

456. H. Staudinger und G. V. Schulz: Über hochpolymere Verbindungen, 127. Mittelteil.¹⁾ Über osmotische Bestimmungen an Lösungen mit stab- und kugelförmigen Teilchen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 11. November 1935.)

Gültigkeit des van 't Hoff'schen Gesetzes bei Hochmolekularen.

In der letzten Zeit ist mehrfach die Frage erörtert worden, ob bei Hochmolekularen durch die osmotische, kryoskopische oder ebullioskopische Methode richtige Molekulargewichte ermittelt werden können. Nachdem erkannt worden ist, daß in den Lösungen Hochmolekularer, z. B. von Kautschuk und Cellulose, die Kolloidteilchen fadenförmige Makromoleküle darstellen²⁾, läßt sich die Frage derart fassen, ob für so gestaltete Teilchen dieselben einfachen Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunkts-Erniedrigung bzw. Siedepunkts-Erhöhung und der Teilchenzahl, und somit auch dem Teilchengewicht, gelten wie für kugelförmige, oder ob durch die Teilchengestalt hier wie bei der Molekulargewichts-Bestimmung mit der Diffusions-Methode Abweichungen bedingt sind³⁾. Eine große Zahl von Molekulargewichts-Bestimmungen nach der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode sind an einheitlichen niedermolekularen Stoffen mit fadenförmigen Molekülen ausgeführt⁴⁾, z. B. von P. Pfeiffer und W. Goyert⁵⁾, mit dem Ergebnis, daß auch bei relativ hochmolekularen Produkten, z. B. beim Tristearin (Mol.-Gew. 891), das gefundene Molekulargewicht annähernd mit dem berechneten übereinstimmt⁶⁾. Danach lassen sich nach der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode die Molekulargewichte von niedermolekularen Verbindungen auch bei fadenförmiger Gestalt der Moleküle richtig bestimmen⁷⁾.

Bei hemi-, meso- und eu-kolloiden Verbindungen mit fadenförmigen Molekülen läßt sich dagegen nicht sicher entscheiden, ob nicht durch die

¹⁾ 126. Mitteilung voranstehend.

²⁾ vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch bezeichnet.

³⁾ vergl. R. O. Herzog u. R. Kudar, Ztschr. physikal. Chem. (A) **167**, 343 [1933]; D. Krüger u. Grunski, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 115 [1930]; vergl. ferner die voranstehende Mitteilung.

⁴⁾ Die Folgerung, daß die Moleküle auch in Lösung Faden-Form haben, ergibt sich z. B. aus den Beziehungen zwischen Viscosität- und Molekulargewicht, vergl. H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].

⁵⁾ P. Pfeiffer u. W. Goyert, Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 299 [1933].

⁶⁾ vergl. auch A. Grün, B. **45**, 3691 [1912].

⁷⁾ K. H. Meyer u. R. Lühdemann, Helv. chim. Acta **18**, 307 [1935], untersuchten die Dampfdrucke von Ölsäure-oleylestern und Thapsiasäure-diöleylestern; weiter bestimmten sie das Molekulargewicht dieser Stoffe nach der ebullioskopischen Methode und fanden Abweichungen von den berechneten Molekulargewichten. Die Dampfdruck-Messungen wurden dabei größtenteils an konzentrierten Lösungen ausgeführt, die keine Sol-Lösungen sind, und in denen darum keine einfachen Beziehungen zwischen Dampfdruck und Molekulargewicht bestehen können. Bei den ebullioskopischen Messungen der Tabelle 6 zeigt gerade der niedermolekulare Ester stärkere Abweichungen als der höhere. Weiter werden von den Autoren die Untersuchungen von P. Pfeiffer u. W. Goyert nicht berücksichtigt. Die in dieser Arbeit gezogenen Schlußfolgerungen sind deshalb noch nicht genügend begründet.

Faden-Form der Moleküle Abweichungen von den einfachen Gesetzen bedingt sind; denn bei diesen Stoffen ist die wirkliche Größe ihrer Moleküle nicht wie bei den Niedermolekularen durch eine übersichtliche Synthese aus einfachen Bausteinen bekannt. Lediglich die Endgruppen-Bestimmung ermöglicht beim Vorliegen einer polymer-homologen Reihe eine Bestimmung der Molekülgröße auf chemischem Wege, also unabhängig von physikalischen Methoden⁸⁾; diese läßt sich aber nur in wenigen Fällen einwandfrei durchführen, so bei den Poly-äthylenoxyd-diacetaten⁹⁾. Dort konnte bei Produkten vom Molekulargewicht 10000 nachgewiesen werden, daß das durch osmotische wie kryoskopische Messungen ermittelte Molekulargewicht mit dem nach der Endgruppen-Bestimmung erhaltenen übereinstimmt. Bei meso- und eu-kolloiden Produkten versagt aber die Endgruppen-Bestimmung, da hier der Anteil der Endgruppe im Verhältnis zum Gesamt-Molekül zu gering ist. Man kann aber annehmen, daß auch bei meso- und eu-kolloiden Produkten, die aus Faden-Molekülen bestehen, der osmotische Druck im Gebiet sehr geringer Konzentration in normaler Weise vom Molekulargewicht abhängt; denn bei Cellulose-Derivaten werden, wie in der vorigen Arbeit gezeigt wurde, nach zwei voneinander unabhängigen Methoden, der osmotischen und der viscosimetrischen, die gleichen Werte für das Molekulargewicht erhalten.

