolekulare Salz dissoziiert vollständig:



Aus den Gleichungen (51) und (52) erhält man mit (47):

$$M_1(1 - \bar{v}_1\rho)\omega^2r = \frac{d\mu_1}{dr} = RT \frac{d \ln a_1}{dr} \quad (53)$$

$$M_2(1 - \bar{v}_2\rho)\omega^2r = \frac{d\mu_2}{dr} = RT \frac{d \ln a_2}{dr} \quad (54)$$

Die Aktivitäten der beiden Elektrolyte können über die Ionenkonzentrationen in der Lösung ausgedrückt werden:

$$a_1 = (\gamma_{\pm 1})^{z+1} \cdot c_{\text{Na}_y\text{P}^{z-}} \cdot (c_{\text{Na}^+})^z \quad (55)$$

$$a_2 = (\gamma_{\pm 2})^2 \cdot c_{\text{X}^-} \cdot c_{\text{Na}^+} \quad (56)$$

γ_{\pm} Aktivitätskoeffizient

Die Aktivitäten des Polyelektrolyten und des niedermolekularen Salzes sind nach Gleichung (55) und (56) über die Na-Ionenkonzentration miteinander gekoppelt. Wird die Konzentration einer der beiden Komponenten verändert, so ändert sich die Na-Ionenkonzentration und beeinflusst auch die Aktivität der anderen Komponente.

Im Folgenden werden alle Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm} = 1$ gesetzt. Das hat zur Folge, daß die gesamte Nichtidealität des Polyelektrolyten (Gegenionencondensation) in z zum Ausdruck kommt. Es sei:

$$\gamma_{\pm} = 1 \quad (57)$$

$$c_{\text{Na}_y\text{P}^{z-}} = c_1 \quad (58)$$

$$c_{\text{X}^-} = c_2 \quad (59)$$

Aus Gründen der Elektroneutralität gilt

$$c_{\text{Na}^+} = z \cdot c_1 + c_2 \quad (60)$$

Aus den Gleichungen (53) bis (60) folgt:

$$\frac{M_1(1-\bar{v}_{1\rho})\omega^2 r}{RT} = \frac{d\ln c_1}{dr} + z \frac{d\ln c_{\text{Na}^+}}{dr} \quad (61)$$

$$\frac{M_2(1-\bar{v}_{2\rho})\omega^2 r}{RT} = \frac{d\ln c_2}{dr} + \frac{d\ln c_{\text{Na}^+}}{dr} \quad (62)$$

Löst man dieses Gleichungssystem (Gl. (61) und (62)) nach z auf, erhält man:

$$z = \frac{\frac{r\omega^2}{RT} M_1(1-\bar{v}_{1\rho}) - \frac{d\ln c_1}{dr}}{\frac{r\omega^2}{RT} M_2(1-\bar{v}_{2\rho}) - \frac{d\ln c_2}{dr}} \quad (63)$$

Verwendet man Komponenten (niedermolekulares Salz und Polyelektrolyt) mit Anionen die von der UV/VIS-Absorptionsoptik der Ultrazentrifuge detektiert werden können, so sind in Gleichung (63) alle Größen auf der rechten Seite experimentell zugänglich. Somit kann z , und nach Gl. (20) der osmotische Koeffizient ϕ berechnet werden.

3 Experimentelle Methoden

Nach der Besprechung der theoretischen Grundlagen im vorangegangenen Kapitel erfolgt jetzt die Beschreibung der Darstellung und Charakterisierung der verwendeten Substanzen, der verwendeten Geräte, der Meßmethoden und der Auswertung.

3.1 Verwendete Substanzen

3.1.1 Natriumnitroanilinsulfonat (NaNAS):

Das Natriumsalz der 4-Nitroanilin-2-Sulfonsäure mit einer Reinheit von 81.8 % wurde von der Bayer AG Leverkusen bezogen. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren in Wasser⁴⁷. 15 g Natriumnitroanilinsulfonat wurden bei 90 °C in 200 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde heiß filtriert und auf 7 °C abgekühlt. 11.7 g des reinen Monohydrats kristallisierten in Form von goldenen Nadeln aus, wurden durch Filtration isoliert und bei 70 °C getrocknet. Die Überprüfung der Reinheit des Produkts erfolgte durch eine Elementaranalyse. Die berechneten und gefundenen Werte der Gewichtsanteile sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Elementaranalyse von $C_6H_7N_2O_6SNa$ (Monohydrat), $M = 258.19$ g/mol:

	% C	% H	% N	% O	% S	% Na
Berechnet	27.91	2.73	10.85	37.18	12.42	8.90
Gefunden	28.30	2.89	11.18	---	12.49	---

3.1.2 Natriumpolystyrolsulfonate (NaPSS):

3.1.2.1 Sulfonierung der Polystyrole

Alle verwendeten Natriumpolystyrolsulfonate wurden aus anionisch polymerisierten, eng verteilten Polystyrolen hergestellt. Die Sulfonierung erfolgte nach der Methode von H. Vink⁴⁸. 3 g Polystyrol wurden (über Nacht) in 150 ml Cyclohexan bei 35 °C gelöst. In einem 1 l Dreihalskolben, bestückt mit einem Thermometer und einem KPG-Rührer, wurde ein Gemisch aus 22 g P₂O₅ und 100 ml H₂SO₄ (98 %) vorgelegt. Unter schwachem Rühren wurde die Polystyrolösung über einen Tropftrichter zugegeben. Dabei wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches mittels eines Eisbads unter 40 °C gehalten. Die organische Phase färbte sich innerhalb weniger Minuten gelb. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 30 min. bei 40 °C (im Wasserbad) gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei 40 °C stehen gelassen. Unter Kühlen im Eisbad wurden 100 g Eis unter Rühren langsam zum Reaktionsgemisch gegeben (T ≤ 40 °C). Die Polystyrolsulfonsäure fiel als gelbe klebrige Masse aus. Die isolierte Polystyrolsulfonsäure wurde in 200 bis 300 ml Wasser gelöst und mit Natronlauge in das Natriumsalz überführt. Durch anschließende Dialyse der Lösung in einem Dialyseschlauch (Ausschlußgrenze MWCO = 14000 g/mol) wurden niedermolekulare Verunreinigungen entfernt. Die Dialyse erfolgte gegen entionisiertes Wasser (Leitfähigkeit 0.5 S/cm). Es wurde 10 bis 14 Tage unter regelmäßiger Erneuerung des Wassers dialysiert. Die Dialyse wurde beendet, sowie der Leitwert χ des Wassers ca. 15 Stunden nach dem Wechsel nicht mehr als 1.5 S/cm betrug. Dieser Leitwert wird von Wasser nach derselben Zeit durch CO₂-Aufnahme aus der Luft erreicht. Folglich war das Produkt von niedermolekularen ionischen Verunreinigungen befreit und wurde gefriergetrocknet.

Die eingesetzten Polystyrole wurden durch Gel-Permeations-Chromatographie charakterisiert. Die Bestimmung der Molmassen und Verteilungen der Polystyrolsulfonate erfolgte durch analytische Ultrazentrifugation. Der Sulfonierungsgrad (DS) wurde aus den Molmassen der Polystyrole und der korrespondierenden Natriumpolystyrolsulfonate berechnet. Die Daten sind im folgenden Kapitel in Tabelle 2 aufgelistet.

3.1.2.2 Charakterisierung der Polystyrolsulfonate

Die bei den Messungen verwendeten Geräteeinstellungen sind in Anhang A4 und A5 aufgeführt.

Molmasse:

Zur Molmassenbestimmung wurden Sedimentationsgleichgewichtsexperimente in Gegenwart eines Überschusses von niedermolekularem Salz durchgeführt. Dazu wurden 30 mg Natriumpolystyrolsulfonat in 100 ml 0.5 mol/l NaCl-Lösung gelöst. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 25 °C und bei Rotorgeschwindigkeiten zwischen 1000 und 4000 U/min (abhängig vom erwarteten Molekulargewicht der Probe). In den verwendeten 6loch-Zellen mit einer Füllhöhe von 2.5 mm wurde das Sedimentationsgleichgewicht in der Regel bereits nach 24 h, spätestens aber nach 48 h erreicht. Der Molmassenmittelwert M_w wurde (unter Verwendung der Beckman Software) nach Gl. (49b) berechnet. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Polydispersität:

Die Polydispersität der Natriumpolystyrolsulfonate wurde aus Sedimentationsgeschwindigkeitsmessungen ermittelt. Für die Geschwindigkeitsmessungen wurden Sektorzellen mit einer Füllhöhe von 12 mm verwendet. 30 mg Natriumpolystyrolsulfonat wurden in 100 ml 0.5 mol/l NaCl-Lösung gelöst. Gemessen wurde bei einer Rotorgeschwindigkeit von 45000 U/min und einer Temperatur von 25 °C.

Aus diesen Sedimentationsgeschwindigkeitsmessungen wurde nach Gl. (36) die Verteilung der Sedimentationskoeffizienten $g(s)$ berechnet:

$$g(s) = \frac{1}{c_0} \frac{dc}{dr} \left(\frac{r_{\text{Front}}}{r_m} \right)^2 \frac{dr}{ds} \quad (36)$$

Die Verteilungen der Sedimentationskoeffizienten wurden anschließend über die *Mark-Houwink* analoge Beziehung:

$$s = K M^\alpha \quad (39)$$

mit $K = 3.68 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ und $\alpha = 0.430$ (s. u.) in die entsprechenden Molmassenverteilungen umgerechnet. Aus diesen wurden die Polydispersitäten der Natriumpolystyrolsulfonate berechnet. Sie sind in Tabelle 2 den durch Gel-Permeations-Chromatographie ermittelten Polydispersitäten der entsprechenden Polystyrole gegenüber gestellt. Wie sich zeigte führt die Sulfonierungsreaktion zu keiner großen Verbreiterung der Verteilung.

Tabelle 2: Charakterisierung der eingesetzten Polystyrole (PS) und der durch Sulfonierung erhaltenen Natriumpolystyrolsulfonate (NaPSS).

PS:	M_w [g/mol]	45100	100600	198000	---	---
	M_w/M_n	1.09	1.06	1.15	---	---
NaPSS:	M_w [g/mol]	81000	183000	350000	800000	1200000
	M_w/M_n	1.08	1.07	1.19	1.16	1.3
	DS [%]	80	83	79	84	80

Die Ermittlung der notwendigen Konstanten K und α erfolgte durch die Bestimmung der Sedimentationskoeffizienten an einer Reihe von Natriumpolystyrolsulfonat-Standards mit Molmassen zwischen 4300 g/mol und 990000 g/mol durch Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimente. Durch das logarithmische Auftragen der Sedimentationskoeffizienten s gegen die Molmassen M wurde die in Abbildung 12 dargestellte Gerade mit der Steigung α und dem y-Achsenabschnitt K erhalten.

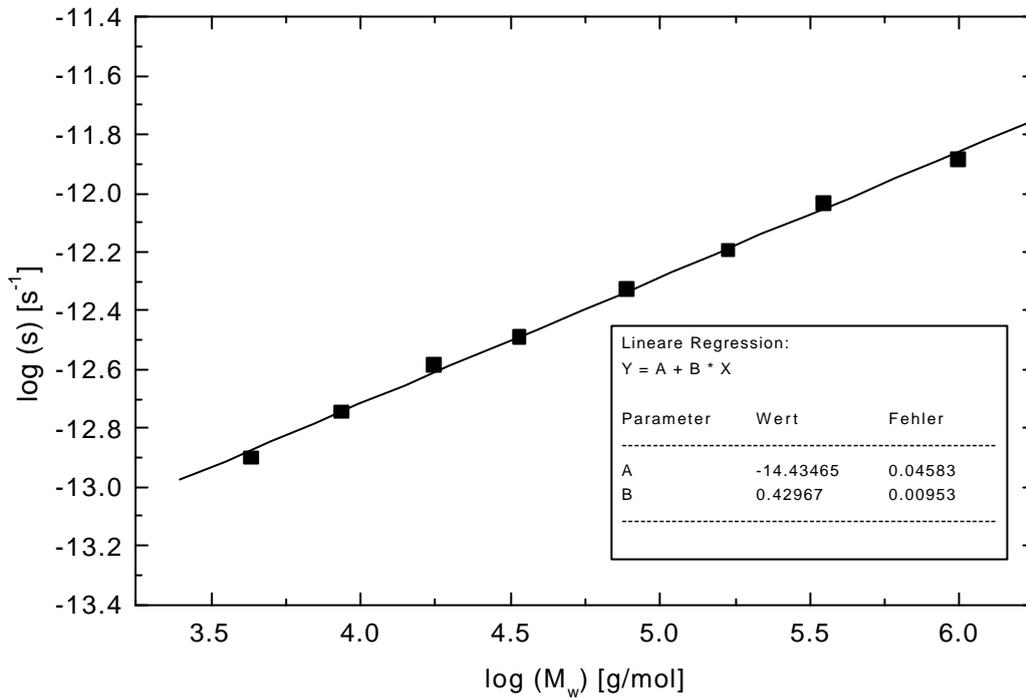


Abbildung 12: Bestimmung der Konstanten K und α für NaPSS in Wasser bei 25 °C nach $s = K M^\alpha$ durch lineare Regression bei logarithmischer Auftragung: $A = \log(K)$ und $B = \alpha$.

3.1.3 Quaternisiertes Poly-2-vinylpyridin

Das mit Ethylchlorid quaternisierte Poly-2-vinylpyridin PVP Cl Et 10^4 (Konturlänge 10^4 Å, Quaternisierungsgrad = 57 %) wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. M. Schmidt aus Mainz zur Verfügung gestellt.

3.2 Durchführung und Auswertung der Messungen

3.2.1 Partielle spezifische Volumina

Zur Auswertung von Sedimentationsgleichgewichten werden die partiellen spezifischen Volumina der verwendeten Substanzen in den entsprechenden Lösungen benötigt. Diese lassen sich aus den Dichteinkrementen ($\partial\rho/\partial c$) der wäßrigen Lösungen berechnen nach:

$$\bar{v} = 1 - \left(\frac{\partial\rho}{\partial c} \right)_{p,T} \quad (64)$$

\bar{v} Partielles spezifisches Volumen

Die Dichteinkremente wäßriger NaPSS- und NaNAS-Lösungen wurden durch Dichtemessungen mit einem Präzisionsdichtemeßgerät ermittelt: Lösungen mit Konzentrationen von 1 bis 5 g/l Substanz (NaPSS bzw. NaNAS) wurden mit im Ultraschallbad entgastem Wasser hergestellt und die Dichten der Lösungen wurden bestimmt. Das Auftragen der ermittelten Werte der Dichte ρ über den Konzentrationen c (beides in mg/ml) ergab für jede Substanz eine Gerade mit der Steigung $\partial\rho/\partial c$. Das entsprechende partielle spezifische Volumen wurde mit dieser Steigung nach Gl. (64) berechnet. In den Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimenten wurden nicht nur reine Lösungen einer Substanz verwendet. Aus diesem Grund wurde das partielle spezifische Volumen zusätzlich für unterschiedliche Konzentrationen je einer weiteren Komponente (NaCl, NaNAS und NaPSS) in der Lösung bestimmt. Die ermittelten Werte der partiellen spezifischen Volumina sowie einige Literaturwerte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Wie man der Tabelle entnehmen kann, ändert sich das partielle spezifische Volumen von NaPSS durch kleine Mengen NaNAS in der Lösung nur geringfügig. Dasselbe beobachtet man im umgekehrten Fall. Das partielle spezifische Volumen des NaNAS nimmt durch NaPSS in der Lösung nicht nennenswert zu. Aus diesem Grund war es nicht notwendig, das partielle spezifische Volumen einer Substanz für alle in den Experimenten vorkommenden geringen Konzentrationen weiterer Komponenten zu bestimmen.

Tabelle 3: Partielle spezifische Volumina der verwendeten Substanzen.

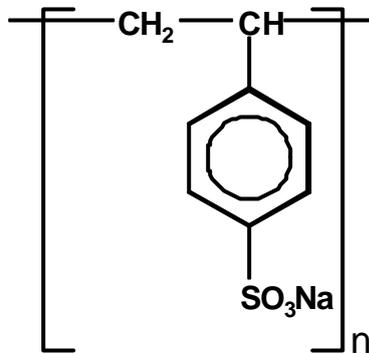
	NaPSS	NaNAS
in Wasser	0.478 ml/g	0.614 ml/g
in 0.5N NaCl	0.558 ml/g Lit. ⁴⁹ : 0.552 ml/g Lit. ⁵⁰ : 0.536 ml/g	---
in 2×10^{-4} molarer NaNAS-Lösung	0.485 ml/g	---
in 4×10^{-3} molarer NaPSS-Lösung	---	0.621 ml/g

3.2.2 Messungen an Polyelektrolytlösungen mit niedermolekularem Salz

Zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten nach Gl. (63) und (20) ist es notwendig, die Konzentrationsprofile des Polyelektrolyten und des niedermolekularen Salzes zu kennen. Da die Konzentrationsprofile mit der AUZ über eine UV/VIS-Absorptionsoptik detektiert werden, müssen sowohl der Polyelektrolyt als auch das niedermolekulare Salz mit dieser Optik erfaßt werden können. In den Experimenten wurde Natriumpolystyrolsulfonat als Polyelektrolyt und Natriumnitroanilinsulfonat als niedermolekulares Salz verwendet. Abbildung 13 zeigt die Strukturformeln der beiden Substanzen.

Natriumpolystyrolsulfonat (NaPSS)

$M_w = 81000$ bis 1.2 Mio. g/mol



Natriumnitroanilinsulfonat (NaNAS)

$M = 240$ g/mol

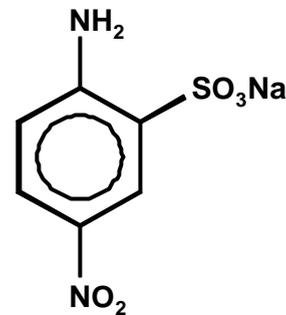


Abbildung 13: Strukturformeln und Molekulargewichte der verwendeten Substanzen.

