

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].

fangs³⁾ den Schluß zogen, die Cellulose sei ein Glucose-anhydrid, während sie später auf Grund von osmotischen Messungen an denselben Stoffen die Cellulose als ein Biose-anhydrid betrachteten⁴⁾. Die kryoskopischen oder osmotischen Effekte dieser Lösungen können aber nicht zur Bestimmung des Teilchengewichtes oder des Molekulargewichtes benutzt werden, da die daraus errechneten Werte mit sämtlichen Beobachtungen auf dem Gebiet der Cellulose im Widerspruch stehen⁵⁾. Das Verhalten der Eisessig-Lösung ist dabei nicht durch die hochmolekulare Natur der Cellulose-Derivate bedingt^{5a)}, denn auch ein Derivat der Cellotriose, also eines Oligosaccharids, dessen Konstitution sicher feststeht⁶⁾, verhält sich in Eisessig-Lösung ebenfalls anomal⁷⁾.

Bei diesen anomalen Molekulargewichts-Bestimmungen fällt ferner auf, daß die kryoskopischen oder osmotischen Effekte nicht proportional mit der Konzentration sich ändern, sondern in konzentrierter Lösung relativ geringer sind als in verdünnter⁸⁾.

Neuerdings wurden nun an einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, und zwar dem Poly-propenylbenzol und seinen Derivaten, anomale kryoskopische Effekte in Naphthalin beobachtet, aus denen sich sehr kleine Molekulargewichte für diese hochpolymere Substanz errechnen⁹⁾. Dabei konnte in diesem Fall gerade so wie bei den Eisessig-Lösungen von Cellulose-Derivaten¹⁰⁾ nachgewiesen werden, daß ein Zerfall der hochmolekularen Substanz zu kleinen Molekülen ausgeschlossen ist. Das Verhalten der Poly-propenylbenzol-Derivate in Naphthalin ist deshalb besonders merkwürdig, weil ähnliche hochpolymere Kohlenwasserstoffe, wie z. B. die Poly-styrole, sich in Naphthalin normal verhalten, also dasselbe Molekulargewicht wie in Benzol geben. Es war von Interesse festzustellen, ob die Größe der anomalen Depressionen, die diese Poly-anethole in Naphthalin-Lösung zeigen, mit der

³⁾ K. Hess, W. Weltzien u. E. Messmer, A. **435**, 1 [1924]; K. Hess, W. Weltzien u. R. Singer, A. **443**, 71 [1925]; K. Hess u. H. Pichlmayr, A. **450**, 29 [1926]; K. Hess u. H. Friese, A. **450**, 40 [1926]; K. Hess u. G. Schulze, A. **448**, 99 [1926], **455**, 81 [1927] u. a.

⁴⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 818, 2131 [1934], **68**, 134 [1935] u. a.

⁵⁾ vergl. H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 797 [1934]; B. **68**, 474 [1935].

^{5a)} vergl. F. Klages, A. **520**, 71 [1935].

⁶⁾ Die Konstitution der Cellotriose und ihrer Derivate ist durch die Arbeiten von L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **64**, 854 [1931], und K. Freudenberg u. W. Nagai, A. **494**, 63 [1933], bewiesen; über den Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Viskosität bei den Oligosacchariden vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, A. **501**, 162 [1932]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **67**, 479 [1934]. Die neu erschiene Arbeit von F. Klages, A. **520**, 71 [1935], bringt nur eine Bestätigung früherer Resultate. Bei seinen theoretischen Ausführungen beachtet Klages nicht, daß auch bei hochpolymeren Kohlenwasserstoffen anomale kryoskopische Effekte beobachtet wurden, vergl. H. Staudinger u. E. Dreher, A. **517**, 73 [1935]; vergl. ferner L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **68**, 2134 [1935].

⁷⁾ K. Hess u. M. Ulmann, B. **66**, 495 [1933], A. **498**, 77 [1932].

⁸⁾ K. Hess u. M. Ulmann, B. **67**, 2131 [1934], **68**, 134 [1935]. Zur Erklärung ihrer Beobachtungen nehmen die Autoren in dieser und anderen Arbeiten an, daß in verdünnter Lösung ein Biose-anhydrid vorliegt, das sich in höherer Konzentration zu einem $(C_6)_4$, $(C_6)_8$ -Derivat polymerisiert. Darauf sei nicht eingegangen, da unter den Versuchs-Bedingungen derartige Zwischenstufen nicht beobachtet werden können.

⁹⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, A. **517**, 73 [1935].

¹⁰⁾ vergl. H. Staudinger, B. **63**, 2313 [1930], **68**, 474 [1935].

Konzentration sich ändert, ähnlich wie dies bei den Eisessig-Lösungen der Cellulose-Derivate der Fall ist.