Abweichungen von der van't Hoff'schen Gleichung in polymer-homologen Reihen.

Dagegen sind andere anomale osmotische Erscheinungen in Lösungen Hochmolekularer schon lange bekannt, und zwar hat man vielfach beobachtet, daß in solchen Lösungen der osmotische Druck nicht proportional mit der Konzentration ansteigt, wie in Lösungen Niedermolekularer, sondern weit stärker anwächst. In dem osmotischen Verhalten unterscheiden sich also Hoch- und Niedermolekulare ganz wesentlich, denn bei letzteren nehmen die p_c / c -Werte mit wachsender Konzentration nicht oder nur sehr wenig zu. Meist sind sie konstant oder nehmen in manchen Fällen sogar ab, nämlich dann, wenn normale Moleküle sich zu koordinativen zusammenlagern, oder wenn in konzentrierter Lösung Assoziationen erfolgen. Das anomale osmotische Verhalten der Hochmolekularen hat mit dazu beigetragen, ihnen einen besonderen micellaren Aufbau zuzuschreiben. Nun weiß man heute, daß in den Lösungen Hochmolekularer Faden-Moleküle vorliegen; weiter ist aus Viscositäts-Messungen bekannt, daß diese Faden-Moleküle mit zunehmender Konzentration der Lösung sich gegenseitig stören, und daß diese Störungen um so stärker hervortreten, je länger die Faden-Moleküle sind. Es ist darum naheliegend, die anomalen osmotischen Erscheinungen in Lösungen Hochmolekularer ebenfalls mit solchen gegenseitigen Störungen der Faden-Moleküle in Zusammenhang zu bringen.

Allerdings besteht nach unseren bisherigen Untersuchungen zwischen den anomalen osmotischen Erscheinungen und dem anomalen Viscositäts-Verhalten der Unterschied, daß letzteres nur durch die Länge der Faden-Moleküle bedingt ist und Seitenketten im Molekül keinen Einfluß auf dieses haben, während

⁸⁾ vergl. Buch, S. 47.

⁹⁾ vergl. H. Staudinger u. H. I. Ohmann, Buch, S. 287 und voranstehende Mitteilung.

erstere eine Funktion der gesamten Oberfläche der Faden-Moleküle sind. Dies gilt natürlich unter der Voraussetzung, daß die polymeren Moleküle aus dem gleichen Grundmolekül aufgebaut sind. Beispielsweise haben also Polystyrole, die das gleiche Durchschnitts-Molekulargewicht besitzen, sich aber in der Länge der Moleküle unterscheiden, gleiches osmotisches Verhalten. Dagegen haben Polystyrole mit verschiedenem Molekulargewicht, aber gleicher Länge der Moleküle ein verschiedenartiges osmotisches Verhalten bei gleicher Viscosität der Lösung¹⁰).

Hängen also die anomalen osmotischen Erscheinungen mit der Faden-Form der Makro-moleküle zusammen, dann ist zu erwarten, daß diese in einer polymer-homologen Reihe mit steigendem Molekulargewicht immer stärker hervortreten. Es müßten also die prozentualen Abweichungen der gefundenen von den berechneten osmotischen Drucken bei den höhermolekularen Gliedern größer sein, als bei den niedermolekularen.

