

bestätigt. Beim Ni-Dimethyl-porphyrin liegt sicher kein normaler, sondern ein Durchdringungs-Komplex vor.

Von F. Haurowitz ist dann nochmals der Ni-Tetramethyl-hämatoporphyrin-ester untersucht worden. Es gelang nicht, Krystalle zu erhalten, das Präparat blieb auch bei wiederholtem Umscheiden aus Pyridin-Methanol oder Eisessig-Methanol amorph. Es hatte jedoch den berechneten Ni-Gehalt. Eine von H. Kittel durchgeführte magnetische Messung ergab  $\chi_{\text{mol}} = +580 \cdot 10^{-6}$ , unabhängig von der Feldstärke; aber bei einer zweiten Messung am Nachmittag des gleichen Tages fand man  $\chi_{\text{mol}} = -36 \cdot 10^{-6}$ ! Das früher gemessene Präparat, das stark paramagnetisch gewesen war, gab nun  $\chi_{\text{mol}} = -158 \cdot 10^{-6}$ , war also schwach diamagnetisch. Diese Schwankungen zeigen, daß die Präparate nicht einheitlich sind und ihre Suszeptibilität ändern. Es ist zu vermuten, daß sie Lösungsmittel komplex an Ni gebunden enthalten, trotzdem bei 110° getrocknet wurde, und daß beim Altern allmählich Lösungsmittel abgegeben oder Wasser aufgenommen wird. Aus den magnetischen Messungen an diesem Ni-Salz können daher Aussagen über die Bindungsart nicht abgeleitet werden.

Wir teilen diese Ergebnisse gemeinsam mit, um damit zum Ausdruck zu bringen, daß irgendwelche wesentlichen Differenzen zwischen unseren Messungen nicht mehr bestehen. Wir sind übereingekommen, daß die weitere magnetische Untersuchung der Porphyrin-Metall-Komplexe durch A. Treibs und L. Klemm erfolgen soll; ein ausführlicher Bericht über diese Messungen wird nach Abschluß der Untersuchung erfolgen.

Am Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die Ni-Verbindung des Mesoporphyrin-esters nicht fluoresciert, obwohl sie diamagnetisch ist; sie verhält sich also in dieser Hinsicht wie die paramagnetischen Porphyrin-Metall-Komplexe. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, daß die Ni-Verbindung trotz ihrer diamagnetischen Suszeptibilität eine inkomplette Zwischenschicht von nur 16 (statt 18) Außen-elektronen besitzt<sup>4)</sup>. Die Schlußfolgerung von F. Haurowitz betreffs Fluoreszenz und Absorptionsspektrum muß also für diese Verbindung modifiziert werden.

#### 454. H. Staudinger und H. Lohmann: Über hochpolymere Verbindungen, 125. Mitteil.<sup>1)</sup>: Molekulargewichts-Bestimmungen an hochmolekularen Poly-äthylenoxyden.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]  
(Eingegangen am 11. November 1935.)

In den letzten Jahren war bei einer großen Zahl von niedermolekularen einheitlichen Verbindungen, sowie von Hemi-kolloiden bis zu einem Molekulargewicht von etwa 10000 der Nachweis geführt worden, daß sich die Kettenlänge ihrer Faden-Moleküle und somit auch ihr Molekulargewicht nach der Gleichung  $\eta_{\text{sp}}(1.4\%) = y \cdot n$  bestimmen läßt, wobei y der Viscositätswert für ein Kettenglied und n die Kettengliederzahl ist<sup>2)</sup>. Wir benutzten dann die Viscositäts-Methode auch zur Bestimmung des Molekulargewichts von Meso-kolloiden und Eu-kolloiden, also von Verbindungen vom Molekular-

<sup>4)</sup> vergl. dazu L. Klemm u. W. Klemm, Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 82 [1935].

<sup>1)</sup> 123. u. 124. Mitteilung von H. Staudinger u. K. Rössler erscheint B. **69**, Januar-Heft [1936].

<sup>2)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), im folgenden als „Buch“ zitiert; ferner Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].

gewicht 10000 bis 100000 und mehr und hielten die Extrapolation für berechtigt, weil Hemi-kolloide, Meso-kolloide und Eu-kolloide<sup>3)</sup> in den polymer-homologen Reihen kontinuierlich durch Übergänge verbunden sind und keine sprungweisen Änderungen der Eigenschaften ihrer kolloiden Lösungen auftreten. Es ließ sich dann auch weiter durch Umrechnung früherer Versuche zeigen, daß z. B. zwischen den nach der osmotischen Methode bestimmten Molekulargewichten von meso-kolloiden Cellulose-acetaten und der Viscosität ihrer verdünnten Lösungen dieselben Zusammenhänge wie bei niedermolekularen Stoffen bestehen<sup>4)</sup>.