Polystyrolsulfonat besitzt Absorptionsbanden bei 224 und 262 nm, die für Messungen in den entsprechenden Konzentrationsbereichen genutzt werden können. Natriumnitroanilinsulfonat (NaNAS) hat eine Absorptionsbande bei 370 nm. Abbildung 14 zeigt die Absorptionsspektren beider Substanzen. Man sieht, daß das NaNAS bei 370 nm ohne Störungen durch das NaPSS detektiert werden kann. Bei 262 nm hingegen absorbieren beide Substanzen. Es ist jedoch möglich die Absorption des NaNAS bei 262 nm aus der Absorption bei 370 nm zu berechnen. So können beide Konzentrationen auch für Lösungen, die NaPSS und NaNAS enthalten, berechnet werden. In Tabelle 4 sind die für die Auswertungen verwendeten Extinktionskoeffizienten von NaPSS und NaNAS aufgeführt. Sie wurden durch Messungen mit der analytischen Ultrazentrifuge ermittelt.

Der zugängliche Konzentrationsbereich wird durch die Tatsache eingeschränkt, daß die relevanten Extinktionen möglichst zwischen 0.2 und 1.2 liegen sollten, da in diesem Bereich die Empfindlichkeit gut ist und das *Lambert-Beersche* Gesetz Gültigkeit besitzt.

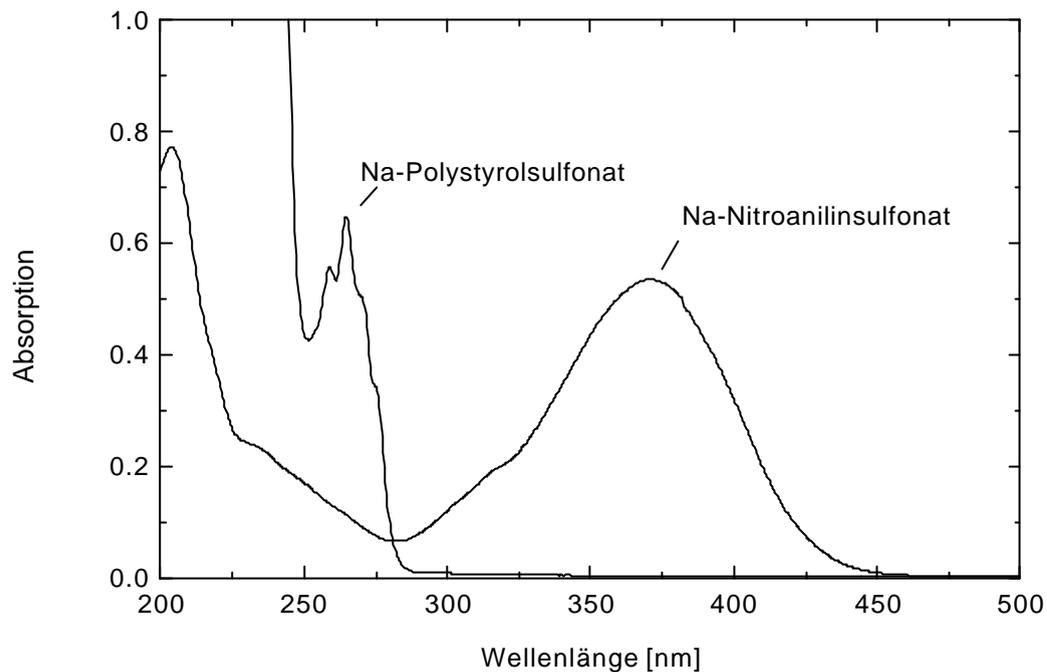


Abbildung 14: Absorptionsspektren von NaPSS ($c^* = 1.4 \times 10^{-3}$ mol/l) und Natriumnitroanilinsulfonat ($c = 4.8 \times 10^{-5}$ mol/l) in wässriger Lösung.

Tabelle 4: Extinktionskoeffizienten ϵ von NaPSS und NaNAS:

Wellenlänge [nm]	$\epsilon(\text{NaPSS})$ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$\epsilon(\text{NaNAS})$ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
224	9463	---
262	384.5	2521
314	0	4505
370	0	13362

Die Wellenlängengenauigkeit und -reproduzierbarkeit des optischen Systems der AUZ liegt konstruktionsbedingt (durch den Ein- und Ausbau des Monochromators zwischen den Experimenten) bei ± 2 nm. Um sicherzustellen, daß bei den Messungen die richtige Wellenlänge (z. B. des Absorptionsmaximums) eingestellt war, wurde vor jedem Sedimentationsexperiment ein Absorptionsspektrum mit der AUZ aufgenommen (Wellenlängenscan). Die hierzu verwendeten Geräteeinstellungen sind im Anhang A1 aufgeführt.

Die wäßrigen NaPSS-Lösungen, die Natriumnitroanilinsulfonat als niedermolekulares Salz enthielten, wurden zentrifugiert, bis das Sedimentationsgleichgewicht erreicht war. Bei einer Füllhöhe der Zellen von 2 bis 3 mm wurde der Gleichgewichtszustand in der Regel nach 24 bis 48 Stunden erreicht. Die Messung der Absorptionsprofile erfolgten mit den in Anhang A2 aufgeführten Geräteparametern. Daß der Gleichgewichtszustand erreicht war, wurde geprüft, indem die Kurven zweier 4 Stunden auseinander liegenden Messungen verglichen wurden. Wenn diese Kurven keine erkennbaren Unterschiede aufwiesen, wurde davon ausgegangen, daß das Sedimentationsgleichgewicht erreicht war. Abbildung 15 zeigt eine exemplarische Messung der Absorptionen bei 262 nm und bei 370 nm in Abhängigkeit vom Radius.

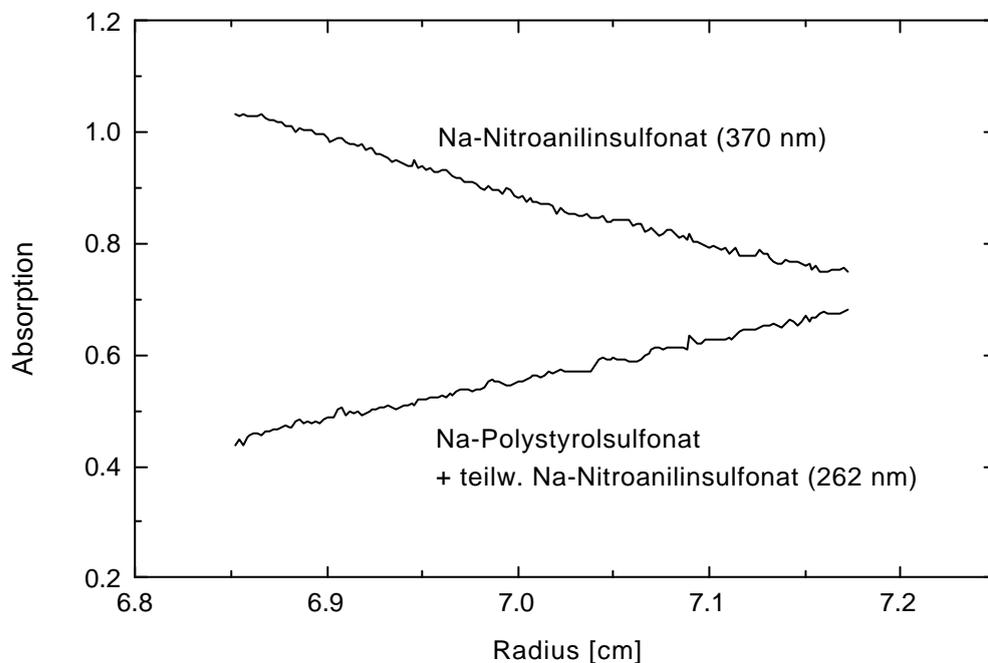


Abbildung 15: Absorptionsprofile einer im Sedimentationsgleichgewicht befindlichen wäßrigen NaPSS-Lösung mit Nitroanilinsulfonat (als niedermolekulares Salz) bei 262 und 370 nm.

Aus diesen Absorptionsmessungen lassen sich die in Abbildung 16 gezeigten Konzentrationsprofile berechnen, die aufgrund des *Donnan*-Effekts gegenläufig zueinander sind. Die Konzentrationsgradienten sind von der effektiven Ladungsdichte des Polyions abhängig. Somit ist es möglich, aus diesen Daten nach Gl. (63) die Zahl der dissoziierten Sulfonatgruppen am NaPSS (z) und nach Gl. (20) den osmotischen Koeffizienten ϕ zu berechnen:

$$z = \frac{\frac{r\omega^2}{RT}M_1(1-\bar{v}_1\rho) - \frac{1}{c_1^*} \frac{dc_1^*}{dr}}{\frac{r\omega^2}{RT}M_2(1-\bar{v}_2\rho) - \frac{1}{c_2} \frac{dc_2}{dr}} \quad (63)$$

- \bar{v}_1 Partielles spezifisches Volumen des NaPSS
- \bar{v}_2 Partielles spezifisches Volumen des NaNAS
- c_1^* Monomolekulare Konzentration des NaPSS (in monomol/l)
- c_2 Konzentration des NaNAS (in mol/l)
- M_1 Molekulargewicht des NaPSS
- M_2 Molekulargewicht des NaNAS
- ρ Dichte des Lösemittels
- r Radius
- R Gaskonstante
- T Temperatur in Kelvin
- ω Winkelgeschwindigkeit

$$\phi \approx \frac{z}{z_{\text{nominell}}} \quad (20)$$

z_{nominell} Zahl der Gegenionen bei vollständiger Dissoziation

Zur Auswertung wurden die Konzentrationsprofile durch Fitkurven (i. a. Polynome 2. bis 3. Grades oder Geraden) angenähert (Abbildung 16). Aus den Fitkurven wurden die zur Berechnung von z notwendigen Konzentrationsgradienten und Konzentrationen entnommen. Die partiellen spezifischen Volumina wurden über Dichtemessungen an Konzentrationsreihen ermittelt.

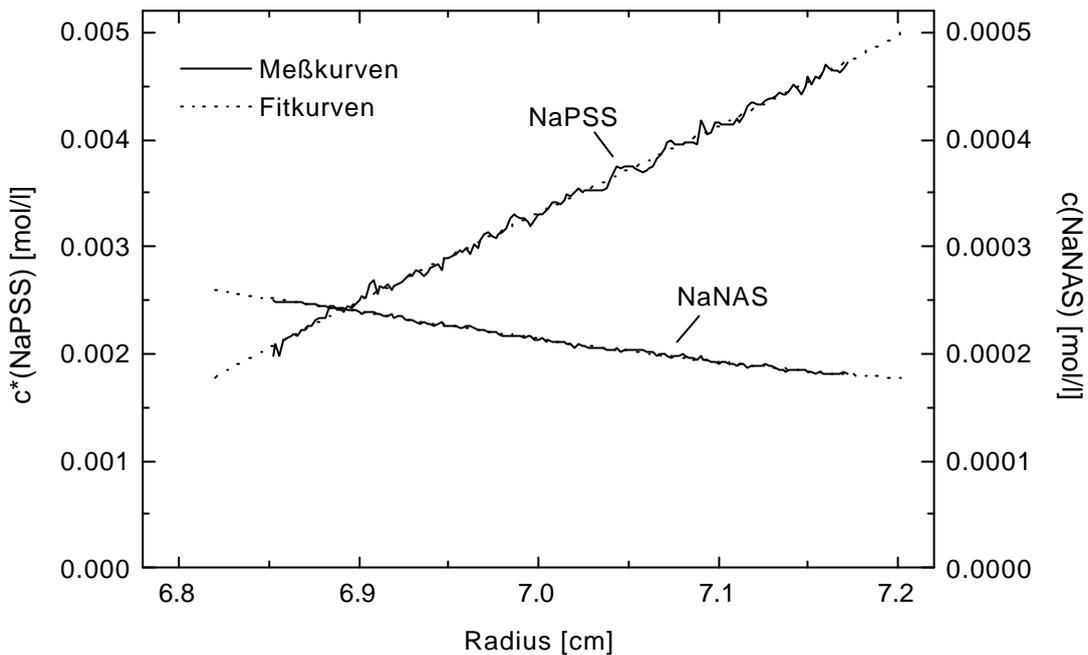


Abbildung 16: Konzentrationsprofile einer wässrigen NaPSS-Lösung mit Nitroanilinsulfonat im Sedimentationsgleichgewicht. (.....) Fitkurven. () Meßkurven.

3.2.3 Messungen an salzfreien Polyelektrolytlösungen

Die Ermittlung des Konzentrationsprofils (im Sedimentationsgleichgewicht) in salzfreier Lösung erfolgte unter den in Anhang A3 aufgelisteten Geräteeinstellungen nach derselben Methode wie bei den Lösungen mit NaPSS und NaNAS (s. o.). Zur Auswertung wurde das Konzentrationsprofil durch eine Fitkurve angenähert, aus der die zur Berechnung von z notwendigen Konzentrationsgradienten und Konzentrationen entnommen wurden. Die Berechnung des osmotischen Koeffizienten erfolgte nach Gl. (20), wobei z berechnet wurde nach:

$$z = \frac{M_1(1 - \bar{v}_1\rho)\omega^2}{2RT} \left(\frac{d \ln c_1}{d(r^2)} \right)^{-1} - 1 \quad (50b)$$

3.3 Vorbereitung der Proben

Bei der Vorbereitung der Proben war es wichtig darauf zu achten, daß keine Fremdionen in die zu untersuchende Lösung gelangen. Aus diesem Grund wurden ausschließlich Gefäße und Geräte (Maßkolben, Pipetten, Spatel) aus Kunststoff verwendet.

Zur Herstellung der Lösung wurden die dem Experiment entsprechenden Mengen an NaPSS und NaNAS in Polyethylengefäße eingewogen und bei Raumtemperatur in demineralisiertem Wasser (Leitwert $\chi \leq 0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$) aus der Reinstwasseranlage gelöst. Der Zusammenbau der Zentrifugenzellen erfolgte gemäß Abbildung 17 unter Verwendung von 6loch- oder Doppelsektor-Mittelstücken (Abbildung 18) aus EPON[®]. Zum Befüllen der Zellen wurde eine Polyethylen Mikroliterspritze verwendet. Bei den 12 mm dicken Mittelstücken betragen die Füllmengen 11 μl für die Probe und 12 μl für die Referenz (Wasser), beim 3 mm starken Doppelsektor-Mittelstück 3 μl und 3.5 μl .

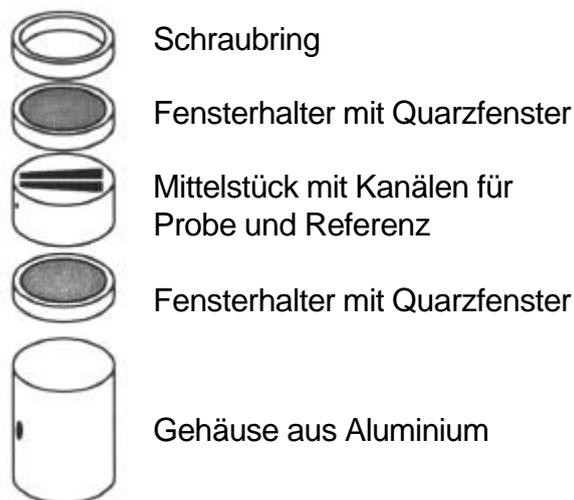


Abbildung 17: Aufbau einer Zentrifugenzelle.

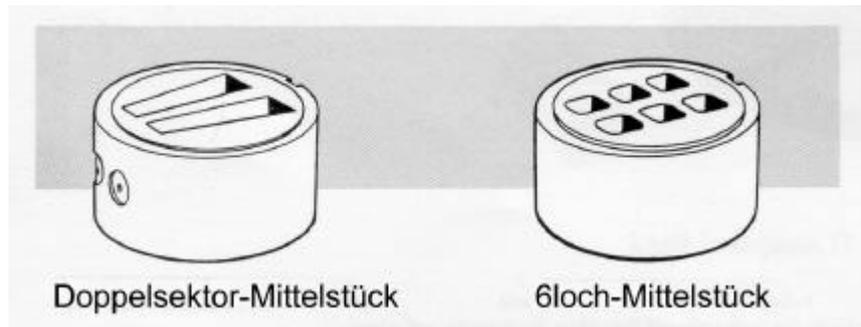


Abbildung 18: Mittelstücke für die Zentrifugenzelle.

3.4 Verwendete Geräte und Materialien

Analytische Ultrazentrifuge:	Optima XL-A der Firma Beckman Instruments (Beckman Coulter), mit UV/VIS-Absorptionsoptik
Dichtemeßgerät:	DMA 60 der Firma Anton Paar
Reinstwasseranlage:	NANOpure II der Firma Sybron / Barnstead
UV/VIS-Spektrometer:	Lambda 2 der Firma Perkin-Elmer
Leitfähigkeitsmeßgerät:	LF 350 der Firma WTW
Dialyseschlauch	Size 9 (MWCO = 12-14000 g/mol), Medicell International Ltd., London

4 Ergebnisse und Diskussion

Der Zielsetzung der Arbeit folgend werden zunächst die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen dargestellt, welche die Anwendbarkeit, die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Meßmethode für osmotische Koeffizienten mit der analytischen Ultrazentrifuge gewährleisten sollen. Sie sind die Voraussetzung für die sinnvolle Ermittlung und Auswertung der Konzentrationsgradienten. Anschließend werden die Resultate der Sedimentationsgleichgewichtsexperimente vorgestellt und diskutiert.