Wir untersuchten deshalb das Verhalten einiger hochmolekularer Poly-anethole, deren Molekulargewicht durch Viscositäts-Messungen und in zwei Fällen auch durch ultra-zentrifugale Messungen bekannt war. Da das nach der ultra-zentrifugalen Methode ermittelte Molekulargewicht mit dem nach der Viscositäts-Methode ermittelten übereinstimmt, sind im Einklang mit den chemischen Beweisen der hochmolekulare Bau und das Molekulargewicht dieser Produkte sichergestellt. Wir beobachteten nun, daß bei diesen Poly-anetholen die Gefrierpunkts-Depression in Naphthalin nicht proportional mit der Konzentration zunimmt, sondern daß sie relativ schwächer ansteigt. Wenn man deshalb aus diesen Depressionen, in der Voraussetzung daß das Raoult'sche Gesetz hier gültig ist, die Molekulargewichte der Poly-anethole errechnet, so ergeben sich in verdünnter Lösung viel niedrigere Werte für diese als in konzentrierter. Die Depressionen sind dabei in verdünnter Lösung so groß, daß sich für das Molekulargewicht der Poly-anethole Werte ergeben, die kleiner als ihr Grundmolekül sind. Zu den folgenden Versuchen wurden von 5 Poly-anethol-Fractionen, die in der früheren Arbeit beschrieben sind¹¹⁾, Gefrierpunkts-Depressionen in Naphthalin in steigender Konzentration bestimmt; dazu wurden in ein und dieselbe Naphthalin-Menge steigende Mengen von Poly-anethol eingetragen¹²⁾.

Tabelle.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung von Poly-*p*-methoxy-propenylbenzol (Poly-anethol) in Naphthalin. Kryoskop. Konstante des Naphthalins 6.9.

Einwaage in g	g Naphthalin	g Substanz auf 100 g Naphthalin	Δt in °	Mol.-Gew.
Fraktion II, viscosimetr. Mol.-Gew. 4650.				
0.0105	20.205	0.05	0.030	120
0.0567	20.205	0.28	0.043	450
0.1037	20.205	0.52	0.062	570
0.2508	20.205	1.25	0.065	1300
Fraktion III, viscosimetr. Mol.-Gew. 6550.				
0.0106	20.1652	0.05	0.031	120
0.0521	20.1652	0.26	0.040	440
0.0968	20.1652	0.48	0.047	700
0.2512	20.1652	1.26	0.061	1400
0.5686	20.1652	2.84	0.073	2600

¹¹⁾ vergl. H. Staudinger u. E. Dreher, A. 517, 83 (Tabelle 6) [1935].

¹²⁾ In der früheren Arbeit wurden kryoskopische Messungen von Poly-anethol in Naphthalin nur in ungefähr derselben Konzentration ausgeführt; vergl. Tabelle 25 auf S. 101. Trägt man die dort gefundenen Werte in die untenstehende graphische Darstellung ein, so fallen die meisten Punkte auf die entsprechenden Kurven.

Tabelle (Fortsetzung).

Einwaage in g	g Naphthalin	g Substanz auf 100 g Naphthalin	Δt in °	Mol.-Gew.
Fraktion V, viscosimetr. Mol.-Gew. 16000; Mol.-Gew. aus ultra-zentrifugalen Messungen 12000 ¹³⁾ .				
0.0123	20.7192	0.06	0.046	90
0.0550	20.7192	0.26	0.091	190
0.1102	20.7192	0.53	0.144	250
0.2574	20.7192	1.26	0.228	370
0.5421	20.7192	2.61	0.366	500
1.0751	20.7192	5.18	0.677	530
Fraktion VI, viscosimetr. Mol.-Gew. 20000.				
0.0123	20.0012	0.06	0.039	109
0.0537	20.0012	0.27	0.108	172
0.1509	20.0012	0.76	0.175	298
0.3568	20.0012	1.78	0.346	356
0.6562	20.0012	3.28	0.549	412
1.1553	20.0012	5.78	0.877	455
Fraktion VII, viscosimetr. Mol.-Gew. 23000; Mol.-Gew. aus ultra-zentrifugalen Messungen 24000 ¹³⁾ .				
0.0082	20.0026	0.04	0.056	51
0.0487	20.0026	0.24	0.151	111
0.1530	20.0026	0.77	0.311	170
0.4044	20.0026	2.02	0.563	248
1.0795	20.0026	5.40	1.231	303

Die Änderung der Depression mit steigender Konzentration zeigt sich besonders deutlich bei der graphischen Darstellung (Fig. 1). Entsprechend den früheren Beobachtungen¹⁴⁾ geben höhermolekulare Produkte größere Depressionen als die niedermolekularen, besitzen also scheinbar ein kleineres Molekulargewicht.