Wir versuchten nun noch an einem weiteren Beispiel nachzuprüfen, wie weit die verschiedenen Methoden der Molekulargewichts-Bestimmung bei hochmolekularen Verbindungen brauchbar sind. Als günstiges Material wählten wir hierzu die Poly-äthylenoxyde; denn bei ihnen ist es möglich, bei Produkten bis zu Molekulargewichten von 10000 dieses nach drei verschiedenen Methoden zu bestimmen, nämlich nach der kryoskopischen Methode, nach der Endgruppen-Bestimmung und endlich nach der viscosimetrischen<sup>5)</sup>. Da die drei Methoden übereinstimmende Werte ergaben, so ist das Molekulargewicht dieser Verbindungen gesichert. Da es uns dann weiter gelang, meso-kolloide und eu-kolloide Vertreter dieser Poly-äthylenoxyde durch ein abgeändertes Polymerisations-Verfahren herzustellen<sup>6)</sup>, so führten wir in dieser Reihe Molekulargewichts-Bestimmungen nach verschiedenen Methoden aus. Die Endgruppen-Bestimmung kommt bei den höchstmolekularen Produkten allerdings nicht in Betracht, weil der Anteil der Endgruppe am Gesamtmolekül zu gering ist und so hier wie in anderen Fällen diese Methode bei hochmolekularen Produkten meso- oder eu-kolloiden Charakters zu ungenaue Resultate gibt<sup>7)</sup>. Als weitere Molekulargewichts-Bestimmungsmethoden benutzten wir daher außer der viscosimetrischen die von H. Brintzinger ausgearbeitete Methode der Ermittlung des Dialysenkoeffizienten und endlich die osmotische.

#### I) Bestimmung des Molekulargewichts aus den Dialysenkoeffizienten.

Den Untersuchungen von H. Brintzinger verdanken wir eine einfache Methode zur Bestimmung des Dialysenkoeffizienten  $\lambda$ , der mit dem Molekulargewicht in folgender Beziehung steht:

$$K = \lambda \sqrt{M},$$

wobei K eine für jede Membran charakteristische Konstante ist<sup>8)</sup>. Die Gültigkeit dieser Beziehung ist an einer großen Zahl niedermolekularer Verbindungen nachgewiesen worden. Brintzinger versuchte nun auch, diese Methode auf hochmolekulare Verbindungen zu übertragen und aus dem Dialysenkoeffizienten das Molekulargewicht von Inulin<sup>9)</sup> und Stärke<sup>10)</sup> zu ermitteln. Er kam so beim Inulin zu außerordentlich hohen Molekulargewichten. Bei der Stärke erhielt er Werte, die mit den von W. Biltz erhaltenen ungefähr übereinstimmen<sup>11)</sup>.

<sup>3)</sup> vergl. B. 68, 1682 [1935].

<sup>4)</sup> Buch, S. 465; H. Staudinger, B. 67, 92 [1934]; vergl. ferner die Versuche von Obogi u. Broda, Kolloid-Ztschr. 69, 172 [1934]. <sup>5)</sup> Buch, S. 287.

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. H. Lohmann, A. 505, 41 [1933]. <sup>7)</sup> Buch, S. 96.

<sup>8)</sup> H. Brintzinger, Ztschr. anorgan. Chem. 168, 145 [1927], 184, 99 [1929], 181, 239 [1929], 196, 33 [1931]. <sup>9)</sup> B. 65, 988 [1932].

<sup>10)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 196, 50 [1931].

<sup>11)</sup> B. 46, 1532 [1913].

Es ist aber in keinem Fall direkt nachgewiesen worden, ob die nach dem Dialysen-Verfahren erhaltenen Molekulargewichte mit denen nach anderen Methoden ermittelten übereinstimmen. Darum untersuchten wir nach dieser Methode die hemi-kolloiden Poly-äthylenoxyde, deren Molekulargewichte, wie oben gesagt, gesichert sind, und verfahren dabei nach den Angaben von Brintzinger<sup>12)</sup>. Zur Bestimmung der Membran-Konstante K verwandten wir Trauben- und Rohrzucker-Lösungen und außerdem eine Lösung von Glykol und Tetraäthylenoxyd-Hydrat.

Tabelle 1.