4.1 Versuche zur Meßmethode

4.1.1 Wechselseitige Beeinflussung der Absorptionsspektren von Natriumpolystyrolsulfonat und Natriumnitroanilinsulfonat

Die Konzentrationsgradienten von NaPSS und NaNAS sollen mit einer UV/VIS-Absorptionsoptik in einer Lösung, die beide Komponenten enthält, bestimmt werden. Das setzt voraus, daß die beiden Substanzen sich in ihrem Absorptionsverhalten nicht gegenseitig beeinflussen.

Abbildung 19 zeigt die Absorptionsspektren einer NaPSS-Lösung, einer NaNAS-Lösung und zwei Spektren des 1:1-Gemischs der beiden Lösungen. Das gepunktet dargestellte Spektrum des 1:1-Gemischs ist aus den abgebildeten Einzelspektren der beiden Komponenten (NaPSS und NaNAS) berechnet. Die durchgezogene Linie ist das gemessene Absorptionsspektrum des 1:1-Gemischs.

Die beiden Spektren des 1:1-Gemischs können im Rahmen der Meßgenauigkeit als identisch betrachtet werden. D. h., es findet keine Beeinflussung des Absorptionsverhaltens (Höhe oder Lage der Absorptionsbande) einer Komponente durch die andere statt. Die Absorptionen der beiden Komponenten können mit dem Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Komponente in Konzentrationen umgerechnet werden.

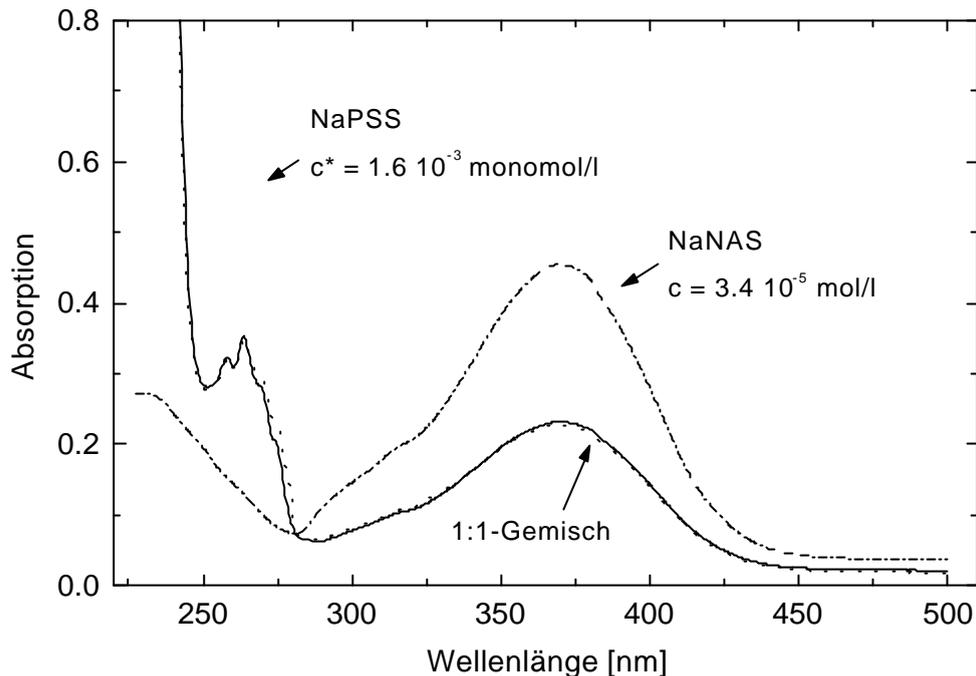


Abbildung 19: Vergleich der Absorptionsspektren einer wässrigen NaPSS/NaNAS-Lösung () mit den Einzelspektren der Komponenten (---) und dem aus den Einzelspektren berechneten Spektrum (.....).

4.1.2 Erreichen des Gleichgewichtszustands

Die Auswertung der Konzentrationsprofile ist nur dann sinnvoll, wenn diese einem tatsächlichen Gleichgewichtszustand entsprechen. Um zu zeigen, daß tatsächlich ein Gleichgewichtszustand vorliegt, kann man das System in verschiedene Richtungen aus dem Gleichgewicht bringen und beobachten, ob sich der ursprüngliche (Gleichgewichts-) Zustand wieder einstellt. Dadurch kann ausgeschlossen werden, daß andere, z. B. metastabile Zustände, irrtümlich als Gleichgewichtszustände betrachtet werden.

Angewandt auf das Sedimentationsgleichgewicht einer Lösung von NaPSS und NaNAS in Wasser bedeutet das, daß die Konzentrationsprofile beider Komponenten bei einer bestimmten Drehzahl $U_{\text{Gleichgew.}}$ jeweils unabhängig davon sein müssen, ob dieser Gleichgewichtszustand aus einem Zustand mit höherer Drehzahl ($U > U_{\text{Gleichgew.}}$) oder einem mit niedriger Drehzahl ($U < U_{\text{Gleichgew.}}$) erreicht wird.

Abbildung 20 zeigt zwei NaPSS-Konzentrationsprofile bei $U_{\text{Gleichgew.}} = 10000 \text{ U/min}$. Die durchgezogene Linie gibt den Gleichgewichtszustand wieder, der 16 Stunden nach dem Beschleunigen aus dem Stillstand (entspricht $U < U_{\text{Gleichgew.}}$) erreicht wird. Die gepunktete Linie zeigt den Gleichgewichtszustand (bei 10000 U/min), der von einem Zustand mit größerer Drehzahl aus erreicht wird ($U > U_{\text{Gleichgew.}}$). Dazu wird die Drehzahl für 2 Stunden von 10000 auf 20000 U/min erhöht, bis das Konzentrationsprofil deutlich steiler als bei 10000 U/min ist. Anschließend wird sie wieder auf 10000 U/min verringert. In Abbildung 21 sind die entsprechenden Konzentrationsprofile des NaNAS derselben Lösung dargestellt.

Die Konzentrationsprofile der Gleichgewichtszustände, erreicht aus Zuständen mit $U < U_{\text{Gleichgew.}}$ und $U > U_{\text{Gleichgew.}}$ sind bei NaPSS und bei NaNAS jeweils identisch. Das bestätigt, daß der bei 10000 U/min beobachtete Zustand einen Gleichgewichtszustand darstellt.

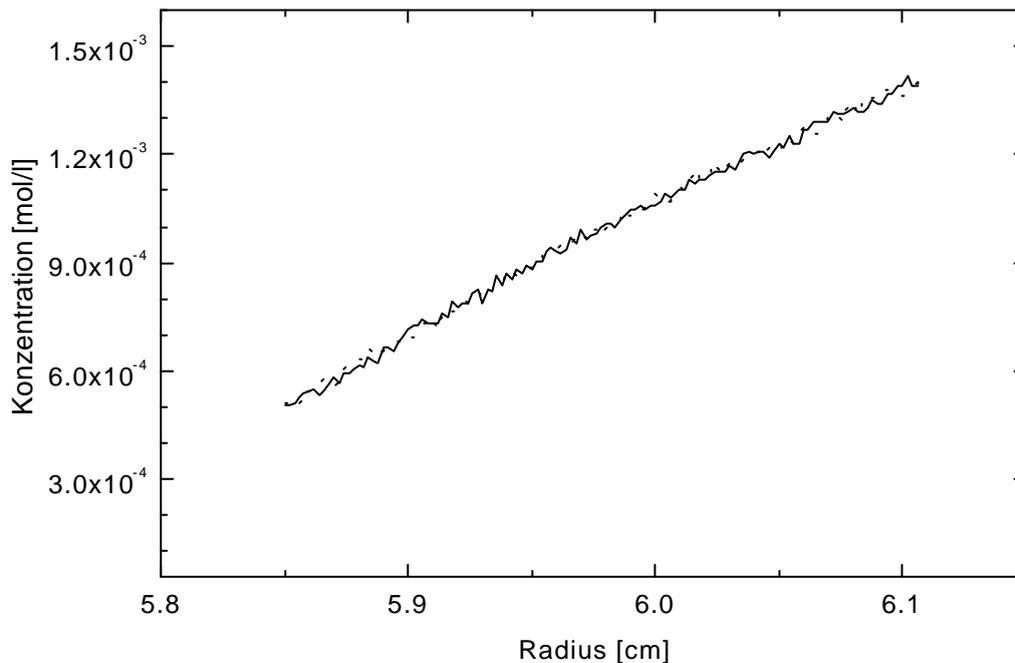


Abbildung 20: Vergleich der Konzentrationsprofile des NaPSS im Sedimentationsgleichgewicht bei 10000 U/min . (—) 16 Stunden nach dem Beschleunigen von 0 U/min . (····) 9 Stunden nach dem Abbremsen aus 20000 U/min .

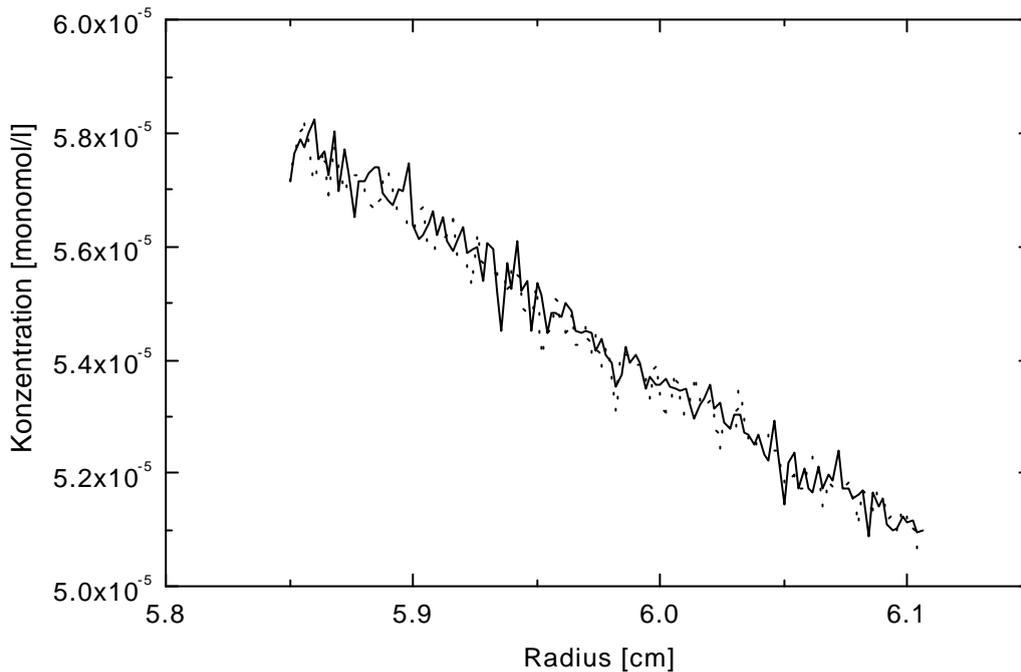


Abbildung 21: Vergleich der Konzentrationsprofile von NaNAS im Sedimentationsgleichgewicht bei 10000 U/min. () 16 Stunden nach dem Beschleunigen von 0 U/min. (.....) 9 Stunden nach dem Abbremsen aus 20000 U/min.

4.1.3 Elektrolyteigenschaften des Natriumnitroanilinsulfonats

Bei der Auswertung der Konzentrationsprofile bezüglich der Gegenionencondensation des NaPSS wird vorausgesetzt, daß es sich bei dem zugesetzten niedermolekularen Salz um einen vollständig dissoziierenden, d. h. einen starken Elektrolyten handelt. Zur Ermittlung der Elektrolyteigenschaften von NaNAS wurden Leitfähigkeitsmessungen an wäßrigen Lösungen mit $c(\text{NaNAS}) = 3.7 \times 10^{-4}$ bis 1.2×10^{-2} mol/l durchgeführt.

Abbildung 22 zeigt die gefundene Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der NaNAS-Lösungen von \sqrt{c} . Die Meßpunkte liegen näherungsweise auf einer Geraden, wie es das von *Kohlrausch* empirisch ermittelte *Quadratwurzelgesetz* für starke Elektrolyte beschreibt:

$$\lambda = \lambda^0 - K\sqrt{c} \quad (65)$$

- c Konzentration des Elektrolyten
- Äquivalentleitfähigkeit
- λ^0 Grenzleitfähigkeit ($c \rightarrow 0$)
- K Koeffizient, abhängig vom Elektrolyttyp

Die durch lineare Regression nach Gl. (65) ermittelte Grenzleitfähigkeit λ^0 ($c \rightarrow 0$) von NaNAS beträgt $0.0084 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, der Koeffizient ist $0.0050 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$.

Die *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie versucht für die Beschreibung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von \sqrt{c} eine quantitative Beziehung anzugeben, über welche der Koeffizient für einen starken Elektrolyten aus dessen Grenzleitfähigkeit berechnet werden kann⁶.

Berechnet man für die gefundene Grenzleitfähigkeit $\lambda^0 = 0.0084 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ den entsprechenden Koeffizienten (in Wasser bei 25 °C), so erhält man $= 0.0079 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$. Der daraus resultierende Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit über \sqrt{c} ist ebenfalls in Abbildung 22 dargestellt (gepunktete Linie). Wie man der Abbildung entnehmen kann, folgen die ermittelten Werte der Leitfähigkeit (■) dem Quadratwurzelgesetz (für starke Elektrolyte) von *Kohlrausch*. Auch der Vergleich mit der *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie (gepunktete Linie) ergibt eine im Rahmen der Genauigkeit dieser Theorie zufriedenstellende Übereinstimmung des Verlaufs der Leitfähigkeit. Folglich kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei NaNAS um einen starken Elektrolyten handelt, der vollständig dissoziiert.

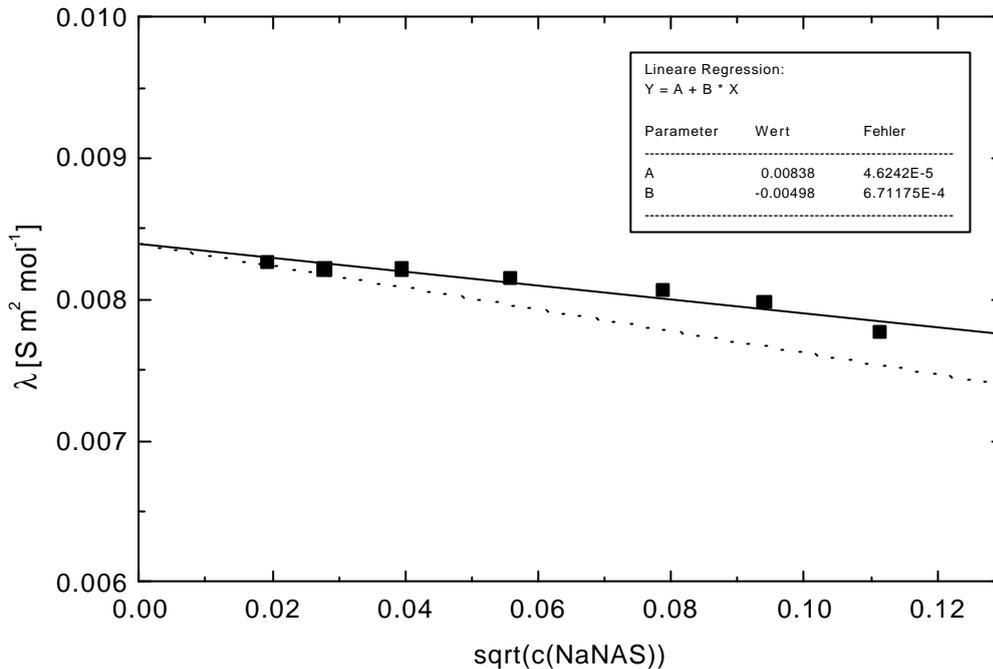


Abbildung 22: Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit λ von \sqrt{c} für NaNAS bei 25°C. (■) Gemessene Werte. (—) Lineare Regression der gemessenen Werte. (····) Nach der Debye-Hückel-Onsager-Theorie berechneter Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit.

4.1.4 Möglichkeiten zur Erweiterung der durch die Extinktionskoeffizienten eingeschränkten Konzentrationsbereiche

Die in den Sedimentationsexperimenten nutzbaren Konzentrationsbereiche für das niedermolekulare Salz NaNAS und den Polyelektrolyten NaPSS sind durch deren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{262}(\text{NaPSS}) = 384.5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon_{370}(\text{NaNAS}) = 13362 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) eingeschränkt.

Ermittelt man die NaNAS-Konzentration durch Messungen bei 370 nm (im Absorptionsmaximum des Spektrums) wird bereits bei einer NaNAS-Konzentration von $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ eine Absorption von 1 erreicht. Dadurch sind nur Experimente bei sehr niedrigen Salzkonzentrationen möglich. Um den Konzentrationsbereich für das Salz zu erweitern haben sich zwei Methoden als praktikabel erwiesen. Eine Möglichkeit ist, das NaNAS an einer Flanke der Absorptionsbande bei einer geringeren Absorption statt im Maximum bei 370 nm zu detektieren. Bei 314 nm existiert im Absorptionsspektrum des

NaNAS eine kleine Schulter und es findet bei dieser Wellenlänge keine Störung mehr durch das NaPSS statt (vgl. Abbildung 14). Beides spricht für die Detektion des NaNAS bei 314 nm.

Abbildung 23 zeigt die über Messungen bei 370 nm bzw. 314 nm ermittelten Konzentrationsprofile von NaNAS in einer Lösung mit $c^*(\text{NaPSS}) = 1.2 \times 10^{-3}$ monomol/l und $c(\text{NaNAS}) = 3.7 \times 10^{-5}$ mol/l. Die beiden Konzentrationsprofile sind identisch, abgesehen von einem größeren Rauschen des bei 314 nm ermittelten. Die Detektion bei 314 nm stellt somit eine Möglichkeit dar, die Konzentration des niedermolekularen Salzes zu erhöhen. Theoretisch ist auf diese Weise eine Erhöhung der Salzkonzentration um den Faktor 3 möglich. In der Praxis gibt es jedoch Probleme mit der Genauigkeit der NaPSS Detektion bei 262 nm, wenn bei dieser Wellenlänge die Absorption durch das NaNAS zu groß wird (vgl. Abbildung 14, Überlagerung der Absorptionen beider Substanzen bei 262 nm). Als sinnvoll erwiesen hat sich eine Erhöhung der NaNAS-Konzentration um einen Faktor von maximal 2.5.