Das vorhandene Versuchsmaterial über osmotische Drucke von Lösungen Hochmolekularer wurde in folgender Weise geprüft: Nach van't Hoff sollte der osmotische Druck p_o bei der Konzentration c :

$$p_o = RTc/M \dots\dots\dots (1)$$

sein. Der osmotische Druck pro Mol Gelöstem, der molare osmotische Druck P_o , sollte also konstant $= RT$ sein (22.4 Atm. bei 0°):

$$P_o = p_o \cdot M/c = RT.$$

Tatsächlich nimmt aber bei allen hochmolekularen Stoffen, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, der molare osmotische Druck mit wachsender Konzentration zu. Die Differenz des gemessenen vom berechneten Wert sei als molarer Zusatzdruck P_Z bezeichnet¹¹):

$$P_Z = P_o - RT = f(c) \dots\dots\dots (2)$$

Es wurden nun diese molaren osmotischen Zusatzdrucke in Lösungen hochmolekularer Stoffe für eine Reihe von Polymer-homologen nach osmotischen Versuchen berechnet mit dem Ergebnis, daß diese um so größer sind, je höher das Molekulargewicht ist. Die Tabelle 1 bringt so die Umrechnung früherer Versuche von W. A. Caspari¹²) und H. Kroepelin¹³). Die Molekulargewichte der verschiedenen Vertreter dieser polymer-homologen Reihe wurden dabei aus den Limes-Werten der osmotischen Drucke berechnet¹⁴).

Tabelle 1.

Berechnung osmotischer Zusatzdrucke aus Messungen an Polypropenen.

1) Kautschuk in Benzol bei 11°. Mol.-Gew. = 305000 (H. Kroepelin).

c in g/Liter	P_e (Atm)	P_o	P_Z	P_Z/c
5.0	$0.66 \cdot 10^{-3}$	40.4	17.1	3.4
8.0	$1.41 \cdot 10^{-3}$	53.7	30.4	3.8
10.0	$1.85 \cdot 10^{-3}$	56.5	33.2	3.3
12.0	$2.64 \cdot 10^{-3}$	67.0	43.7	3.6
15.0	$4.23 \cdot 10^{-3}$	86.0	62.7	4.2
20.0	$9.52 \cdot 10^{-3}$	145.0	121.7	6.1

¹⁰) Über Polystyrole verschiedenen Baues vergl. die voranstehende Arbeit.

¹¹) Diese Beziehung $P_Z = f(c)$ läßt sich auch folgendermaßen darstellen: $RT \frac{P_o - P_c}{P_o} = f(c)$.

¹²) W. A. Caspari, Journ. chem. Soc. London **105**, 2139 [1914].

¹³) H. Kroepelin u. W. Brumshagen, B. **61**, 2441 [1928].

¹⁴) Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **49**, 60 [1929]; G. V. Schulz, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 237 [1931].

Tabelle 1 (Fortsetzung)

2) Kautschuk in Benzin bei 25°, „partly deviscified“. Mol.-Gew. = 205000 (W. A. Caspari).

c in g/Liter	P_c (Atm)	P_c	P_z	P_z/c
9.1	$2.4 \cdot 10^{-3}$	54.1	29.6	3.3
17.6	$7.0 \cdot 10^{-3}$	81.5	57.0	3.2
36.3	$21.3 \cdot 10^{-3}$	120.0	95.5	2.6

3) Kautschuk in Benzol bei 25°, „frisch“. Mol.-Gew. = 129000 (W. A. Caspari).

10.1	$3.6 \cdot 10^{-3}$	45.9	21.4	2.1
14.8	$6.6 \cdot 10^{-3}$	57.5	33.0	2.2
21.0	$11.7 \cdot 10^{-3}$	72.0	47.5	2.3
29.2	$21.4 \cdot 10^{-3}$	94.5	70.0	2.4
35.9	$30.7 \cdot 10^{-3}$	110.5	86.0	2.4
52.6	$59.2 \cdot 10^{-3}$	145.0	120.5	2.4

4) Kautschuk in Benzin bei 25°, „frisch“. Mol.-Gew. = 110000 (W. A. Caspari).

5.0	$1.6 \cdot 10^{-3}$	35.2	10.7	2.1
17.9	$9.3 \cdot 10^{-3}$	57.2	32.7	1.8
26.7	$17.6 \cdot 10^{-3}$	72.3	47.8	1.8
35.4	$28.2 \cdot 10^{-3}$	87.8	63.3	1.8

5) Kautschuk in Benzol bei 25°, „partly deviscified“. Mol.-Gew. = 84000 (W. A. Caspari).

10.4	$3.6 \cdot 10^{-3}$	29.2	4.7	0.45
21.7	$8.8 \cdot 10^{-3}$	34.1	9.6	0.44
27.0	$11.6 \cdot 10^{-3}$	36.1	11.6	0.43
33.7	$15.8 \cdot 10^{-3}$	39.5	15.1	0.45
44.5	$23.5 \cdot 10^{-3}$	44.3	19.8	0.45

6) Guttapercha in Benzol bei 25°. Mol.-Gew. = 37000 (W. A. Caspari).