Substanz	Molekular- gewicht	Konzentration in %	Dialysenkoeffizient bei 17.2°			Membran- Konstante $K = \lambda / \bar{M}$
			$\lambda$	Mittelwert einer Messung	Mittelwert einer Substanz	
Trauben- zucker	180	8.8	0.28	0.26	0.26	3.5
			0.25			
			0.25			
Rohr- zucker	342	8.8	0.18	0.18	0.185	3.4
			0.19			
			0.18			
		1.1	0.18			
			0.19			
Glykol	62	3.96	0.20	0.40	0.44	3.5
			0.38			
			0.43			
		2.2	0.41			
			0.49			
			0.49			
			0.47			
Tetra- äthylen- oxyd-Hydrat	194	2.64	0.44	0.24	0.25	3.5
			0.46			
			0.42			
		0.7	0.25			
			0.25			
2.2	0.24					
	0.25					
	0.25					
	0.23					

Nach Tabelle 1 ist die Membran-Konstante bei allen vier Stoffen 3.5. Wir ermittelten nun den Dialysenkoeffizienten einer Reihe von höhermolekularen Poly-äthylenoxyden in wäßriger Lösung. Dabei ergab sich, daß er nicht konstant ist, sondern konzentrations-abhängig, und zwar bei höherer

<sup>12)</sup> Die Konzentration der Lösung wurde im Löweschens Interferometer bestimmt; als Membran verwandten wir Cellophan von der Stärke 300, das uns von der Firma Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Konzentration größer als bei niedrigerer. Diese Konzentrations-Abhängigkeit des Dialysenkoeffizienten hängt damit zusammen, daß diese hemi-kolloiden Poly-äthylenoxyde nicht einheitliche Verbindungen sind, sondern Gemische von Polymer-homologen darstellen<sup>13)</sup>. In den konzentrierten Lösungen sind mehr

Tabelle 2.  
Bestimmung des Molekulargewichts von Poly-äthylenoxyden aus dem  
Dialysenkoeffizienten.

Mol.-Gew. viscosime- trisch und kryoskopisch	Poly- merisat.- Grad	Konzentration		Dialysenkoeffizient f. 17.20°		Mol.-Gew. nach $M =$ $\frac{K^2}{\lambda^2}$ ( $K = 3.5$ )
		gd-mol	%	$\lambda$	Mittelwert	
414	9	0.5	2.2	0.15	0.14	625
				0.14		
		0.23	1.01	0.13		
				0.16		
900	20	0.5	2.2	0.14	0.066	2720
				0.13		
		0.25	1.1	0.067		
				0.064		
2400	55	0.48	2.1	0.067	0.027	16800
				0.061		
		0.23	1.01	0.060		
				0.075		
3000	68	0.32	1.41	0.029	0.023	23000
				0.026		
		0.14	0.62	0.026		
				0.011		
6000	136	0.42	1.85	0.012	0.017	42300
				0.013		
		0.11	0.48	0.019		
				0.0088		
12000	280	0.5	2.2	0.0087	0.0086	165000
				0.0083		
		0.25	1.1	0.019		
				0.016		
6250000	280	0.11	0.48	0.016	0.0044	633000
				0.0042		
		0.5	2.2	0.0048		
				0.0043		
945000	280	0.5	2.2	0.0044	0.0036	945000
				0.0032		
		0.25	1.1	0.0033		
				0.0009		
6250000	280	0.5	2.2	0.0017	0.0014	6250000
				0.0016		
		0.25	1.1	0.0017		
				0.0016		

<sup>13)</sup> H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926].

niedermolekulare, rascher diffundierbare Anteile gelöst als in den verdünnten. Berechnet man nun aus diesem Dialysenkoeffizienten unter Verwendung der obigen Membran-Konstante das Molekulargewicht, so fällt es natürlich verschieden aus, je nachdem man den Dialysenkoeffizienten in verdünnter oder in konzentrierter Lösung in die Gleichung einsetzt. Abgesehen von dieser Unsicherheit sind weiter die durch den Dialysenkoeffizienten ermittelten Molekulargewichte für die Poly-äthylenoxyde weit höher als die nach den anderen Methoden ermittelten, und zwar wird die Abweichung um so größer, je höhermolekular die Stoffe sind (vergl. Tabelle 2).