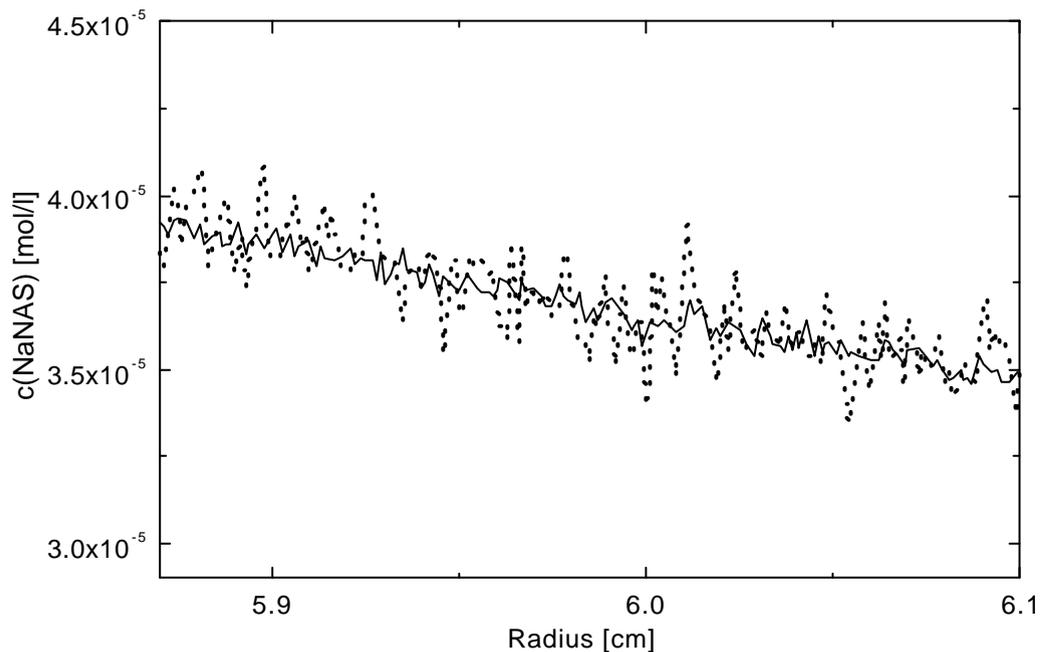


Abbildung 23: Konzentrationsprofil des NaNAS in einer NaPSS/NaNAS-Lösung im Sedimentationsgleichgewicht, berechnet aus Absorptionsmessungen bei 370 nm (—) bzw. bei 314 nm (·····).

Eine andere Möglichkeit den Konzentrationsbereich des NaNAS zu erweitern, besteht darin, einen Teil des NaNAS durch NaCl zu ersetzen. Der durch NaCl ersetzte Teil muß dann bei

der Berechnung der Konzentrationsprofile berücksichtigt werden. Abbildung 24 zeigt zwei Konzentrationsprofile. Beide zeigen den Konzentrationsverlauf des niedermolekularen Salzes (im Sedimentationsgleichgewicht) in einer Lösung, die 1.3×10^{-3} monomol/l NaPSS und 5.4×10^{-5} mol/l niedermolekulares Salz enthält. Das eine ist das Konzentrationsprofil in einer Zelle mit reinem NaNAS als Salz. Das andere erhält man, wenn man im Experiment die Hälfte des NaNAS durch NaCl ersetzt und die gemessene Absorption verdoppelt, bevor man in Konzentrationen umrechnet. Die Kurven stimmen nicht exakt überein, aber der Fehler liegt mit 2 bis 3 % im tolerierbaren Bereich. Diese Methode bietet somit die Möglichkeit, den Konzentrationsbereich des niedermolekularen Salzes zu verdoppeln. Der Versuch zeigt außerdem, daß das Verhalten des NaNAS in der Lösung nicht erkennbar von dem des NaCl abweicht. D. h. zwischen dem Polystyrolsulfonat und dem NaNAS treten keine nennenswerten anderen Wechselwirkungen auf als zwischen Polystyrolsulfonat und NaCl.

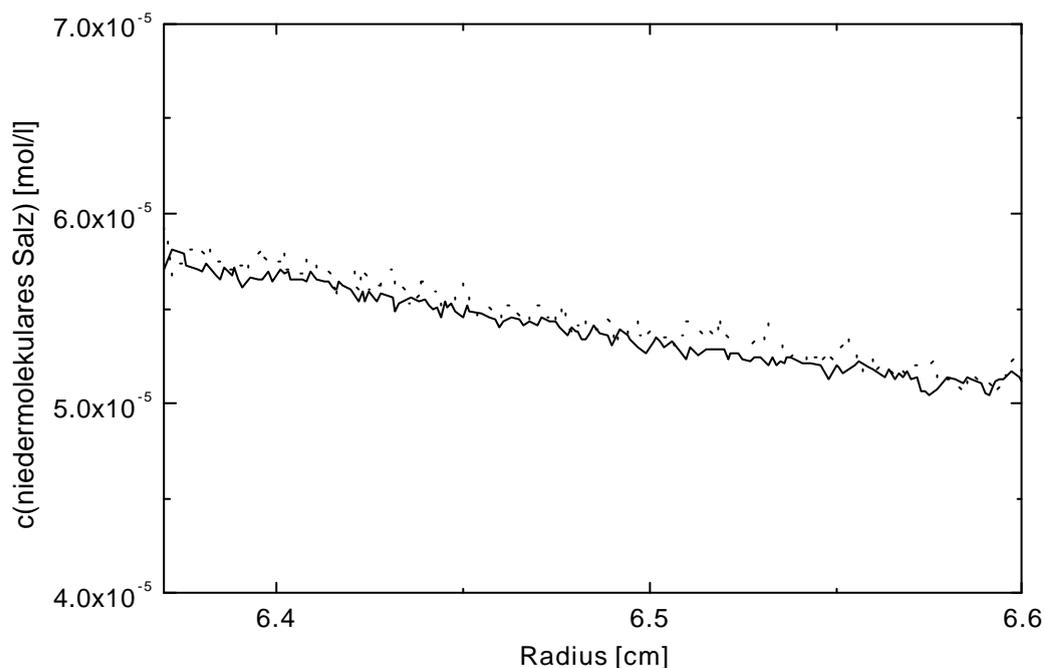


Abbildung 24: Vergleich der Konzentrationsprofile im Sedimentationsgleichgewicht bei gleicher Konzentration an niedermolekularem Salz und unterschiedlicher Salzzusammensetzung. (—) mit reinem NaNAS, (·····) mit NaCl/NaNAS-Gemisch (1:1).

Ein sprunghafter Übergang zu viermal größeren Konzentrationen beider Komponenten (NaPSS und NaNAS) ist möglich wenn an Stelle des 12 mm dicken ein nur 3 mm starkes Mittelstück in der Zentrifugenzelle verwendet wird (entspricht der Verwendung einer Küvette mit kleinerer Schichtdicke in einem UV/VIS- Spektrometer).

Alle drei Methoden wurden bei der Ermittlung von osmotischen Koeffizienten über das Sedimentationsgleichgewicht genutzt, um möglichst große Konzentrationsbereiche abdecken zu können.

4.2 Osmotische Koeffizienten des Natriumpolystyrolsulfonats in Gegenwart von niedermolekularem Salz

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten des NaPSS von der Molmasse, der Salzkonzentration, der NaPSS-Konzentration und vom Verhältnis $c(\text{Salz})/c^*(\text{NaPSS})$ vorgestellt und diskutiert.

4.2.1 Die Molmassenabhängigkeit

Die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten ϕ von der Molmasse des NaPSS wurde für Molekulargewichte zwischen $M_w = 81000 \text{ g/mol}$ und 1200000 g/mol bei einer Temperatur von 25 °C untersucht. Die Ausgangskonzentrationen betragen $c^*(\text{NaPSS}) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ und $c(\text{NaNAS}) = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Wie z. B. aus Abbildung 16 ersichtlich, sind die Konzentrationen beider Komponenten im Sedimentationsgleichgewicht vom Radius abhängig. Die Berechnungen des osmotischen Koeffizienten, die aus Daten verschiedener Radien erfolgten, ergaben im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 2\%$) identische Werte.

Wie in Abbildung 25 gezeigt, findet man bei zunehmender Molmasse über den gesamten Bereich eine Abnahme des osmotischen Koeffizienten von 0.26 auf 0.09. Bis zu einer Molmasse von 200000 g/mol liegt der osmotische Koeffizient noch im Bereich der mit dem Zellmodell berechneten Werte von 0.22 bis 0.25 und über dem *Manning*-Limit von 0.18. Bei größeren Molmassen findet man deutlich kleinere Werte.

Sowohl die ermittelten Absolutwerte als auch die Molmassenabhängigkeit stehen in guter Übereinstimmung mit den (durch Membranosmometrie bzw. Potentiometrie) ermittelten Ergebnissen an NaPSS-Lösungen von *Oman*⁵¹ und *Wandrey*⁵². Die *Manning*-Theorie und das Zellmodell dagegen beschreiben den osmotischen Koeffizienten als molmassenunabhängig, was die Notwendigkeit der Erweiterung der Theoretischen Grundlagen unterstreicht.

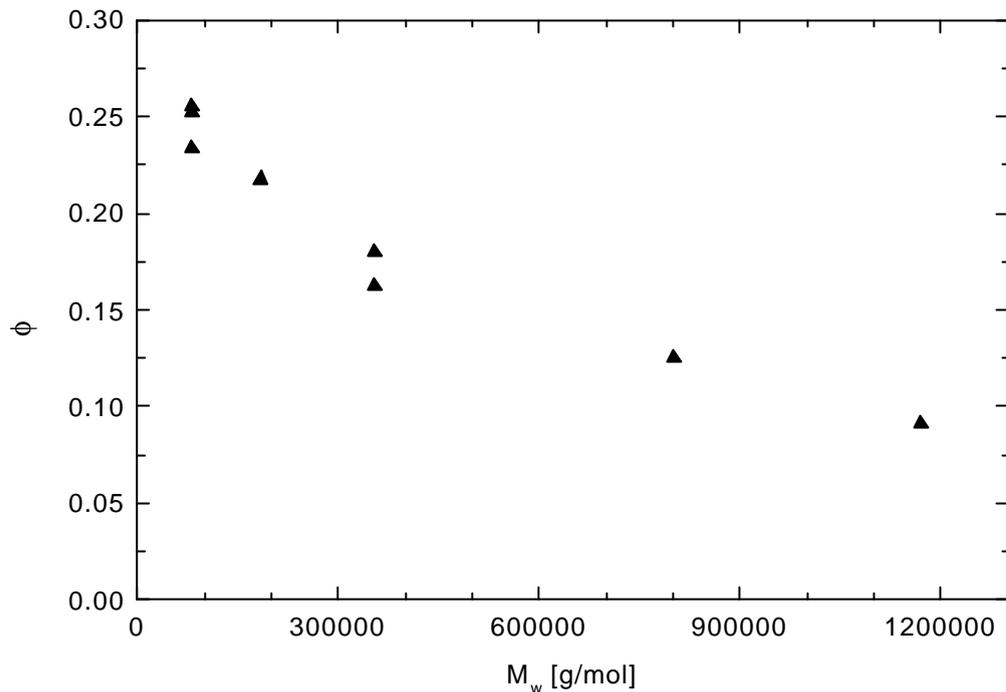


Abbildung 25: Molmassenabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten ϕ von Polystyrolsulfonat, $c^*(\text{NaPSS}) = 1.3 \times 10^{-3}$ monomol/l, $c(\text{NaNAS}) = 5.4 \times 10^{-5}$ mol/l, $T = 25^\circ \text{C}$.

4.2.2 Abhängigkeit von der Natriumpolystyrolsulfonatkonzentration

Die Untersuchung der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der NaPSS-Konzentration erfolgte an Lösungen mit $c(\text{NaNAS}) = 2.17 \times 10^{-4}$ mol/l. Die Konzentration des NaPSS variierte zwischen 2.6×10^{-4} und 5.8×10^{-3} monomol/l. Das Molmassenmittel des untersuchten NaPSS betrug 353000 g/mol.

Abbildung 26 zeigt die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der NaPSS-Konzentration bei konstanter Salzkonzentration. Lässt man den eingeklammerten Wert außer acht (er wird durch drei Meßwerte im selben NaPSS-Konzentrationsbereich widerlegt), so findet man eine Abnahme des osmotischen Koeffizienten mit abnehmender NaPSS-Konzentration von 0.22 auf ca. 0.05. Dabei nimmt die Streuung der Werte bei kleineren Konzentrationen zu.

Die gefundene Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten deckt sich sowohl mit den Beobachtungen von *S. Oman*¹⁹ als auch mit vom Zellmodell ausgehenden Berechnungen (vgl. Abbildung 7).

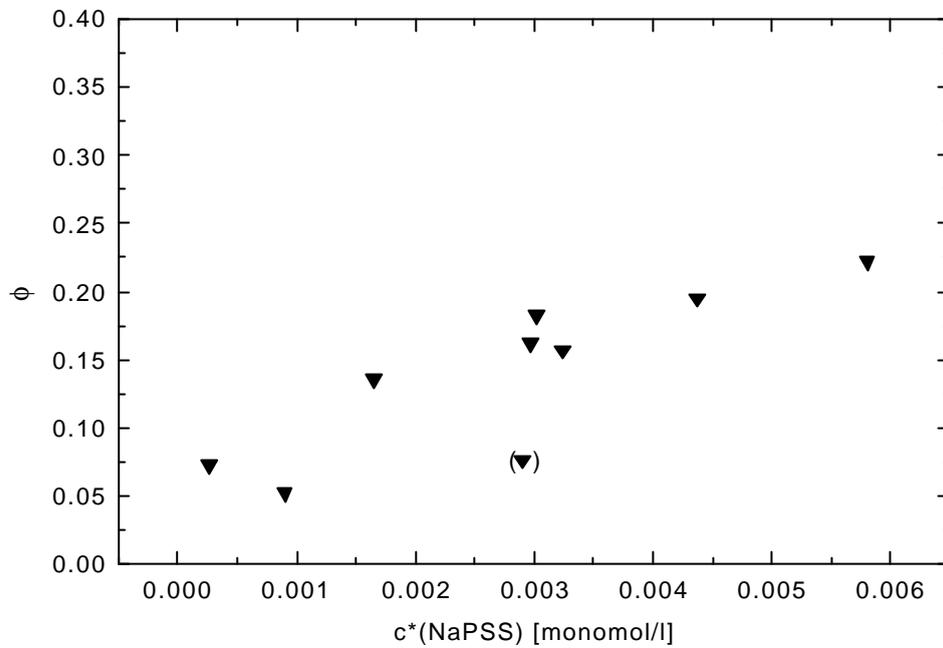


Abbildung 26: NaPSS-Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten bei konstanter NaNAS-Konzentration. $M_w = 353000$ g/mol, $c(\text{NaNAS}) = 2.17 \times 10^{-4}$ mol/l, $T = 25$ °C.

4.2.3 Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Konzentration an niedermolekularem Salz wurde für die Molmassen 81000, 183000 und 353000 g/mol des NaPSS untersucht. Der osmotische Koeffizient ϕ wurde bei 25 °C für jeweils zwei NaPSS-Konzentrationen ermittelt (1.00×10^{-3} und 1.20×10^{-3} monomol/l). Zur Erweiterung des durch den Extinktionskoeffizienten eingeschränkten Konzentrationsbereichs wurde die in Kapitel 4.1.4 beschriebene Methode unter Verwendung eines NaNAS/NaCl-Gemischs angewandt (mit '*' gekennzeichnete Werte). Die Salzkonzentration wurde zwischen 2×10^{-5} und 1.2×10^{-4} mol/l variiert.

Wie in Abbildung 27 zu sehen, verringert sich der osmotische Koeffizient ϕ für ein NaPSS mit der Molmasse $M_w = 81000$ g/mol, unabhängig von der NaPSS-Konzentration, mit zunehmender Salzkonzentration von 0.23 auf 0.17. Bei den Polystyrolsulfonaten mit den Molmassen $M_w = 183000$ g/mol (Abbildung 28) und 353000 g/mol (Abbildung 29) ist eine deutlich schwächere Abnahme von ϕ mit zunehmender Salzkonzentration zu beobachten. Zusätzlich findet man hier eine Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der NaPSS-Konzentration, die jedoch keine Regelmäßigkeit erkennen lässt.

Die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Salzkonzentration lässt sich mit existierenden Theorien nicht zufriedenstellend erklären. Eine einfache Betrachtungsweise wäre, das Massenwirkungsgesetz auf die Dissoziation des NaPSS anzuwenden: Durch die Zugabe von niedermolekularem Salz wird die Dissoziation zurückgedrängt und der osmotische Koeffizient des NaPSS wird kleiner. Eine andere Möglichkeit wäre der Vergleich mit niedermolekularen starken Elektrolyten. Bei diesen fällt der Aktivitätskoeffizient mit steigender Ionenstärke der Lösung. Diese Abhängigkeit wird durch die *Debye-Hückel*-Theorie relativ gut beschrieben. Die Anwendung dieser Theorie zur Beschreibung von Polyelektrolytlösungen stellt allerdings nur eine sehr grobe Näherung dar, da für die Polyionen grundlegende Annahmen der Theorie (z. B. $z_e \psi \ll kT$) nicht mehr zutreffen.

Extrapoliert man die in den Abbildungen 25 bis 27 dargestellten Werte auf $c(\text{Salz}) = 0$ und trägt sie gegen das Molekulargewicht des NaPSS auf, so erhält man das in Abbildung 30 gezeigte Bild. Auch hier ist die Tendenz einer Molmassenabhängigkeit von ϕ analog der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen erkennbar.