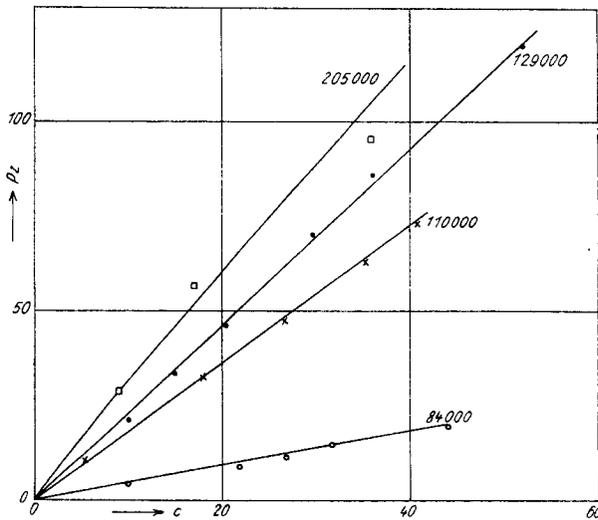
12.6	$8.6 \cdot 10^{-3}$	25.3	0.8	0.06
20.4	$14.6 \cdot 10^{-3}$	26.5	2.0	0.1
60.3	$50.0 \cdot 10^{-3}$	30.6	6.1	0.1

Die graphische Darstellung 1 veranschaulicht noch besser die Änderung der Zusatzdrucke der verschiedenen polymer-homologen Kautschuke mit steigender Konzentration.

Die bei den Poly-äthylenoxyden erhaltenen Zusatzdrucke in Abhängigkeit von der Konzentration sind in der graphischen Darstellung 2 wiedergegeben.

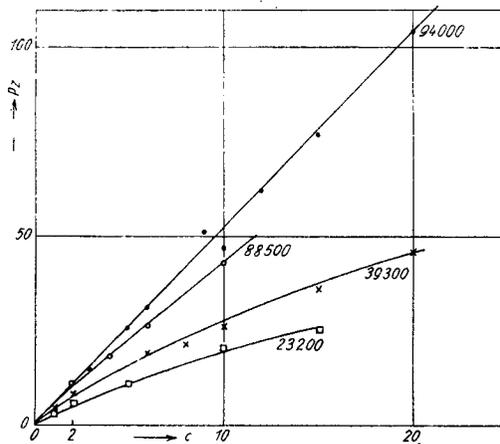
Bei polymer-homologen Nitro-cellulosen¹⁵⁾ wurden folgende Zusatzdrucke gefunden, vergl. Tabelle 2 und graphische Darstellung 3.

¹⁵⁾ Über die Berechnung der Molekulargewichte der eu-kolloiden Nitro-cellulose vergl. die voranstehende Arbeit.



Graphische Darstellung 1: Molare osmotische Zusatzdrücke von Polyprenen in Benzol und Benzin nach Messungen von W. A. Caspari.

Kautschuk vom Mol.-Gew. ● = 129000; Kautschuk vom Mol.-Gew. × = 110000.
 „ „ „ ○ = 84000; „ „ „ □ = 205000.



Graphische Darstellung 2: Molare osmotische Zusatzdrücke von Poly-äthylenoxyden in Wasser (G. V. Schulz).

Poly-äthylenoxyd vom Mol.-Gew. ● = 94000; Poly-äthylenoxyd vom Mol.-Gew. ○ = 88500.
 „ „ „ × = 39300; „ „ „ □ = 23200.

Tabelle 2.

Berechnung osmotischer Zusatzdrucke aus Messungen an Nitro-cellulosen in Aceton bei 27°.

1) Mol.-Gew. = 410000 *).

c in g/Liter	P _c (Atm.)	P _c	P _Z	P _Z /c
2.5	0.30 10 ⁻³	49.3	24.7	9.9
5	0.78 10 ⁻³	64.0	39.4	7.9
7.5	1.52 10 ⁻³	83.0	58.4	7.8

2) Mol.-Gew. = 187000 *).

2.5	0.5 10 ⁻³	37.4	12.8	5.1
5	1.36 10 ⁻³	50.7	26.1	5.2
7.5	2.5 10 ⁻³	62.1	37.5	5.0
10	3.9 10 ⁻³	73.0	48.4	4.8
20	12.2 10 ⁻³	114.0	89.4	4.5

3) Mol.-Gew. = 81000 *).

2	0.8 10 ⁻³	32.5	7.9	4.0
3	1.35 10 ⁻³	36.4	11.8	3.9
4	1.95 10 ⁻³	39.4	14.8	3.7
5	2.48 10 ⁻³	40.2	15.6	3.1
7.5	4.4 10 ⁻³	47.5	22.9	3.1
10	6.1 10 ⁻³	49.4	24.8	2.5
15	10.83 10 ⁻³	58.5	33.9	2.6
20	16.6 10 ⁻³	67.3	42.7	2.1
30	32.6 10 ⁻³	88.0	63.4	2.1

4) Mol.-Gew. = 50000 *).