Zur weiteren Aufklärung sollen kryoskopische Messungen von Poly-anetholen in anderen Lösungsmitteln, wie z. B. β -Methyl-naphthalin, Phenanthren, Diphenyl usw., vorgenommen werden. Weiter werden auch Versuche mit anderen polymeren Kohlenwasserstoffen durchgeführt¹⁵⁾.

Eine Deutung dieses anomalen Verhaltens läßt sich heute noch nicht geben. Da die Molekülgröße der polymeren Kohlenwasserstoffe sich in Naphthalin nicht ändert, ebensowenig wie die der Cellulose-Derivate in Eisessig, so muß man zur Erklärung der großen Depressionen die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß diese nicht von den Molekülen des gelösten Stoffes, sondern von Veränderungen des Lösungsmittels, die durch den gelösten Stoff hervor-

¹³⁾ R. Signer u. H. Gross, Helv. chim. Acta **17**, 343 [1934].

¹⁴⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, A. **517**, 73 [1935].

¹⁵⁾ So hat J. Herrera festgestellt, daß die Poly-indene in Naphthalin ebenfalls anomale Depressionen liefern. Diese Produkte haben einen ähnlichen Bau wie die Poly-propenyl-Derivate.

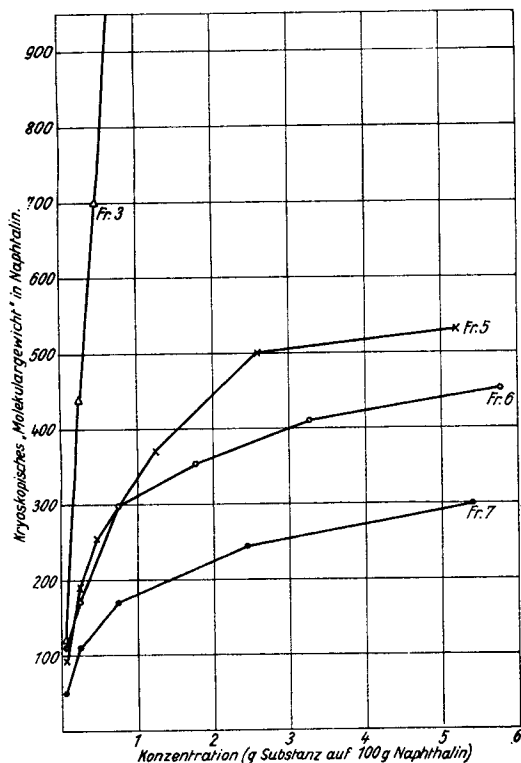


Fig. 1. Zusammenhang zwischen kryoskopischem „Molekulargewicht“ und Konzentration von vier polymer-homologen Poly-anetholen.

gewicht der Cellulose ist durch ganz andere Untersuchungen, und zwar durch Viscositäts-Messungen an polymer-homologen Reihen, seit langem einwandfrei festgestellt¹⁷⁾.

¹⁶⁾ vergl. dazu A. 517, 84 [1935].

¹⁷⁾ Bei dieser Gelegenheit sei darauf aufmerksam gemacht, daß das Molekulargewicht von Cellulose und ihren Derivaten von H. Staudinger u. H. Freudenberg, B. 63, 2331 [1930], H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3132 [1930], vor den Arbeiten von W. N. Haworth u. H. Machemer, Journ. chem. Soc. London 1932, 2270, die nach der Endgruppen-Bestimmungsmethode das Molekulargewicht von Cellulose-acetaten bestimmt haben, durch Viscositäts-Messungen ermittelt worden ist, eine Tatsache, die K. Freudenberg z. B. in seiner Zusammenstellung, Chem.-Ztg. 59, 505 [1935], wie auch in anderen Arbeiten, vergl. Tannin, Cellulose, Lignin, Verlag Springer, 1933, übersehen hat. Über die Genauigkeit der Haworthschen Methode vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberg, A. 501, 173 [1933].

gerufen werden, herrühren¹⁶⁾. Dabei bleibt es unverständlich, daß in geringer Konzentration die Depression relativ größer ist als in höherer.

Obwohl also eine Erklärung für diese Erscheinungen noch nicht gegeben werden kann, so bieten sie doch viel Interesse darin, daß es kryoskopische und osmotische Effekte im Gebiet der organischen Chemie gibt, die nicht dem Raoult'schen Gesetz gehorchen, die also nicht zur Bestimmung der Zahl, und somit auch des Gewichtes der Teilchen der gelösten Substanz und damit auch nicht zur Bestimmung des Molekulargewichtes ausgewertet werden dürfen. Daß solche anomalen Erscheinungen auch bei polymeren Kohlenwasserstoffen beobachtet wurden, trägt hoffentlich dazu bei, die Diskussion über die Konstitution der Cellulose, die sich im Anschluß an die Hess'schen Versuche entsponnen hat, zu beenden; denn das Molekulargewicht