Die Versuche zeigen, daß bei hemi-kolloiden Poly-äthylenoxyden, also bei Stoffen, deren Molekülgröße sicher festgestellt ist, die Brintzingersche Methode zu abnormen Werten für das Molekulargewicht führt, und zwar zeigen sich schon erhebliche Abweichungen bei relativ niedermolekularen Produkten, bei denen eine Hemmung der Diffusion durch einen zu kleinen Durchmesser der Poren der Membran noch nicht eintreten kann. Daraus kann man schließen, daß die Dialyse von faden-förmigen Teilchen eine andere ist als die von kugelförmigen, für die einzig die obige Formel gültig ist. So ist es verständlich, daß H. Brintzinger abnorm hohe Werte für das Molekulargewicht des Inulins erhält<sup>14)</sup>.

In der letzten Zeit wurde mehrfach darauf hingewiesen, daß das Ficksche Gesetz nur für die Diffusion kugelförmiger Teilchen, aber nicht für diejenige faden-förmige Teilchen gilt<sup>15)</sup>. In diesem verschiedenen Verhalten bei der Diffusion besteht ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen Sphäro- und Linear-kolloiden<sup>16)</sup>.

Für die Molekulargewichts-Bestimmung meso- und eu-kolloider Produkte ist die Brintzingersche Methode weiter schon deshalb ungeeignet, weil der Poren-Durchmesser im Verhältnis zur Länge ihrer Faden-Moleküle zu gering ist.

## II) Bestimmung des Molekulargewichts nach der osmotischen Methode.

Wir benutzten zu den ersten Versuchen ein Poly-äthylenoxyd, dessen Molekulargewicht, wie erwähnt, nach drei Methoden, der kryoskopischen Methode, der Endgruppen-Bestimmung und viscosimetrisch ermittelt wurde, und fanden das durch Bestimmung des osmotischen Drucks ermittelte Molekulargewicht mit dem nach den anderen Methoden erhaltenen annähernd übereinstimmend (vergl. Tabelle 3).

Tabelle 3.

Molekulargewicht von Poly-äthylenoxyden nach verschiedenen Methoden ermittelt:

Durch kryoskopische Bestimmung nach Beckmann .....	12000
Durch Endgruppen-Bestimmung aus dem Acetylgehalt der Diacetate .....	13000
Durch Viscositäts-Messungen *) .....	12000
Durch Bestimmung des osmotischen Druckes .....	13500

\*)  $\eta_{sp}/c = 2.2$ ;  $K_m = 1.8 \times 10^{-4}$ .

<sup>14)</sup> Merkwürdigerweise wurden von ihm, allerdings bei abgebauten Stärken, nach der Dialysen-Methode ähnliche Molekulargewichte erhalten, wie von Biltz nach der osmotischen Methode. Ein solcher Befund könnte dafür sprechen, daß in einer Stärke-Lösung keine Faden-Moleküle vorliegen.

<sup>15)</sup> R. O. Herzog u. H. Kudar, Ztschr. physikal. Chem. (A) **167**, 343 [1933]; R. O. Herzog, Ztschr. physikal. Chem. (A) **172**, 239 [1935]; D. Krüger u. Grunsky, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 115 [1930].

<sup>16)</sup> vergl. H. Staudinger, Die Einteilung der Kolloide, B. **68**, 1682 [1935].

Die Molekulargewichts-Bestimmungen durch osmotischen Druck differieren unter sich ziemlich beträchtlich. Wir wiederholten diese Bestimmungen deshalb, um zu einem brauchbaren Mittelwert zu gelangen. Die einzelnen Messungen wurden im Donnanschen Osmometer bei 20° durchgeführt. Als Membranen dienten Ultrafeinfilter der Göttinger Membranfilter-Gesellschaft. Sämtliche Messungen wurden im Gebiet der Sol-Lösung ausgeführt, in denen die P/c-Werte noch konstant sind.

Tabelle 4.

Molekulargewichts-Bestimmung eines Poly-äthylenoxyds durch Bestimmung des osmotischen Drucks.

Konzentration in gd-mol.	Konzentration in g pro Liter	Osmotischer Druck in cm H <sub>2</sub> O bei 20°	Osmotischer Druck in Atm. bei 0°	Osmotisches Mol.-Gew. 22.4 × g/P
0.374	16.47	34.3	0.0310	11 900
0.344	15.14	30.7	0.0277	12 200
0.314	13.81	25.9	0.0234	13 200
0.306	13.47	24.3	0.0219	13 800
0.276	12.15	20.1	0.0181	15 000
0.200	8.8	16.7	0.0151	13 100
0.198	8.72	15.2	0.0137	14 300