1	0.56 10 ⁻³	28.0	3.4	3.4
2.5	1.68 10 ⁻³	33.6	9.0	3.6
5	3.56 10 ⁻³	35.6	11.0	2.2
7.5	6.03 10 ⁻³	40.3	15.7	2.1
10	8.95 10 ⁻³	45.0	20.4	2.0
15	14.7 10 ⁻³	48.8	24.2	1.6
20	22.2 10 ⁻³	55.5	30.9	1.5

*) Messungen von G. V. Schulz.

5) Mol.-Gew. = 92000, bei 22° (A. Dobry**).

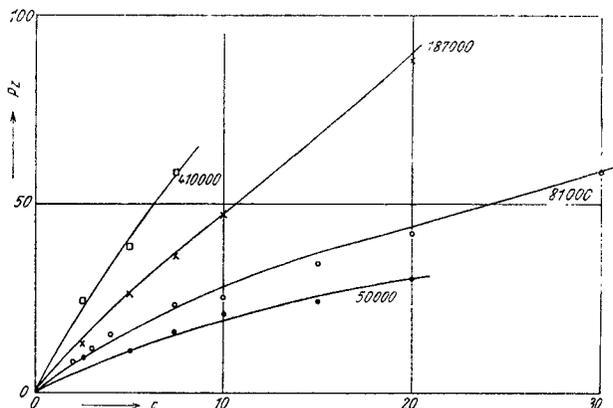
0.792	0.20 10 ⁻³	23.7	—	—
1.615	0.47 10 ⁻³	27.0	2.8	1.7
3.56	1.39 10 ⁻³	35.8	11.6	3.3
8.60	4.09 10 ⁻³	43.9	19.7	2.3
14.84	10.02 10 ⁻³	62.2	38.0	2.6

***) Journ. Chim. Phys. **32**, 50 [1935].

6) Mol.-Gew. = 42500 bei 20° (J. Duclaux***).

1.16	0.62 10 ⁻³	22.9	—	—
3.65	2.56 10 ⁻³	29.8	5.75	1.6
8.33	8.0 10 ⁻³	40.7	16.65	2.0
18.8	25.0 10 ⁻³	56.5	32.45	1.7
46.2	105.0 10 ⁻³	96.5	72.45	1.6
67.2	210.0 10 ⁻³	132.8	108.75	1.6
106.3	502.0 10 ⁻³	200.0	175.95	1.7
141.0	963.0 10 ⁻³	288.0	263.95	1.9

***) J. Duclaux, Compt. rend. Acad. Science **152**, 1580 [1911].



Graphische Darstellung 3: Molare osmotische Zusatzdrücke von Nitro-cellulosen in Aceton (Schulz).

Nitro-cellulose vom Mol.-Gew. ● — 50000; Nitro-cellulose vom Mol.-Gew. × = 187000.
 „ „ „ ○ = 81000; „ „ „ □ = 410000.

In allen Fällen steigen also in einer polymer-homologen Reihe die Zusatzdrücke eines Stoffes mit wachsender Konzentration um so stärker an, je größer sein Molekulargewicht ist. In einigen der angeführten Beispiele nehmen dabei die Zusatzdrücke annähernd proportional mit der Konzentration zu. Die P_z/c -Werte sind also annähernd konstant, so bei den Polyprenen und Polyäthylenoxyden; bei den Nitro-cellulosen zeigen sie dagegen einen Gang. Es ist natürlich naheliegend, weitere Zusammenhänge zwischen dem Molekulargewicht der einzelnen Vertreter einer polymer-homologen Reihe und ihren Zusatzdrücken zu suchen¹⁶⁾. Von der Erörterung dieser Frage soll aber abgesehen werden, bis weiteres Versuchs-Material vorliegt. Zur endgültigen Beurteilung der Frage, inwieweit die anomalen Drucke von der Länge des Moleküls oder seinem Gewicht herrühren, und wieweit sie durch die Solvation bedingt sind, müssen vor allem osmotische Versuche von einzelnen Gliedern einer polymer-homologen Reihe in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen ausgeführt werden¹⁷⁾. Um zu entscheiden, inwieweit die Form der Moleküle Ursache der abnormen osmotischen Erscheinungen sind, müßten endlich vor allem osmotische Untersuchungen an polymer-homologen Stoffen mit kugel-förmigen Molekülen vorgenommen werden. Solche Reihen sind aber bis jetzt noch nicht eingehend untersucht¹⁸⁾.

¹⁶⁾ Bei einer Reihe der oben genannten Beispiele ändert sich $\log P_z/c$ proportional $\log M$.