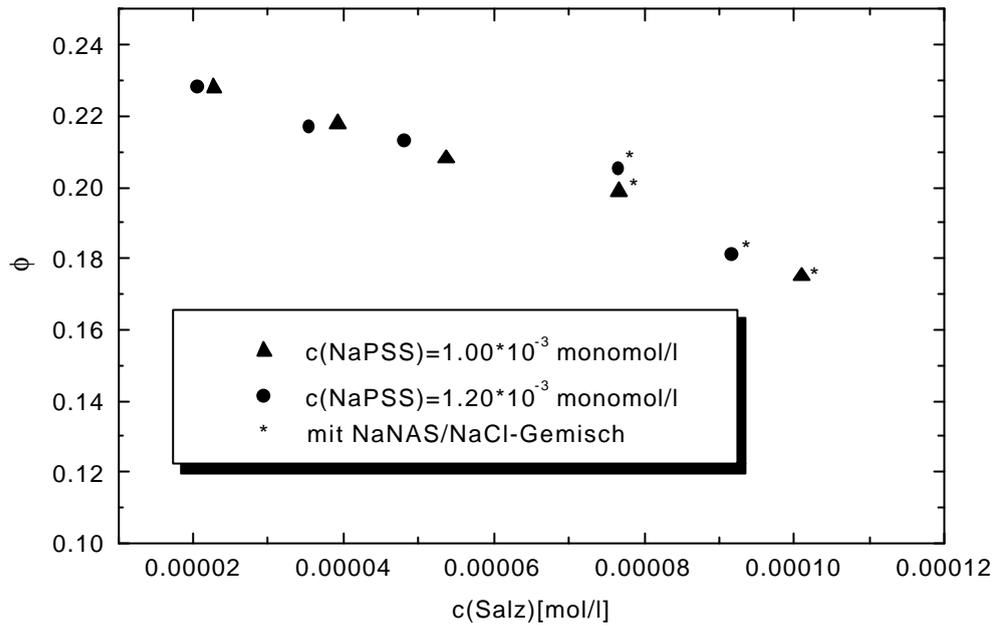


Abbildung 27: Einfluß der Salzkonzentration auf den osmotischen Koeffizienten für $c^*(\text{NaPSS}) = 1.0 \times 10^{-3}$ bzw. 1.2×10^{-3} monomol/l, $M_w = 81000$ g/mol, $T = 25^\circ\text{C}$.

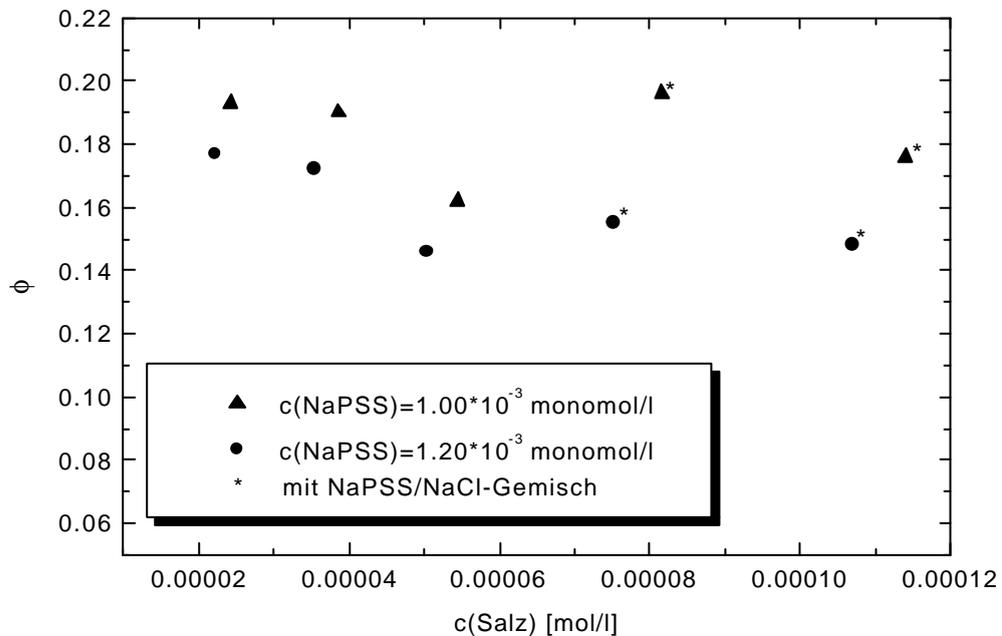


Abbildung 28: Einfluß der Salzkonzentration auf den osmotischen Koeffizienten für $c^*(\text{NaPSS}) = 1.0 \times 10^{-3}$ bzw. 1.2×10^{-3} monomol/l, $M_w = 183000$ g/mol, $T = 25^\circ\text{C}$.

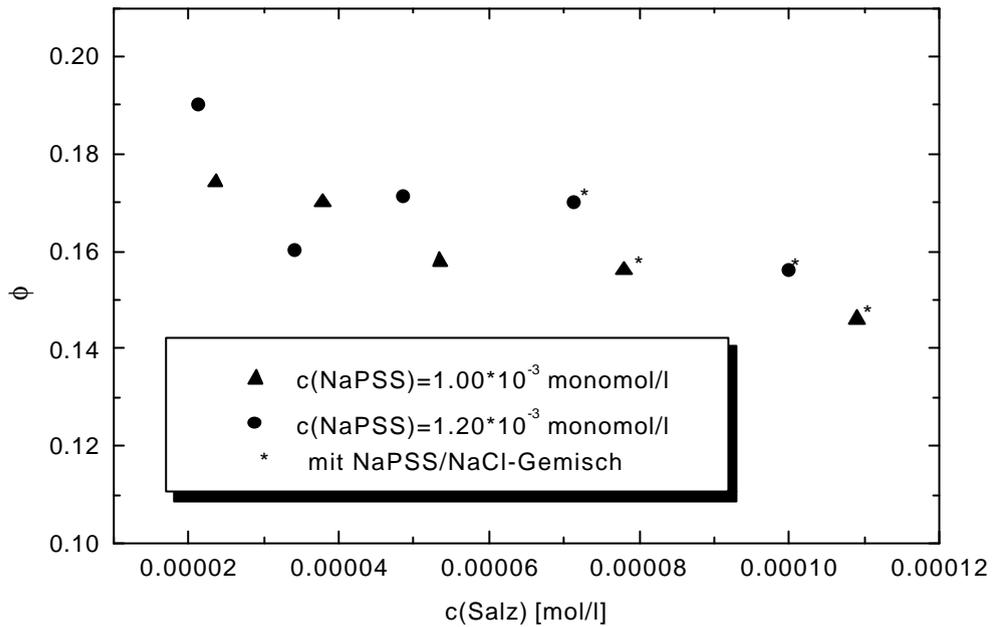


Abbildung 29: Einfluß der Salzkonzentration auf den osmotischen Koeffizienten für $c^*(\text{NaPSS}) = 1,0 \times 10^{-3}$ bzw. $1,2 \times 10^{-3}$ monomol/l, $M_w = 353000$ g/mol, $T = 25^\circ\text{C}$.

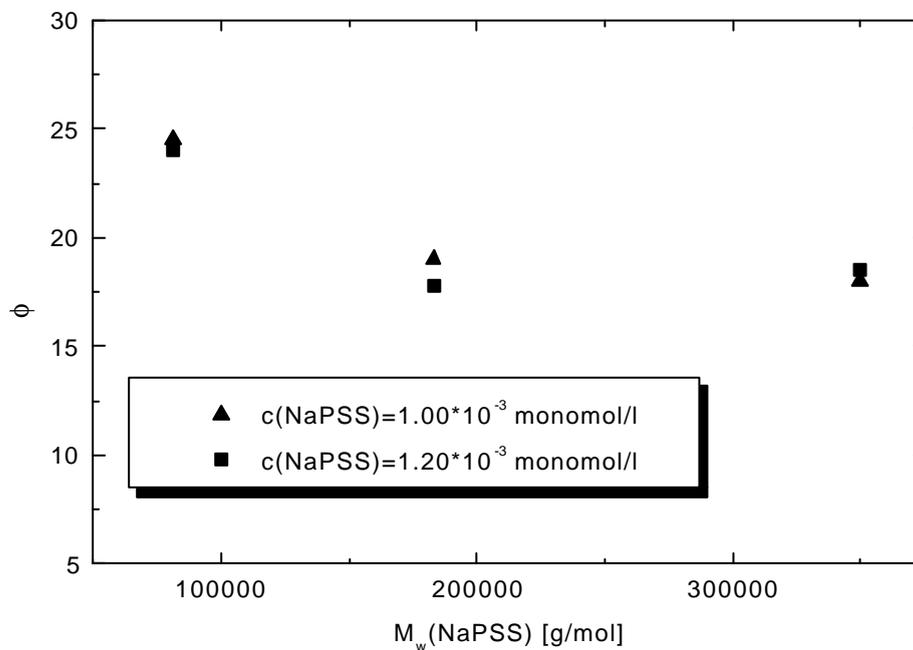


Abbildung 30: Auf $c(\text{Salz}) = 0$ extrapolierte Werte des osmotischen Koeffizienten von NaPSS mit verschiedenen Molmassen (ermittelt aus Abbildung 27 bis Abbildung 29).

4.2.4 Abhängigkeit vom Verhältnis Natriumpolystyrolsulfonat- zu Salzkonzentration

Die systematische Untersuchung der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten ϕ vom Verhältnis $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{NaNAS})$ erfolgte für Polystyrolsulfonate der Molmassen 81000, 183000 und 353000 g/mol. Die Ausgangskonzentration des NaNAS betrug bei allen Experimenten 2.2×10^{-4} mol/l. Die Ausgangskonzentrationen des NaPSS lagen bei 2.3×10^{-3} , 3.4×10^{-3} bzw. 3.4×10^{-3} monomol/l.

Im Sedimentationsgleichgewicht sind die Konzentrationen beider Komponenten vom Radius abhängig (vgl. z. B. Abbildung 16). Da die Konzentrationsprofile immer gegenläufig sind (*Donnan*-Effekt), ist auch das Verhältnis $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{NaNAS})$ vom Radius abhängig. Die durch Linien verbundenen Punkte in Abbildung 31 bis Abbildung 33 stellen jeweils Ergebnisse eines Versuchs bei verschiedenen Radien, d. h. bei verschiedenen Verhältnissen $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{NaNAS})$ dar.

Bei NaPSS der Molmasse 81000 g/mol (Abbildung 31) findet man durchgehend eine Zunahme des osmotischen Koeffizienten (0.2 auf 0.33) mit zunehmendem Verhältnis $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{NaNAS})$, wobei die Absolutwerte nur geringfügig von der Ausgangskonzentration des NaPSS abhängig sind. Für die Molmassen 183000 g/mol (Abbildung 32) und 353000 g/mol (Abbildung 33) erhält man ebenfalls mit zunehmendem Verhältnis eine Zunahme des osmotischen Koeffizienten. Die Werte von ϕ sind im Gegensatz zu denen des NaPSS mit $M_w = 81000$ g/mol deutlich von der Ausgangskonzentration des NaPSS abhängig. Auch im Verhalten für große $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{NaNAS})$ werden Abweichungen vom Verhalten des NaPSS mit $M_w = 81000$ g/mol beobachtet: Bei großen $c^*(\text{NaPSS})$ verringert sich ϕ für das NaPSS mit $M_w = 183000$ g/mol wieder geringfügig, beim NaPSS mit $M_w = 353000$ g/mol erreicht ϕ einen Grenzwert.

Die Ergebnisse zeigen, daß neben der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten ϕ von der Polyelektrolytkonzentration und von der Salzkonzentration auch ein relativ systematischer Zusammenhang zwischen ϕ und dem Verhältnis $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{Salz})$ besteht: Man findet selbst für unterschiedliche Konzentrationen von NaPSS bzw. NaNAS bei gleichem Verhältnis der Konzentrationen ähnliche osmotische Koeffizienten.

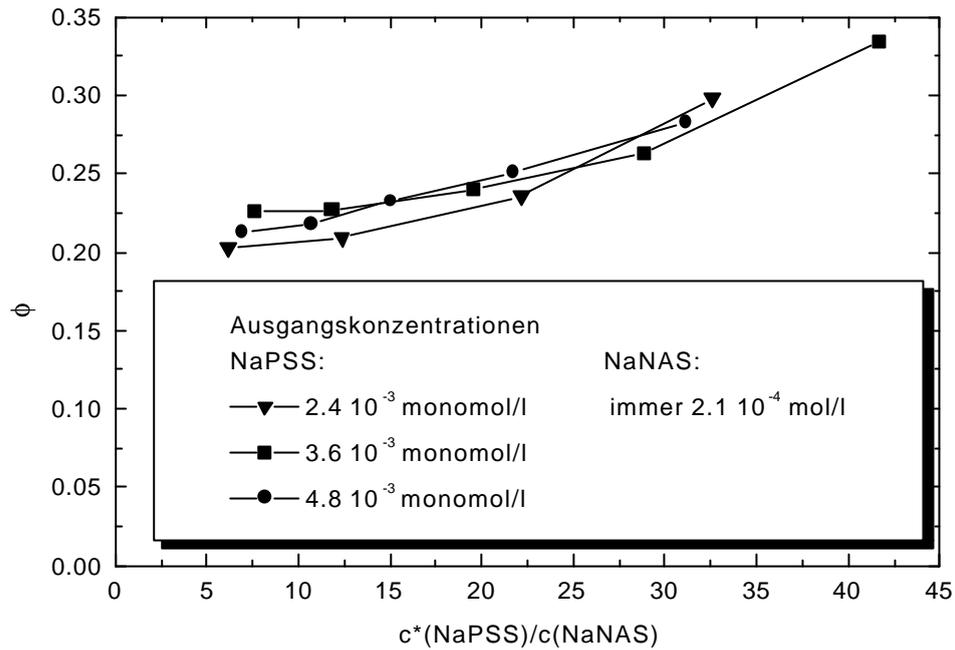


Abbildung 31: Einfluß des Verhältnisses $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{NaNAS})$ auf den osmotischen Koeffizienten von NaPSS, $M_w = 81000$ g/mol, $T = 25^\circ\text{C}$.

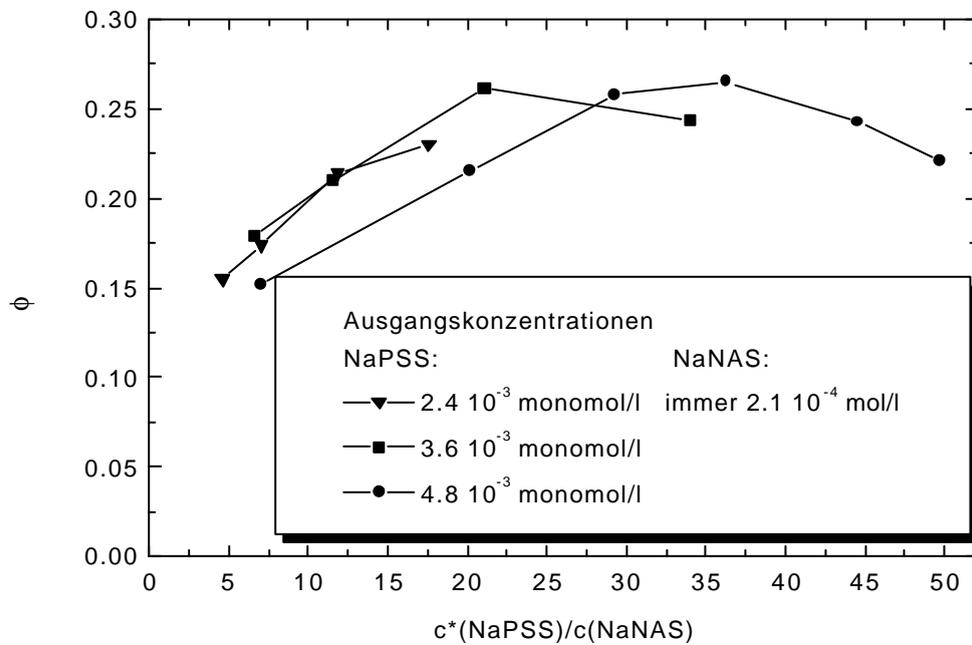


Abbildung 32: Einfluß des Verhältnisses $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{NaNAS})$ auf den osmotischen Koeffizienten von NaPSS, $M_w = 183000$ g/mol, $T = 25^\circ\text{C}$.

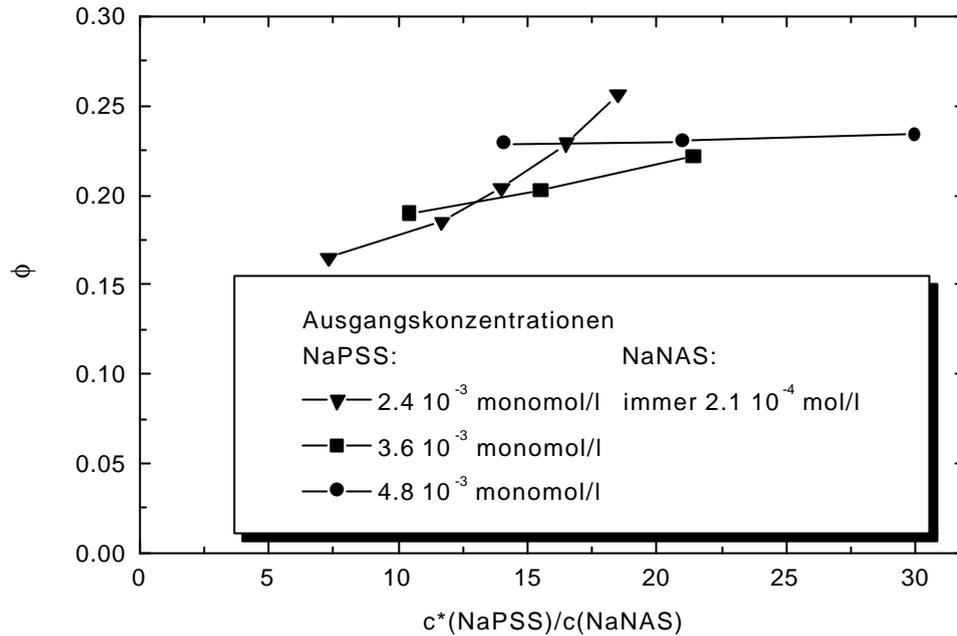


Abbildung 33: Einfluß des Verhältnisses $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{NaNAS})$ auf den osmotischen Koeffizienten von NaPSS, $M_w = 353000$ g/mol, $T = 25^\circ\text{C}$.