Wir bestimmten weiter die Molekulargewichte einer Reihe von meso-kolloiden Poly-äthylenoxyden, und zwar arbeiteten wir in sehr verdünnter Lösung im Gebiet der Sol-Lösung, da bei diesen hochmolekularen Substanzen bekanntlich die osmotischen Drucke in höherer Konzentration nicht proportional derselben zunehmen, sondern weit stärker ansteigen<sup>17)</sup>. Im Gebiet der Sol-Lösung sind die osmotischen Drucke schon bei Meso-kolloiden sehr gering und die einzelnen Messungen deshalb wenig genau. Diese Meßfehler suchen wir auch hier möglichst dadurch auszuschalten, daß wir jede Messung etwa 10-mal wiederholten und den Mittelwert der Bestimmungen nahmen. In der folgenden Tabelle 5 sind die Durchschnittswerte der osmotischen Bestimmungen den viscosimetrisch erhaltenen Werten gegenübergestellt. Aus

Tabelle 5.

Molekulargewichte von meso-kolloiden Poly-äthylenoxyden.

1	2	3	4
Osmotisch	Viscosimetrisch	Polymerisat.-Grad (aus 2 ber.)	Kettenlänge <sup>18)</sup> der Moleküle in Å
15 600	17 000	390	850
33 000	40 000	900	2 000
50 000	55 000	1 250	2 700

<sup>17)</sup> vergl. dazu Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **49**, 60 [1929] und Abschnitt 2 der folgenden Arbeit.

<sup>18)</sup> Länge eines Äthylenoxyd-Restes 2.2 Å; E. Sauter, *Ztschr. physikal. Chem.* (B) **21**, 175 [1933].

den Resultaten geht hervor, daß bei Meso-kolloiden bis zu einem Molekulargewicht von 50000, also bei Faden-Molekülen bis zu einer Kettenlänge bis zu 2500 Å, nach der osmotischen Methode ungefähr dasselbe Molekulargewicht erhalten wird, wie nach der viscosimetrischen.

Damit ist erneut bewiesen, daß die Extrapolation der Viscositäts-Gleichung erlaubt ist, und daß man auch das Molekulargewicht hochmolekularer Substanzen mit Faden-Molekülen durch Viscositäts-Messungen in einfacher Weise ermitteln kann. Von der Wiedergabe der einzelnen Messungen sehen wir dabei ab, da mittlerweile von G. V. Schulz im hiesigen Institut diese Messungen weitergeführt und auf das Gebiet der Eu-kolloide übertragen wurden<sup>19)</sup>.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Poly-äthylenoxyde wie alle Hochpolymeren ein Gemisch von Polymer-homologen<sup>20)</sup> darstellen, und daß nur bei Produkten ziemlich einheitlicher Zusammensetzung das auf osmotischem Wege bestimmte Molekulargewicht mit dem aus Viscositäts-Messungen errechneten übereinstimmen kann<sup>21)</sup>. Die untersuchten Poly-äthylenoxyde wurden daher durch Umfällen gereinigt, und wir überzeugten uns durch Dialysen-Versuche, daß niedermolekulare Anteile in ihnen nicht enthalten sind, und weiter, daß sie eine ziemlich einheitliche Zusammensetzung haben.

### III) Über die Durchlässigkeit von Membranen.

Ultrafeinfilter der Membranfilter-Gesellschaft Göttingen sind nach Kronsbein für Gold-Sole vom Durchmesser 40 Å undurchlässig<sup>22)</sup>. Poly-äthylenoxyde vom Molekulargewicht 2400 und 5000 können diese Membranen bei langer Dialysierdauer noch passieren. Ihre Moleküllänge beträgt 120 Å bzw. 250 Å. Man muß also annehmen, daß diese langen, dünnen Faden-Moleküle durch die Poren der Membrane gewissermaßen durchgeschleust werden. Mit zunehmender Länge nimmt die Dialysierfähigkeit der Faden-Moleküle ab, und für Moleküle vom Molekulargewicht 10000, also von 500 Å Länge, sind diese Membranen praktisch undurchlässig. Die Durchlässigkeit von ein und derselben Membran für kugel-förmige Teilchen und für Faden-Moleküle ist natürlich noch eingehender zu prüfen.

Das für die Versuche verwendete Äthylenoxyd wurde uns in lebenswürdiger Weise von der I.-G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken möchten.

<sup>19)</sup> vergl. die auf S. 2320 folgende Mitteilung.

<sup>20)</sup> H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 37 [1929].

<sup>21)</sup> Buch, S. 454; W. Kern, B. **68**, 1439 [1935].

<sup>22)</sup> vergl. W. Kronsbein, Über Schutzwirkung und Ultrafiltration verschiedener Kieselsäure-Sole, Coburg 1928, Verlag Müller & Schmidt.