¹⁷⁾ Über die Änderungen des osmotischen Druckes in verschiedenen Lösungsmitteln bei wechselnder Konzentration vergl. A. Dobry, Journ. Chim. Phys. **32**, 50 [1935]; Bull. Soc. chim. France **1935**, 1882. In der ersten Arbeit wird die Beobachtung beschrieben, daß die p_c/c -Werte von Lösungen der Nitro-cellulose in Nitro-benzol annähernd konstant sind.

¹⁸⁾ Nach den Untersuchungen von R. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunststoffen, Leipzig 1934, liegen in den löslichen Bakeliten 3-dimensionale Makro-moleküle von annähernd kugel-förmiger Gestalt vor. Evtl. können sich die löslichen Modifikationen dieser Bakelite zu den obigen Untersuchungen eignen. Über Versuche zur Synthese von Stoffen mit kugel-förmigen Makro-molekülen vergl. H. Staudinger u. E. Husemann, B. **68**, 1620 [1935].

Osmotisches Verhalten von Linear- und Sphäro-kolloiden¹⁹⁾.

Es liegen eine Reihe von osmotischen Messungen an Stoffen mit kugelförmigen Teilchen vor, z. B. von Metall-Solen, aber zur Beurteilung der obigen Frage lassen sich diese nicht gebrauchen, da hier osmotische Messungen an zu verdünnten Lösungen durchgeführt wurden.

Dagegen kennt man eine Reihe von Eiweißverbindungen, die kugelförmige Teilchen enthalten, und zwar kann man die Gestalt der Teilchen nach dem ultra-zentrifugalen Verhalten beurteilen²⁰⁾, ferner nach der Doppelbrechung an Eiweißlösungen, wie sie von G. Boehm und R. Signer²¹⁾ studiert wurden, oder endlich aus Viscositäts-Messungen. Zu den Eiweißlösungen mit kugelförmigen Teilchen gehört das Ovalbumin²²⁾. Lösungen dieses Eiweißes zeigen keine osmotischen Zusatzdrucke, die p_0/c -Werte sind also in einem großen Konzentrations-Bereich konstant:

Tabelle 3.

Osmotische Drucke von Eier-Albumin nach Sørensen²³⁾.

c in g/Liter	$p_0 \cdot 10^3$	$p_0/c \cdot 10^4$
52.8	2.02	3.84
111.7	3.9	3.49
173.8	5.95	3.42
238.5	8.22	3.45

Auch beim Serum-Albumin²⁴⁾ sind die p_0/c -Werte annähernd konstant (vergl. Tabelle 4):

Tabelle 4.

Osmotische Drucke von reinem Serum-Albumin nach Pauli und Fent²⁴⁾ in Wasser.

c in g/Liter	$p_0 \cdot 10^3$	$p_0/c \cdot 10^3$
5.90	24.64	3.901
6.39	26.94	4.219
7.19	29.07	4.044
7.30	30.04	4.111
9.79	43.16	4.408
10.29	48.25	4.689
11.0	45.05	3.915
11.43	49.89	4.366
15.17	63.10	4.160
16.05	68.22	4.252
16.22	80.32	4.953

¹⁹⁾ vergl. die Einteilung der Kolloide. H. Staudinger, B. **68**, 1682 [1935].

²⁰⁾ The Svedberg, Kolloid-Ztschr. **51**, 10 [1930], **67**, 2 [1934].

²¹⁾ G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1370 [1931].

²²⁾ The Svedberg l. c. — Über die Viscosität von Ovalbumin-Lösungen vergl. J. Loeb: Die Eiweißkörper, Berlin 1924, S. 214; ferner die Umrechnung dieser Versuche: H. Staudinger, B. **68**, 1688 [1935].

²³⁾ S. P. L. Sørensen, Ztschr. physiol. Chem. **106**, 1 [1919].

²⁴⁾ Wo. Pauli u. P. Fent, Kolloid-Ztschr. **67**, 288 [1934].

Bei Gelatine dagegen steigen die p_c/c -Werte an. Es ist also anzunehmen, daß sie langgestreckte Teilchen besitzt (vergl. Tabelle 5). Bei ihr nimmt auch die spez. Viscosität nicht proportional der Konzentration zu, sondern die η_{sp}/c -Werte zeigen einen Anstieg²⁵⁾ (vergl. Tabelle 6).

Tabelle 5.