4.3 Osmotische Koeffizienten von Natriumpolystyrolsulfonat in salzfreier Lösung

Löst man Gleichung (50) nach z auf, so kann theoretisch auch aus dem Sedimentationsgleichgewicht einer salzfreien Lösung von NaPSS in Wasser die Zahl der thermodynamisch aktiven Gegenionen (z) bestimmt werden:

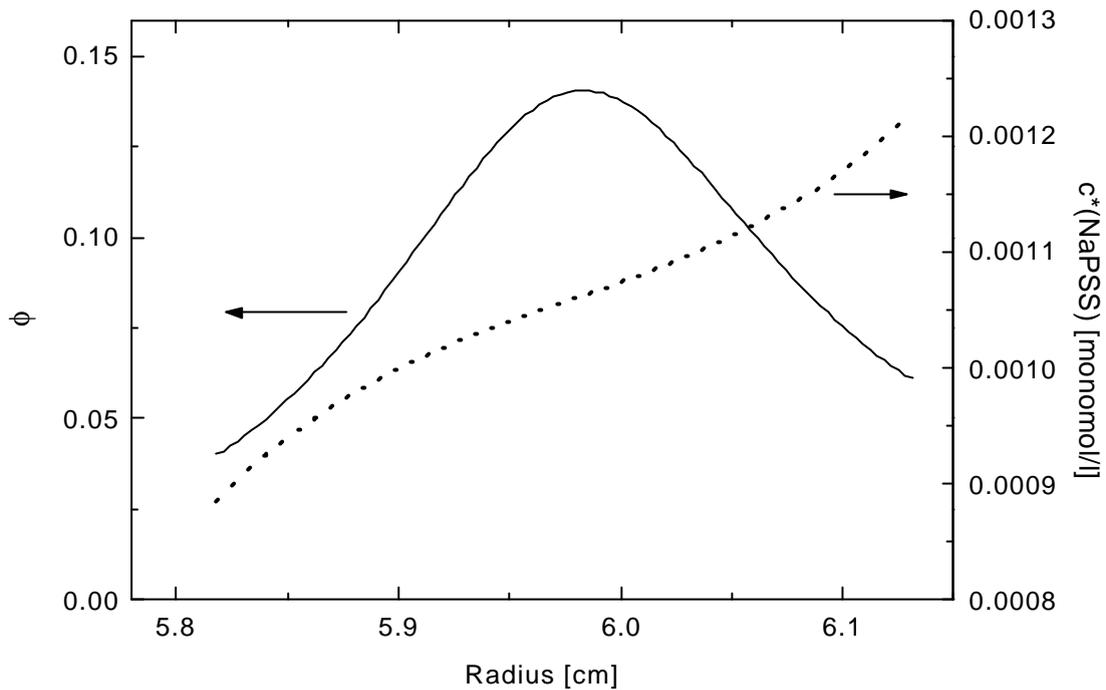
$$z = \frac{M_1(1 - \bar{v}_1\rho)\omega^2}{2RT} \left(\frac{d \ln c_1}{d(r^2)} \right)^{-1} - 1 \quad (50b)$$

Im Sedimentationsgleichgewicht nimmt die Konzentration des NaPSS mit zunehmendem Radius zu. Für jeden Punkt des Konzentrationsprofils kann nach Gl. (50b) die Zahl der thermodynamisch aktiven Gegenionen (z) und über Gl. (20) der entsprechende osmotische Koeffizient ϕ berechnet werden. Abbildung 34 zeigt das Konzentrationsprofil einer NaPSS-

Lösung ($M_w = 353000 \text{ g/mol}$) und die daraus ermittelten osmotischen Koeffizienten in Abhängigkeit vom Radius. Die Ausgangskonzentration des NaPSS lag bei $1.07 \times 10^{-3} \text{ monomol/l}$.

Die Kurve zeigt eine Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten ϕ vom Radius und damit von der Konzentration: Bis ungefähr zur Mitte der Zelle (Radius = 5.98 cm, $c^*(\text{NaPSS}) = 1.06 \times 10^{-3} \text{ monomol/l}$) nimmt ϕ zu, danach wieder ab. Bei der Auswertung des entsprechenden Versuchs mit einer NaPSS Ausgangskonzentration von $2.07 \times 10^{-3} \text{ monomol/l}$ ergab sich ein analoges Bild: Bis ca. zur Zellenmitte (hier: Radius = 6.03 cm, $c^*(\text{NaPSS}) = 2 \times 10^{-3} \text{ monomol/l}$) nimmt ϕ zu, bei größeren Radien wieder ab. D. h. man findet in zwei verschiedenen sich überschneidenden Konzentrationsbereichen bei einer jeweils kontinuierlichen Konzentrationszunahme des NaPSS eine Zu- und Abnahme des osmotischen Koeffizienten.

Der Grund für diese ungewöhnliche Ergebnis ist möglicherweise, daß die für die Auswertung verwendete Theorie von einer fremdionenfremen Lösung ausgeht. In der Praxis ist diese aber nicht verfügbar: Zum einen ist durch die Eigendissoziation des Wassers bereits eine Ionenkonzentration (H^+ und OH^-) von 10^{-7} mol/l vorhanden, zum anderen erhöht sich die Ionenkonzentration im Wasser schnell durch die CO_2 -Aufnahme aus der Luft. Die Leitfähigkeit χ des verwendeten Wassers aus der Reinstwasseranlage lag bei 0.3 bis 0.5 $\mu\text{S/cm}$ (auch das Wasser anderer Entionisierungsanlagen bzw. bidestilliertes Wasser erreichten keine kleineren Leitwerte). Berechnet man für den gefundenen Leitwert die Ionenkonzentration unter der Annahme, daß sich in der Lösung H^+ , OH^- , HCO_3^- , geringe Reste Na^+ und Cl^- befinden, so erhält man eine Ionenkonzentration von ca. $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$. Diese „Restionenkonzentration“ führt möglicherweise dazu, daß eine Auswertung nach der Theorie für salzfreie Lösungen falsche Ergebnisse liefert bzw. nicht möglich ist.



Ab

bildung 34: Konzentrationsprofil (.....) im Sedimentationsgleichgewicht und die daraus berechneten osmotische Koeffizienten () von NaPSS in salzfreier Lösung. $M_w = 353000$ g/mol, $T = 25$ °C.

Bei den Messungen unter Zugabe eines niedermolekularen Salzes mit $c(\text{Salz}) \geq 5 \times 10^{-5}$ mol/l führt die „Restionenkonzentration“ zu einem Fehler $\leq 5\%$ für die ermittelten Salzkonzentrationen und für die Steigung $dc(\text{Salz})/dr$. Da in die Berechnung von ϕ der Quotient aus $dc(\text{Salz})/dr$ und $c(\text{Salz})$ eingeht (vgl. Gl. (63)) bleibt diese von dem Fehler unbeeinflusst.

4.4 Einfluß der Polyelektrolyt- bzw. Salzkonzentration auf das Sedimentationsgleichgewicht

Bei den Untersuchungen der Sedimentationsgleichgewichte zeigte sich, daß das Konzentrationsprofil des Natriumpolystyrolsulfonats bei $c^*(\text{NaPSS}) = 10^{-3}$ monomol/l in salzfreier Lösung einen Kurvenverlauf hat, der nur unter ungewöhnlichen Annahmen mit der Theorie (Gl. (50)) erklärbar ist. Wird ein niedermolekulares Salz zugegeben, so ändert sich das Konzentrationsprofil. Die Krümmung der Kurve wechselt mit zunehmender

Salzkonzentration das Vorzeichen. Bekannt ist, daß bei einem Salzüberschuß das Konzentrationsprofil dem eines ungeladenen Referenzsystems entspricht.

In sehr stark verdünnten ($c^*(\text{NaPSS}) \approx 10^{-5}$ monomol/l) salzfreien Lösungen gab es Hinweise auf eine Abhängigkeit der Krümmung des Konzentrationsprofils von der Polyelektrolytkonzentration.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen dieser beiden Konzentrationsabhängigkeiten dargestellt.

4.4.1 Einfluß der Salzkonzentration

Die Untersuchung der Abhängigkeit des Sedimentationsgleichgewichts des NaPSS von der Konzentration des niedermolekularen Salzes erfolgte an Lösungen mit einer NaPSS-Konzentration von 1×10^{-3} monomol/l. Das Molekulargewicht des NaPSS betrug 406000 g/mol. Als niedermolekulares Salz wurde NaCl verwendet. Die Salzkonzentration wurde zwischen 0 und 2×10^{-2} mol/l variiert.

Die Konzentrationsprofile des NaPSS im Sedimentationsgleichgewicht bei verschiedenen Salzkonzentrationen sind in den Abbildungen 35 bis 38 dargestellt. In salzfreier Lösung (Abbildung 35) erhält man ein Konzentrationsprofil, dessen Krümmung mit Gl. (50) (Sedimentationsgleichgewicht salzfreier Polyelektrolytlösungen, Kapitel 2.2.3) nur dann zu beschreiben ist, wenn z sehr stark von der NaPSS-Konzentration abhängt. Erhöht man die Salzkonzentration auf 5×10^{-4} mol/l ($c(\text{Salz}) < c^*(\text{NaPSS})$) nimmt die Sedimentation zu und das Konzentrationsprofil besitzt einen Wendepunkt (Abbildung 36). Wird die Salzkonzentration auf 1×10^{-3} mol/l erhöht ($c(\text{Salz}) = c^*(\text{NaPSS})$), so setzt sich der Vorzeichenwechsel der Kurve wie in Abbildung 37 zu sehen fort. Bei $c(\text{Salz}) = 2 \times 10^{-3}$ mol/l ($c(\text{Salz}) > c^*(\text{NaPSS})$, Abbildung 38) hat das Vorzeichen der Krümmung vollständig gewechselt. Die Kurve folgt analog der eines ungeladenen Polymeren einer Exponentialfunktion.

Die gefundenen Konzentrationsprofile des NaPSS werden von der Theorie für den Fall $c(\text{Salz}) \gg c^*(\text{NaPSS})$ zufriedenstellend beschrieben. Bei $c(\text{Salz}) \leq c^*(\text{NaPSS})$ weicht die Form der Konzentrationsprofile stark von der theoretischen Beschreibung ab.

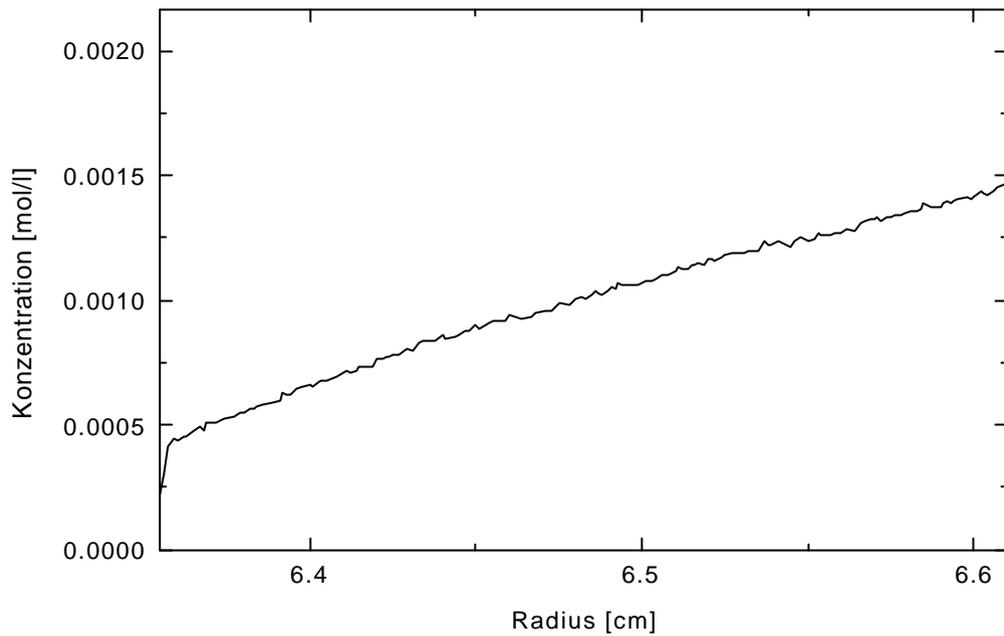


Abbildung 35: Sedimentationsgleichgewicht von NaPSS in Wasser ohne NaCl bei 12000 U/min, $c^*(\text{NaPSS}) = 1 \times 10^{-3}$ monomol/l, $T = 25^\circ \text{C}$, $M_w = 406000$ g/mol.

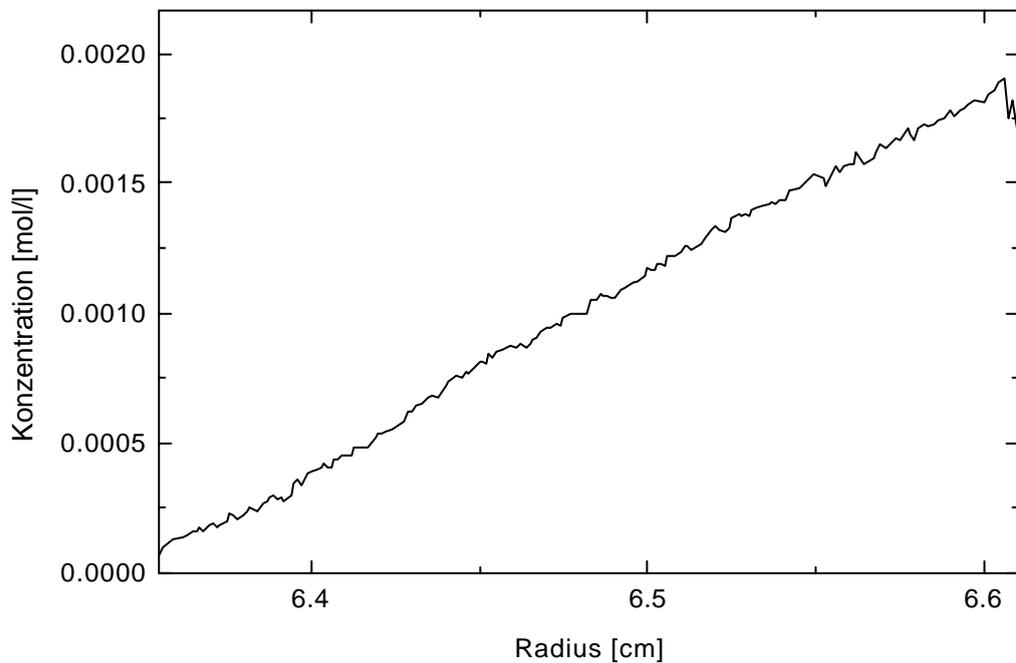


Abbildung 36: Sedimentationsgleichgewicht von NaPSS in 5×10^{-4} mol/l NaCl-Lösung bei 12000 U/min, $c^*(\text{NaPSS}) = 1 \times 10^{-3}$ monomol/l, $T = 25^\circ \text{C}$, $M_w = 406000$ g/mol.

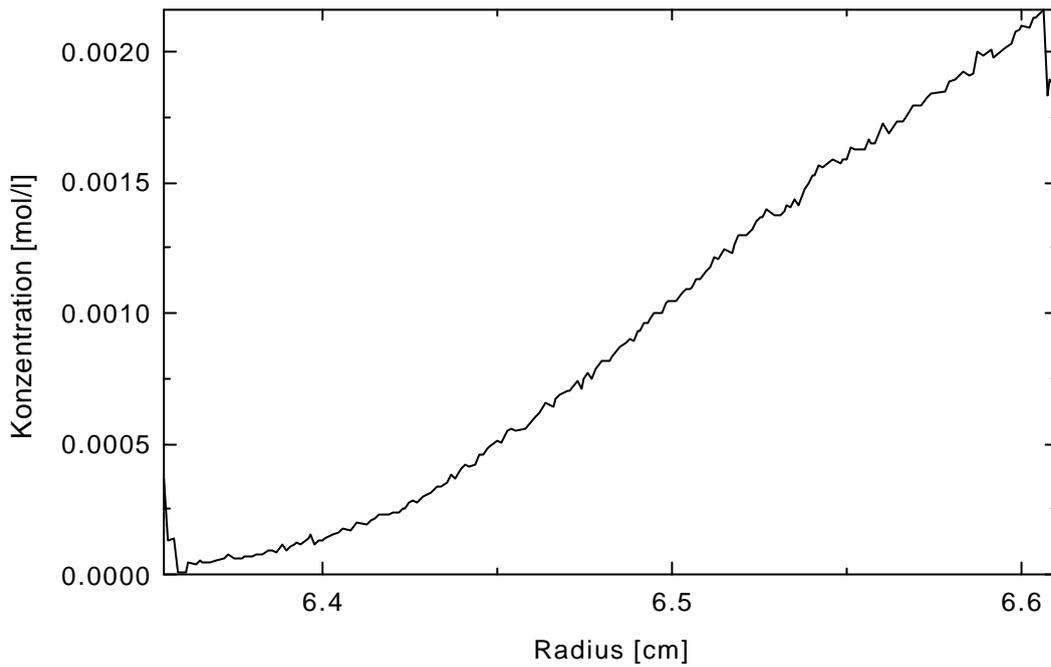


Abbildung 37: Sedimentationsgleichgewicht von NaPSS in 1×10^{-3} mol/l NaCl-Lösung bei 12000 U/min, $c^*(\text{NaPSS}) = 1 \times 10^{-3}$ monomol/l, $T = 25^\circ \text{C}$, $M_w = 406000$ g/mol.