Osmotische Messungen an iso-elektrischer Gelatine bei 35° (nach Messungen von Kunitz²⁶⁾. Teilchengewicht 72500.

c in g/Liter	$p_c \cdot 10^3$	$p_c/c \cdot 10^4$	P_c	P_z
20	0.9	4.5	32.6	7.4
40	2.2	5.5	39.9	14.7
58	3.7	6.4	46.3	21.1
77	5.3	6.9	50.0	24.8
96	8.2	8.5	61.5	34.8
114	10.5	9.2	66.6	41.4
130	14.2	10.9	79.0	53.8
132	15.3	11.6	84.0	58.8

Die Strömungs-Doppelbrechung der Gelatine-Lösungen spricht ebenfalls für das Vorliegen langgestreckter Teilchen²⁷⁾.

Tabelle 6.

Viscosität iso-elektrischer Gelatine in Wasser nach Jaques Loeb²⁸⁾.

c	η_{sp}	η_{sp}/c
5	0.170	0.034
10	0.405	0.0405
15	0.725	0.0485
20	1.020	0.051
25	1.405	0.0565
30	2.042	0.068
35	2.56	0.073

Osmotisches Verhalten von Lösungen niedermolekularer Stoffe.

Die vorstehenden Versuche sprechen dafür, daß für die anomalen osmotischen Erscheinungen bei höherer Konzentration die Faden-Form der gelösten Moleküle bzw. der Kolloidteilchen verantwortlich gemacht werden muß. Es ist darum noch die Frage zu beantworten, warum bei Lösungen niedermolekularer Stoffe mit faden-förmigen Molekülen anomale Erscheinungen nicht beobachtet werden. Osmotische Messungen liegen allerdings an solchen Stoffen nicht vor, aber analoge anomale Erscheinungen müßten sich bei kyroskopischen und ebullioskopischen Untersuchungen zeigen. Nach den Versuchen von P. Pfeiffer und Goyert²⁹⁾ nimmt bei diesen niedermolekularen Stoffen die

²⁵⁾ Bei einer von Bogue, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1784 [1921], untersuchten Gelatine sind die η_{sp}/c -Werte in einem großen Konzentrations-Bereich konstant; vergl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 81 [1930]. Es muß also geprüft werden, ob es verschiedene Gelatine-Sorten gibt, die sich durch die Gestalt ihrer Teilchen unterscheiden.

²⁶⁾ Journ. gen. Physiol. **10**, 811 [1927].

²⁷⁾ Kundt, Wied. Ann. **13**, 110 [1881]; G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1370 [1931].

²⁸⁾ J. Loeb, Die Eiweißkörper, Berlin 1924, S. 215.

²⁹⁾ P. Pfeiffer u. W. Goyert, Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 299 [1933].

Gefrierpunkts-Depression bzw. Siedepunkts-Erhöhung annähernd proportional mit der Konzentration zu. Daß lösliche niedermolekulare Stoffe auch bei faden-förmiger Gestalt der Moleküle dem van't Hoff'schen Gesetz gehorchen, wird dadurch verständlich, daß in diesen Verbindungen gegenseitige Störungen der Faden-Moleküle erst in sehr konzentrierten Lösungen auftreten.

Um einen ersten Überblick über die bei Hemi- und Eu-kolloiden zu erwartenden osmotischen Verhältnisse zu gewinnen, kann man die aus Viscositäts-Messungen sich ergebenden Erfahrungen benutzen. Aus den Beziehungen zwischen der spez. Viscosität verdünnter Lösungen und der Kettenlänge der gelösten Stoffe geht hervor, daß der Wirkungsbereich von Faden-Molekülen proportional mit dem Quadrat ihrer Länge zunimmt⁸⁰⁾. Daraus kann man für die verschiedenen Glieder einer polymer-homologen Reihe berechnen, bei welcher Konzentration Sol-Lösungen vorliegen, in denen sich die Moleküle bei Viscositäts-Messungen nicht gegenseitig stören. Für die Reihe der Polyprene gibt Tabelle 7 die Grenz-Konzentration zwischen Sol- und Gel-Lösungen wieder.

Tabelle 7⁸¹⁾.

Grenz-Konzentration von Polyprenen (Kautschuk) verschiedenen Molekulargewichts.

Mol.-Gew.	Zahl der Ketten- Atome	Wirkungsbereich eines Moleküls	Übergang einer Sol-Lösung in eine Gel-Lösung. Grenz- Konzentration in g pro Liter
136000	8000	9.6×10^7	1.2
68000	4000	4.8×10^7	2.4
6800	400	4.8×10^5	24
680	40	4.8×10^3	240

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß bei niedermolekularen Stoffen mit 40 Ketten-Kohlenstoffatomen bis in 10-proz. Lösungen keine gegenseitigen Störungen der Faden-Moleküle eintreten. Wenn es also erlaubt ist, von den viscosimetrischen Erscheinungen auf die osmotischen Schlüsse zu ziehen, so ist zu erwarten, daß bei diesen und geringeren Konzentrationen keine anomalen kryoskopischen Effekte auftreten. Bei Molekülen dieser Länge sind größere gegenseitige Störungen erst in weit höherer Konzentration zu erwarten, in der aber dann schon Assoziationen eintreten, die andere anomale osmotische Effekte verursachen.