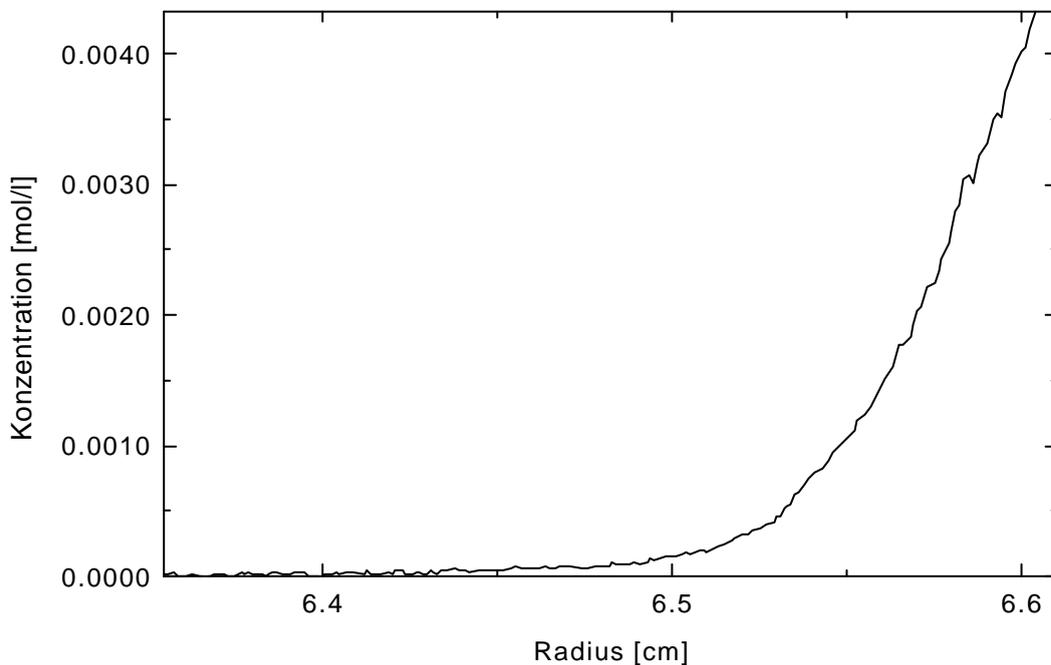


Abbildung 38: Sedimentationsgleichgewicht von NaPSS in 2×10^{-2} mol/l NaCl-Lösung bei 12000 U/min, $c^*(\text{NaPSS}) = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, $T = 25^\circ \text{C}$, $M_w = 406000$ g/mol.

4.4.2 Einfluß der Polyelektrolytkonzentration

Die Abhängigkeit der Konzentrationsprofile sehr stark verdünnter wäßriger Polyelektrolytlösungen ($c^* \approx 10^{-5}$ monomol/l) von der Polyelektrolytkonzentration wurden am Beispiel eines Polystyrolsulfonats und eines quaternisierten Poly-2-vinylpyridins untersucht.

4.4.2.1 Polystyrolsulfonat

Die Abbildungen 37 bis 39 zeigen die Konzentrationsprofile salzfreier Lösungen mit den NaPSS-Konzentrationen 1.94×10^{-5} , 4.85×10^{-5} und 9.7×10^{-5} monomol/l im Sedimentationsgleichgewicht bei 8000 U/min. Das Molmassenmittel des NaPSS beträgt $M_w = 353000$ g/mol.

Wie in Abbildung 39 gezeigt, entspricht das Konzentrationsprofil bei $c^*(\text{NaPSS}) = 1.94 \times 10^{-5}$ monomol/l dem eines ungeladenen Polymers bzw. dem eines Polyelektrolyten in einer Lösung mit einem Überschuß an niedermolekularem Salz (vgl. Abbildung 38). Mit zunehmender NaPSS-Konzentration ändert sich die Kurvenkrümmung wie in den Abbildungen 38 und 39 dargestellt. Man findet einen Wendepunkt bzw. eine entgegengesetzte Krümmung. Die Sedimentation nimmt mit zunehmender NaPSS-Konzentration deutlich ab.

Eine mögliche Ursache für den Kurvenverlauf bei $c^*(\text{NaPSS}) = 1.94 \times 10^{-5}$ monomol/l wäre, daß die Ionenkonzentration im verwendeten Wasser ($\chi \leq 0.5 \mu\text{S/cm}$) noch so groß gegenüber der NaPSS-Konzentration ist, daß man von einem Salzüberschuß sprechen kann. Berechnet man die Ionenkonzentration im Wasser für $0.5 \mu\text{S/cm}$ unter der Annahme, daß in der Lösung H^+ und OH^- -Ionen (Dissoziation des Wassers) sowie Reste von Na^+ und Cl^- -Ionen vorliegen, dann erhält man eine Ionenkonzentration von 2.5×10^{-6} mol/l. Diese liegt eine Zehnerpotenz unter der Konzentration des NaPSS. Wie die Untersuchung der Abhängigkeit der Kurvenform von der Salzkonzentration (Kapitel 4.4.1) gezeigt hat, findet man einen derartigen, exponentiellen Kurvenverlauf erst bei einem Salzüberschuß. Folglich ist es unwahrscheinlich, daß die niedermolekularen Ionen im Wasser die Ursache für die Kurvenform sind. Eine andere Möglichkeit wäre, daß das NaPSS in solch hochverdünnten Lösungen nur so weit dissoziiert, daß es gerade noch in Lösung geht. Aufgrund der dadurch geringen effektiven Ladungsdichte am Polyanion ist es denkbar, daß sich das NaPSS bezüglich der Sedimentation annähernd wie ein ungeladenes Polymer verhält. Unterstützt

wird diese These von der Tatsache, daß man mit abnehmender NaPSS-Konzentration immer kleinere osmotische Koeffizienten (d. h. weniger freie Gegenionen) findet.

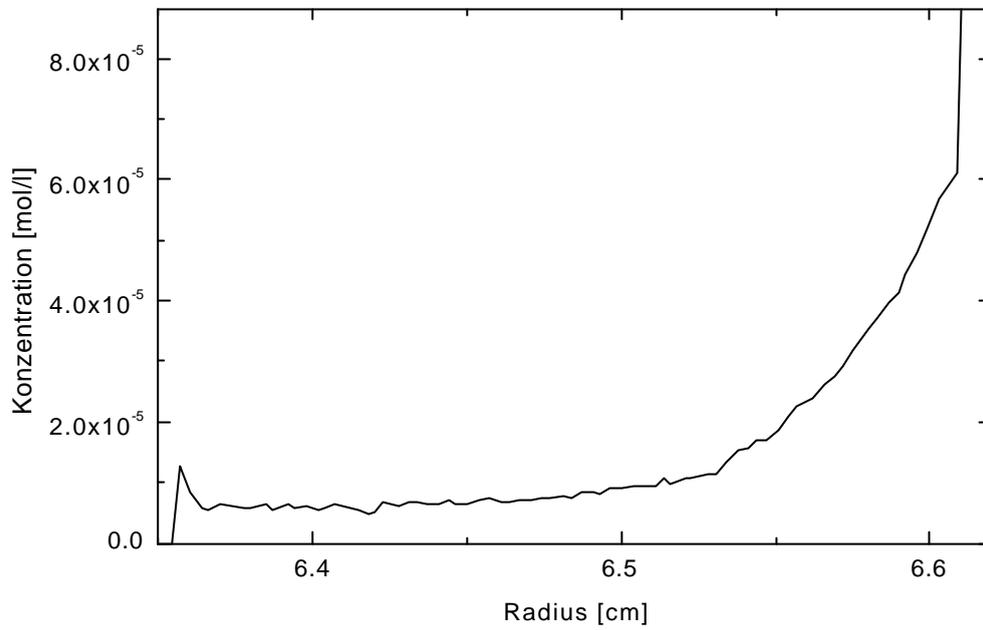


Abbildung 39: Sedimentationsgleichgewicht von NaPSS in Wasser bei 8000 U/min, $c^*(\text{NaPSS}) = 1.94 \times 10^{-5}$ monomol/l, $T = 25^\circ \text{C}$, $M_w = 353000$ g/mol.

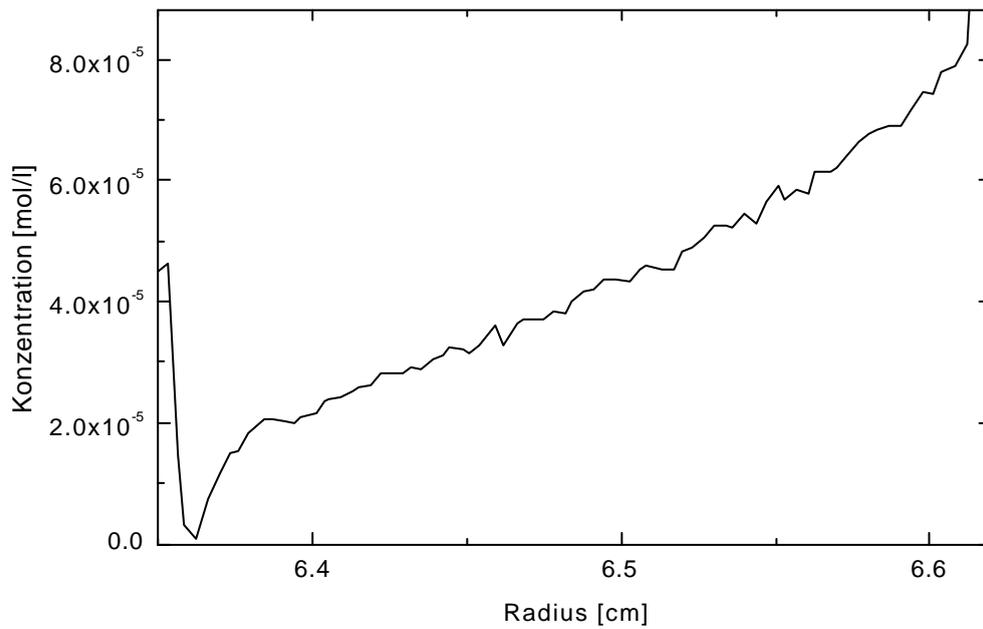


Abbildung 40: Sedimentationsgleichgewicht von NaPSS in Wasser bei 8000 U/min, $c^*(\text{NaPSS}) = 4.85 \times 10^{-5}$ monomol/l, $T = 25^\circ \text{C}$, $M_w = 353000$ g/mol.

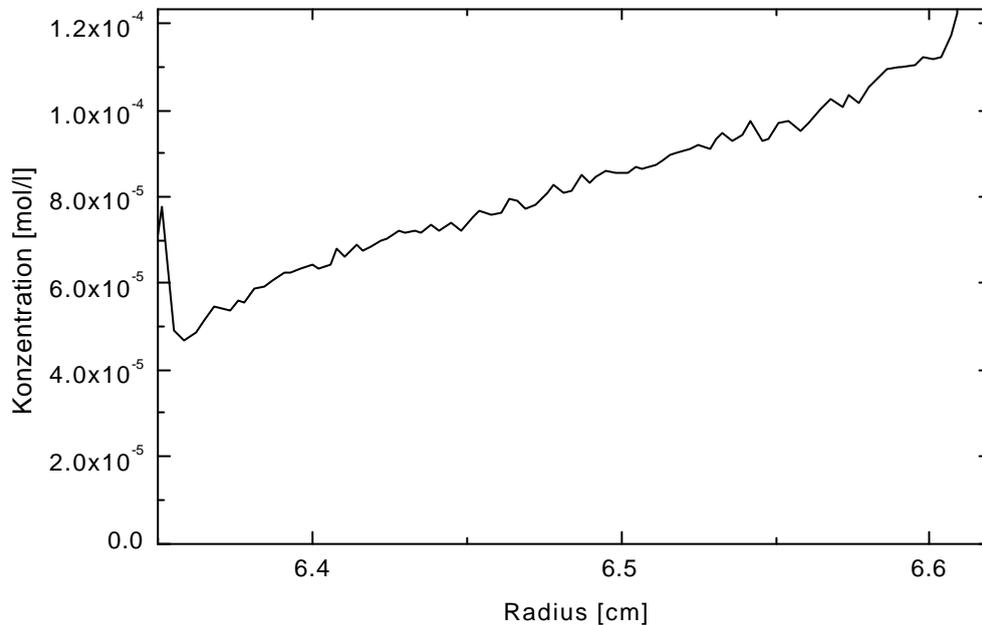


Abbildung 41: Sedimentationsgleichgewicht von NaPSS in Wasser bei 8000 U/min, $c^*(\text{NaPSS}) = 9.70 \times 10^{-5}$ monomol/l, $T = 25^\circ \text{C}$, $M_w = 353000$ g/mol.

4.4.2.2 Polyvinylpyridin

Die Abbildungen 40 bis 42 zeigen die Konzentrationsprofile stark verdünnter Lösungen quaternisierter Poly-2-vinylpyridine (Q-PVP) bei Konzentrationen zwischen 1.93×10^{-5} und 2.27×10^{-4} monomol/l. Wie bei NaPSS (vgl. Kapitel 4.4.2.1) findet man (bei gleichbleibender Drehzahl) eine geringere Sedimentation mit zunehmender Polyelektrolytkonzentration. Ein vergleichbarer Vorzeichenwechsel der Kurvenkrümmung mit steigender Polyelektrolytkonzentration, wie man ihn bei NaPSS findet, ist bei Q-PVP nicht zu beobachten. Das Konzentrationsprofil hat bereits bei der am stärksten verdünnten Lösung die Krümmung, die in salzfreien Lösungen in der Regel zu finden ist.

Ungeklärt ist, weshalb beim Q-PVP bei extrem kleinen Konzentrationen nicht, ähnlich wie beim NaPSS, ein Kurvenverlauf analog zu dem eines ungeladenen Polymers zu finden ist. Es ist denkbar, daß der Vorzeichenwechsel der Kurvenkrümmung erst bei noch geringeren Konzentrationen stattfindet. Diese sind aber auf Grund der begrenzten Empfindlichkeit der Absorptionsoptik experimentell nicht zugänglich. Ein weiteres Problem bei Experimenten

mit noch kleineren Konzentrationen ist, daß man mit der Polyelektrolytkonzentration in die Nähe der unvermeidlichen (Rest-) Ionenkonzentration im Wasser kommt. Es ist dann nicht mehr möglich zu entscheiden, ob Ladungseffekte nicht auftreten oder durch die Abschirmung der (Rest-) Ionen unterdrückt werden.

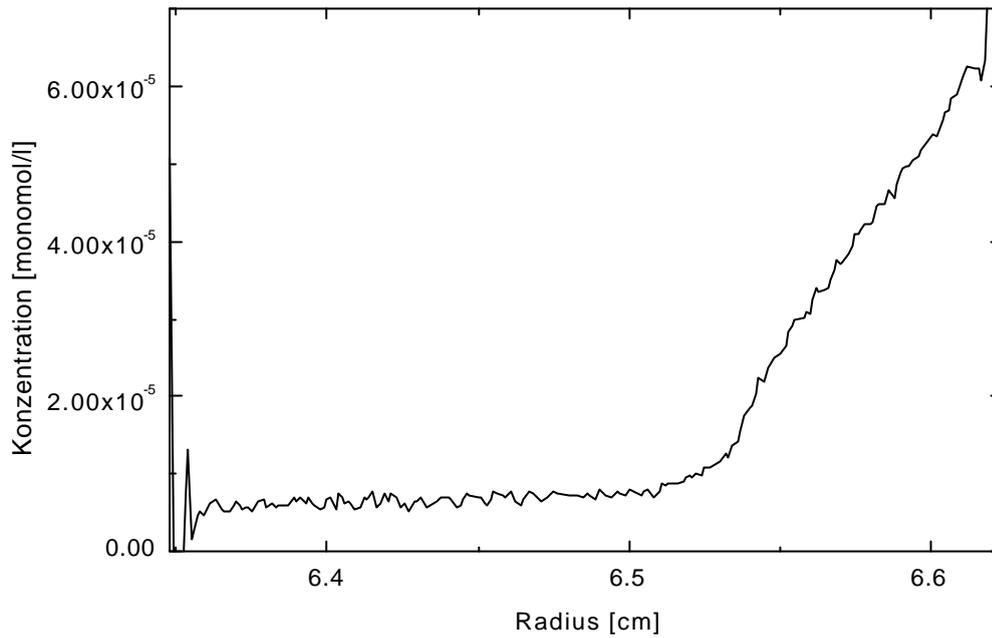


Abbildung 42: Sedimentationsgleichgewicht von PVP Cl Et 10^4 in Wasser bei 30000 U/min, $c^*(\text{PVP Cl Et } 10^4) = 1.93 \times 10^{-5}$ monomol/l, $T = 25^\circ\text{C}$.