Aus Tabelle 7 sieht man dagegen, daß schon bei Hemi-kolloiden kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen nur in relativ verdünnten Lösungen ausgeführt werden dürfen. Ob dort in konzentrierten Lösungen anomale Erscheinungen eintreten, ist noch nicht untersucht. Bei Meso- und Eu-kolloiden ist dagegen das Gebiet der Sol-Lösung auf sehr geringe Konzentrationen zurückgedrängt, und darum treten bei diesen hochmolekularen Produkten schon in 1-proz. Lösungen, in denen die Messungen häufig durchgeführt werden, anomale Erscheinungen auf.

⁸⁰⁾ Nach Bestimmung der Sedimentations-Geschwindigkeit und des Sedimentations-Gleichgewichtes nach der Svedbergschen Methode schließt R. Signer, daß ein Molekül-Faden nur als frei beweglich betrachtet werden kann, wenn ihm ein Volumen von der dritten Potenz seiner Länge zukommt; vergl. R. Signer u. H. Gross, *Helv. chim. Acta* **17**, 70 [1934], **18**, 701 [1935].

⁸¹⁾ vergl. Buch, S. 132.

Wie in einer früheren Arbeit ausgeführt³²⁾, zeigen Sphäro- und Linear-kolloide ein grundlegend verschiedenes Verhalten in bezug auf Viscositäts-Erscheinungen ihrer Lösungen. Die ersteren gehorchen dem Einsteinschen Gesetz; die Viscosität nimmt also proportional der Konzentration zu, während bei letzteren die Viscosität mit zunehmender Konzentration stark ansteigt³³⁾. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Gruppen der Kolloide besteht in ihrem osmotischen Verhalten; die Sphäro-kolloide gehorchen annähernd dem van't Hoff'schen Gesetz, p_0/c ist konstant, während bei Linear-kolloiden die p_0/c -Werte mit wachsender Konzentration ansteigen.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) möchten wir für die weitgehende Unterstützung der Versuche auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen.

457. H. Staudinger, W. Kern und J. Jimenez Herrera: Über hochpolymere Verbindungen, 128. Mitteil.¹⁾: Über anomale Molekulargewichte bei hochmolekularen Verbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsrg.]

(Eingegangen am 15. November 1935.)

Die Lösungen hochmolekularer Verbindungen zeigen vielfach anomales Verhalten bei osmotischen, kryoskopischen oder ebullioskopischen Bestimmungen; es ist deshalb wiederholt die Ansicht geäußert worden, daß man aus derartigen Messungen keine Schlüsse auf das Molekulargewicht von Hochmolekularen ziehen könne. Eine Gruppe dieser Abweichungen von den bei Niedermolekularen gültigen osmotischen Gesetzen hängt mit der Größe und der Faden-Form der Makro-moleküle zusammen; diese sind in der voranstehenden Arbeit behandelt.

Es gibt aber noch eine Reihe weiterer Beobachtungen über das anomale osmotische bzw. kryoskopische Verhalten von Lösungen Hochmolekularer, die heute noch nicht erklärt werden können. Diese haben in den letzten Jahren mit dazu beigetragen, bei der Erforschung der hochmolekularen Verbindungen manche Unklarheiten zu schaffen²⁾. So haben vor allem K. Hess und seine Mitarbeiter in Eisessig-Lösungen von Cellulose-acetaten oder Cellulose-äthern Gefrierpunkts-Depressionen beobachtet, aus denen sie an-

³²⁾ H. Staudinger: Die Einteilung der Kolloide, B. **68**, 1682 [1935].

³³⁾ Auf den Unterschied zwischen Sphäro- und Linear-kolloiden, nämlich daß bei ersteren die Viscosität unabhängig vom Verteilungsgrad ist zum Unterschied von letzteren, sei hier nicht eingegangen.

¹⁾ 127. Mitteilung voranstehend.

²⁾ Auf die kryoskopischen Messungen von Kautschuk in Campher, Menthol, die R. Pummerer, B. **60**, 2167 [1927], zu der Vorstellung führten, der Kautschuk sei in diesen Lösungsmitteln als $(C_8H_8)_8$ gelöst, soll hier nicht eingegangen werden, da diese „anormalen Molekulargewichts-Bestimmungen“ schon früher behandelt worden sind: vergl. H. Staudinger u. Mitarbeiter, B. **61**, 2575 [1928]; R. Pummerer u. Mitarbeiter, B. **62**, 2628 [1929]; H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 2900 [1930].