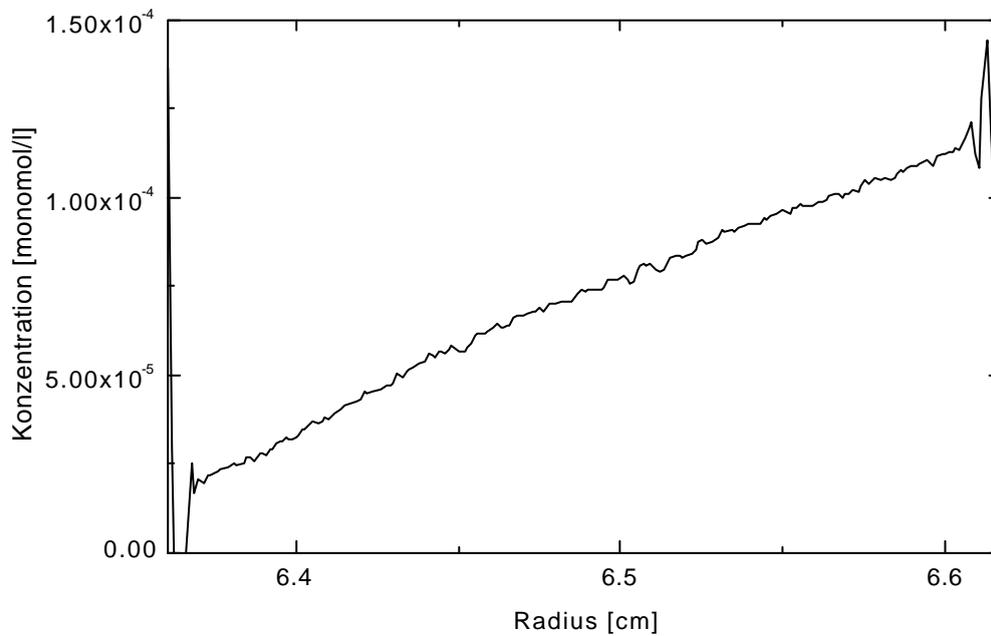


Abbildung 43: Sedimentationsgleichgewicht von PVP Cl Et 10^4 in Wasser bei 30000 U/min, $c^*(\text{PVP Cl Et } 10^4) = 7.33 \times 10^{-5}$ monomol/l, $T = 25^\circ\text{C}$.

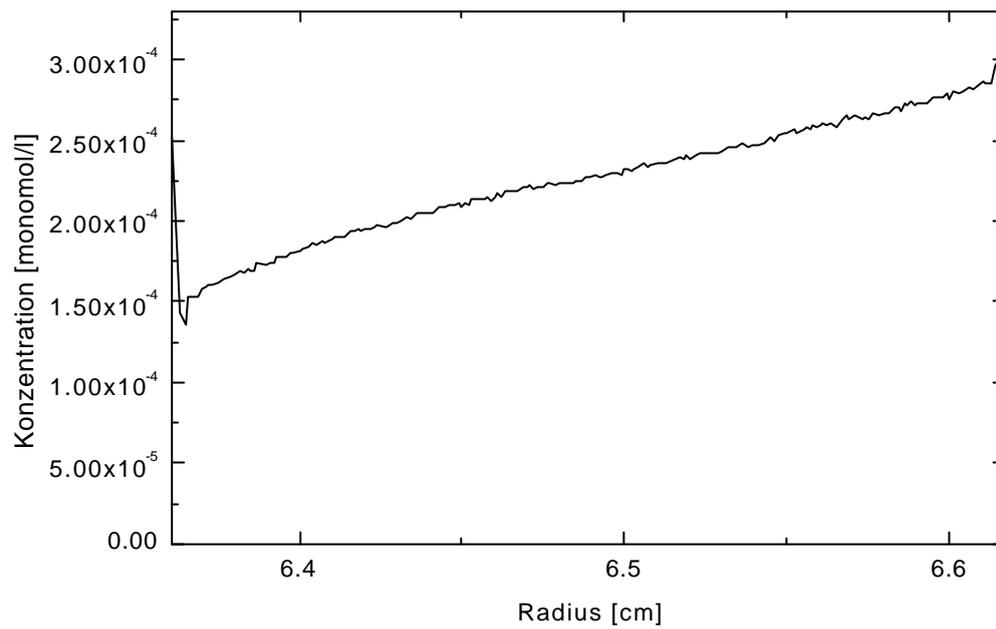


Abbildung 44: Sedimentationsgleichgewicht von PVP Cl Et 10^4 in Wasser bei 30000 U/min, $c^*(\text{PVP Cl Et } 10^4) = 2.27 \times 10^{-4}$ monomol/l, $T = 25^\circ \text{C}$.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchung der Sedimentationsgleichgewichte von Polyelektrolytlösungen mit und ohne niedermolekulares Salz stellt eine hochempfindliche Methode zur Ermittlung thermodynamischer Eigenschaften dar, mit der das Verhalten auch in stark verdünnten Lösungen beobachtet werden kann. Es hat sich gezeigt, daß mit Sedimentationsgleichgewichtsexperimenten in einer analytischen Ultrazentrifuge osmotische Koeffizienten für verdünnte Polyelektrolytlösungen, die ein niedermolekulares Salz enthalten, gut reproduzierbar ermittelt werden können.

Die osmotischen Koeffizienten (ϕ) eng verteilter Natriumpolystyrolsulfonate (NaPSS) zeigen, im Widerspruch zu bekannten Modellvorstellungen, eine deutliche Abhängigkeit von der Molmasse. Der nach *Mannings* Theorie berechnete Wert von 0.18 wird für Molmassen bis ca. 300000 g/mol gefunden. Bei größeren Molmassen ($M_w = 10^6$ g/mol) sinkt ϕ bis auf einen Wert von 0.1. Die beobachtete Molmassenabhängigkeit von ϕ steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Experimenten, bei denen ϕ durch Membranosmometrie bzw. Potentiometrie ermittelt wurde^{51, 52}. Die übereinstimmenden Ergebnisse der Messungen und der Widerspruch zur Theorie unterstreichen die Notwendigkeit der Erweiterung der theoretischen Grundlagen.

Für die Abgängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Konzentration des Natriumpolystyrolsulfonats liefert das Zellmodell eine tendenziell richtige Beschreibung: Mit abnehmender NaPSS-Konzentration verringert sich der Wert für ϕ . Die Experimente ergeben, daß bei einer konstanten Salzkonzentration von 2.2×10^{-4} mol/l ϕ mit zunehmender NaPSS-Konzentration (2.6×10^{-4} bis 5.8×10^{-3} monomol/l) von 0.05 auf 0.22 steigt. Die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der NaPSS-Konzentration deckt sich mit Beobachtungen, die bei der Ermittlung von ϕ durch Membranosmometrieexperimente gemacht wurden¹⁹.

Bei konstanter NaPSS-Konzentration ($c^*(\text{NaPSS}) = 1 \times 10^{-3}$ bzw. 1.2×10^{-3} monomol/l) findet man eine Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Salzkonzentration. Mit zunehmender Salzkonzentration (2×10^{-5} bis 1×10^{-3} mol/l) wird der osmotische Koeffizient kleiner. Die Untersuchung der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten vom Verhältnis $c^*(\text{NaPSS})/c(\text{Salz})$ ergibt, daß ϕ mit zunehmendem Verhältnis, unabhängig von den absoluten Konzentrationen der Komponenten, größer wird.

Die Untersuchung von Polyelektrolyten in salzfreien Lösungen hat sich als problematisch erwiesen. Die Ermittlung des osmotischen Koeffizienten von salzfreien NaPSS-Lösungen ergibt eine fragwürdige Konzentrationsabhängigkeit: Bei kontinuierlich steigender NaPSS-

Konzentration findet man eine Zunahme des osmotischen Koeffizienten bis zur Mitte des untersuchten Konzentrationsbereichs. Danach nimmt er wieder ab. Eine Ursache für dieses vermutlich falsche Ergebnis könnten Reste niedermolekularer Salze sowie nicht vermeidbare Ionen (H^+ , OH^- , HCO_3^-) in den Lösungen sein. Diese können bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden, da ihre Konzentrationsverteilung in der Lösung nicht bekannt ist.

Bei den Konzentrationsprofilen der NaPSS-Lösungen ($c^*(\text{NaPSS}) = 10^{-3}$ monomol/l) stellt man eine Abhängigkeit der Kurvenkrümmung von der Salzkonzentration fest. Bei einem Salzüberschuß erhält man ein Konzentrationsprofil, das sich durch eine Exponentialfunktion beschreiben läßt (wie bei einem ungeladenen Polymer). Beim Übergang zu geringeren Salzkonzentrationen wechselt die Krümmung das Vorzeichen. In salzfreier Lösung erhält man ein Konzentrationsprofil, das nicht ohne weiteres mit der entsprechenden Theorie zu beschreiben ist.

In stark verdünnten salzfreien Lösungen ($c^*(\text{NaPSS}) \approx 10^{-5}$ monomol/l) zeigt das Konzentrationsprofil eine auffällige Abhängigkeit von der NaPSS-Konzentration. Mit abnehmender Konzentration findet hier ebenfalls ein Vorzeichenwechsel der Krümmung des Konzentrationsprofils statt. Dieser läßt sich jedoch nicht auf Reste niedermolekularer Salze (s. o.) zurückführen. Bei analogen Untersuchungen an quaternisierten Poly-2-vinylpyridinen wurde kein Vorzeichenwechsel beobachtet.

6 Literaturverzeichnis

- ¹ K. S. Schmitz, *Macroions in Solution and Colloidal Suspension*, VCH, New York, (1993).
- ² S. Förster, M. Schmidt, *Polyelectrolytes in Solution* in *Adv. Polym. Sci.*, **120**, Springer Verlag, (1995), 51.
- ³ A. Katchalsky, H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.*, **6**, (1951), 145.
- ⁴ J.L. Koenig, A. C. Angood, J. Semen, B. Lando, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, (1969), 7250.
- ⁵ J. C. Salamone, I. Ahmed, P. Elayaperumal, M. K. Raheja, A. C. Watterson, A. P. Olson, *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, (1986), 269.
- ⁶ P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, (1987).
- ⁷ G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, Bearbeitung G. W. Herzog, Vieweg & Sohn, Wiesbaden, (1984).
- ⁸ J. J. Hermans, J. T. G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, **67**, (1948), 761.
- ⁹ G. E. Kimball, M. Cutler, H. Samelson, *J. Phys. Chem.*, **56**, (1952), 57.
- ¹⁰ P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **21**, (1953), 162.
- ¹¹ M. Nagasawa, I. Noda, T. Takahashi, N. Shimamoto, *J. Phys. Chem.*, **76**, (1972), 2286.
- ¹² T. Alfrey, P. W. Berg, Morawetz, *J. Polym. Sci.*, **7**, (1948), 543.
- ¹³ F. Oosawa, *J. A. Chem. Soc.*, **23**, (1957), 421.
- ¹⁴ U. P. Strauss, *J. A. Chem. Soc.*, **80**, (1965), 6498.
- ¹⁵ A. Katchalsky, *Pure Appl. Chem.*, **26**, (1971), 327.
- ¹⁶ A. Katchalsky, Z. Alexandrowicz, O. Kedem, *Chemical Physics of Ionic Solutions*, B. E. Conway, R. G. Barradas Eds., John Wiley & Sons, New York, (1966), 295.
- ¹⁷ L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, (1949), 627.
- ¹⁸ S. Oman, *Makromol. Chem.*, **175**, (1974), 2133, 2141.
- ¹⁹ S. Oman, *Makromol. Chem.*, **178**, (1977), 475.
- ²⁰ L. Wang, V. A. Bloomfield, *Macromolecules*, **23**, (1990), 809.
- ²¹ A. Takahashi, N. Kato, M. Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, **74**, (1970), 944.
- ²² G. S. Manning, *J. Chem. Phys.*, **51**, (1969), 924, 934, 3249.
- ²³ G. S. Manning, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, (1972), 117.
- ²⁴ G. S. Manning, *Polyelectrolytes*, E. Selegny ed., J. Reichel Publ. Comp., Dordrecht, (1974).
- ²⁵ J. Skolnick, M. Fixman, *Macromolecules*, **10**, (1977), 944.
- ²⁶ T. Odijk, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, (1977), 477.
- ²⁷ T. Odijk, *Polymer*, **19**, (1978), 989.
- ²⁸ M. Sedláč, E. J. Amis, *J. Chem. Phys.*, **96**, No.1, (1992), 817.
- ²⁹ S. Förster, M. Schmidt, M. Antonietti, *Polymer*, **31**, (1990), 781.
- ³⁰ F. G. Donnan, *Z. Elektrochem.*, **17**, (1911), 572.

-
- ³¹ R. M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *Proc Nat. Acad. Sci. USA*, **37**, (1951), 579
- ³² M. Le Bret, B. H. Zimm, *Biopolymers*, **23**, (1984), 287
- ³³ O. Lamm, *Arkiv Mat. Astron. Fysik*, **21B**, No. 2 (1929).
- ³⁴ O. Lamm, *Z. Phys. Cem, Abt. A*, **143**, (1929), 177.
- ³⁵ H. Fujita, *Mathematical Theory of Sedimentation Analysis*, Academic Press, New York, (1962).
- ³⁶ H. Fujita, *Foundations of Ultracentrifugal Analysis*, John Wiley & Sons, New York, (1975).
- ³⁷ J. E. Blair, W. Williams, *J. Phys. Chem.*, **68**, (1964), 161.
- ³⁸ K. E. Van Holde, R. L. Baldwin, *J. Phys. Chem.*, **62**, (1958), 734.
- ³⁹ J. W. Williams, K. E. Van Holde, R. Baldwin, H. Fujita, *Chem. Rev.*, **58** (1958), 715.
- ⁴⁰ H. Faxén, *Arkiv Mat. Astron. Fysik*, **21B**, No.2, (1929), 1.
- ⁴¹ W. J. Archibald, *Phys. Rev.*, **53** (1938), 746.
- ⁴² W. J. Archibald, *Phys. Rev.*, **54** (1938), 371.
- ⁴³ W. J. Archibald, *Ann. N. Y. Acad. Sci*, **43** (1942), 211.
- ⁴⁴ R. J. Goldberg, *J. Phys. Chem.*, **57**, (1953), 194.
- ⁴⁵ K. O. Pedersen, *Z. physik. Chem.*, **A170**, (1934), 41.
- ⁴⁶ T. Svedberg, K. O. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Clarendon Press, Oxford, (1940).
- ⁴⁷ A. C. Poshkus, *In d. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10 (1)**, 72, (1971).
- ⁴⁸ H. Vink, *Makromol. Chem.*, **182**, 279, (1981).
- ⁴⁹ E. Funda, Diplomarbeit, Stuttgart, (1986).
- ⁵⁰ P. M. Budd, *Progr. Colloid Polym. Sci*, **94**, (1994), 107.
- ⁵¹ S. Oman, *Makromol. Chem.*, **175**, (1974), 2133, 2141.
- ⁵² C. Wandrey, *Polyelektrolyte-Makromolekulare Parameter und Elektrolytverhalten*, Cuvillier Verlag, Göttingen, (1997).

Anhang A

Geräteeinstellungen für die Ultrazentrifuge

A1. Wellenlängenscan

Menü 'Set up scan':

-Cell parameters:

Wavelength scan:	Yes
Mode:	Step
Step size:	2 nm
Number of averages:	3-5
Minimum wavelength:	190 nm
Maximum wavelength:	400 nm
Minimum radius:	6.50 cm
Maximum radius:	0.00 cm
Radial step movement:	0.05 cm

-XL run parameters:

Run duration:	Hold mode
Speed:	3000 rpm
Temperatur:	25 °C
Decel profile:	0
Accel Profile:	0
Analytical acceleration:	999 rpm/sec

A2. Sedimentationsgleichgewichtsexperimente mit NaPSS und NaNAS

Menü 'Set up scan':

-Cell parameters:

Radial scan:	Yes
Mode:	Continious
Step size:	0.001 cm
Number of averages:	10-15
Minimum radius:	5.80 cm
Maximum radius:	7.20 cm
Wavelength 1:	262 nm
Wavelength 2:	370 nm

Wavelength 3: 0 nm

-Auto scan parameters:

Number of times to scan: 50
 Time between scans: 240 minutes
 Delayed start time: 0 minutes

-XL run parameters:

Run duration: Hold mode
 Speed: 4000-15000 rpm
 Temperatur: 25 °C
 Decel profile: 0
 Accel Profile: 0
 Analytical acceleration: 999 rpm/sec

A3. Sedimentationsgleichgewichtsexperimente ohne niedermolekulares Salz

Menü 'Set up scan':

-Cell parameters:

Radial scan: Yes
 Mode: Continious
 Step size: 0.001 cm
 Number of averages: 10-15
 Minimum radius: 5.80 cm
 Maximum radius: 7.20 cm
 Wavelength 1: 262 nm
 Wavelength 2: 0 nm
 Wavelength 3: 0 nm

-Auto scan parameters:

Number of times to scan: 50
 Time between scans: 240 minutes
 Delayed start time: 0 minutes

-XL run parameters:

Run duration: Hold mode
 Speed: 8000-40000 rpm
 Temperatur: 25 °C

Decel profile: 0
Accel Profile: 0
Analytical acceleration: 999 rpm/sec

A4. Molmassenbestimmung von NaPSS

Menü 'Set up scan':

-Cell parameters:

Radial scan: Yes
Mode: Continuous
Step size: 0.001 cm
Number of averages: 15
Minimum radius: 5.80 cm
Maximum radius: 7.20 cm
Wavelength 1: 262 nm
Wavelength 1: 0 nm
Wavelength 1: 0 nm

-Auto scan parameters:

Number of times to scan: 50
Time between scans: 240 minutes
Delayed start time: 0 minutes

-XL run parameters:

Run duration: Hold mode
Speed: 1000-4000 rpm
Temperatur: 25 °C
Decel profile: 0
Accel Profile: 0
Analytical acceleration: 999 rpm/sec

A5. Bestimmung der Polydispersität von NaPSS

Menü 'Set up scan':

-Cell parameters:

Radial scan: Yes

Mode:	Step
Step size:	0.005 cm
Number of averages:	15
Minimum radius:	5.80 cm
Maximum radius:	7.20 cm
Wavelength 1:	262 nm
Wavelength 1:	0 nm
Wavelength 1:	0 nm

-Auto scan parameters:

Number of times to scan:	25-30
Time between scans:	5 minutes
Delayed start time:	0 minutes

-XL run parameters:

Run duration:	Hold mode
Speed:	45000 rpm
Temperatur:	25 °C
Decel profile:	0
Accel Profile:	0
Analytical acceleration:	999 rpm/sec