

263. Max Ulmann und Kurt Hess: Bestimmung des osmotischen Druckes von Cellulose-Derivaten nach der Membran-Methode.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. Mai 1936.)

1) Einleitung.

Bei den Untersuchungen über die Konstitution der natürlichen hochpolymeren organischen Substanzen und ihren Abbauprodukten spielt die Frage über den Geltungsbereich der verschiedenen (direkten und indirekten) osmotischen Methoden zur Bestimmung von Molekülgrößen eine besondere Rolle. Sowohl die erheblichen quantitativen Unterschiede, die zwischen den Versuchsergebnissen verschiedener Forscher bei Verwendung ein und derselben Methode hervorgetreten sind, als auch die zahlreichen Beobachtungen, die bei Verwendung verschiedener Methoden zu qualitativ verschiedenen Schlußfolgerungen führen, gestalten eine Beurteilung des vorliegenden Versuchsmaterials schwierig.

Man ist im allgemeinen geneigt, über die Erscheinungen, die der üblichen Auffassung dieser Stoffe (durch Hauptvalenzen aufgebaute und demzufolge in Lösungen beständige Kettenmoleküle) widersprechen (verhältnismäßig große, von der Konzentration abhängige osmotische Effekte, die auf kleine, in gewissen Konzentrationsbereichen beständige Teilchen in den Lösungen hinweisen), hinwegzugehen und sie entweder als Versuchsfehler¹⁾ oder neuerdings schlechtweg als „anomalies Verhalten“²⁾ zu deuten, das durch die Grenzen der Gültigkeit der Raoult-van't Hoff'schen Gesetze bedingt sei.

Die der üblichen Auffassung widersprechenden Erscheinungen treten indessen gerade im Gebiet niedriger Konzentrationen auf, für das die Gesetze der ideal verdünnten Lösungen (keine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle) jedenfalls eher zutreffen sollten als im Gebiet höherer Konzentration, in dem sich die Lösungen scheinbar normal verhalten (kleine bzw. praktisch keine osmotischen Drucke). Eine Erklärung durch Annahme der Ungültigkeit der Lösungsgesetze ohne nähere Begründung bedeutet daher tatsächlich nur eine Umgehung der bestehenden Schwierigkeiten, durch die das Problem der hochpolymeren organischen Substanzen kaum gefördert werden dürfte.

Für eine zutreffende Bewertung des bisherigen Versuchsmaterials ist zunächst ein möglichst strenger Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der osmotischen Drucke notwendig, der nur durch Verwendung ein und desselben Präparates gewährleistet ist. Ein derartiger Vergleich ist beispielsweise für die Methoden der Gefrierpunktsbestimmung und der isothermen Destillation mit dem Grendextrin-acetat aus Cellulose (krystallisierte Acetylcellulose II) in Eisessig durchgeführt worden³⁾. Die bei der Methode der Gefrierpunktsbestimmung beobachtete Erscheinung einer Konzentrations-

¹⁾ vergl. u. a. K. Freudenberg, B. **62**, 383 [1929]; K. Freudenberg, E. Bruch u. H. Rau, B. **62**, 3078 [1929]; K. Freudenberg u. E. Bruch, B. **63**, 535 [1930]; K. Freudenberg, Chem.-Ztg. **59**, 505 [1935]. Dazu vergl. aber K. Hess, B. **62**, 924 [1929]; E. Garthe u. K. Hess, B. **64**, 882 [1931]; K. H. Meyer u. H. Hopff, B. **63**, 790 [1930].

²⁾ vergl. z. B. F. Klages, A. **520**, 71 [1935]; H. Staudinger u. E. Dreher, A. **517**, 73, 84 [1935]; H. Staudinger, B. **68**, 474, 476 [1935].

³⁾ E. Garthe u. K. Hess, B. **64**, 882 [1931]; E. Garthe bei K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 98 [1931]; K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933].

abhängigkeit der Molekülgröße wird durch die Methode der isothermen Destillation bestätigt. Darüber hinaus läßt sich diese Erscheinung infolge der größeren Effekte und des größeren Meßbereiches wesentlich sicherer beschreiben und in weitgehenden Einzelheiten erfassen (stufenweiser Zerfall hochpolymerer Komplexe in Abhängigkeit von charakteristischen Konzentrationsintervallen).

Wenn auch nach diesem Vergleich kein Zweifel darüber herrschen kann, daß die nach der von M. Ulmann entwickelten Methode gemessenen Dampfspannungs-Differenzen tatsächlich den osmotischen Druck der Lösung erfassen⁴⁾, so erscheint es doch wichtig, den Vergleich auf andere Methoden zur Messung des osmotischen Druckes auszudehnen. Dabei sind auch weitere Systeme heranzuziehen, um im besonderen entscheiden zu können, inwieweit die beobachteten neuartigen Erscheinungen einem normalen oder „anormalen Verhalten“ entsprechen.

Als weitere Methode kam zunächst die Methode zur Messung des osmotischen Druckes unter Verwendung einer selektiv-permeablen Membran (Membran-Methode) in Betracht, da ihr allgemein als der klassischen Methode zur direkten Bestimmung osmotischer Drucke besonderes Vertrauen entgegengebracht wird. Außerdem sind die mit ihr erarbeiteten Ergebnisse trotz mancher Unsicherheiten, auf die weiter unten eingegangen wird, richtungswesend für die Vorstellungen über den Aufbau der in Frage stehenden Stoffe gewesen.

Nachdem bereits vor längerer Zeit mit Hilfe dieser Methode umfangreiche Erfahrungen an wäßrigen Lösungen gesammelt worden waren, von denen insbesondere die von W. Biltz⁵⁾ (organische Farbstoffe, Gelatine, β -Amylose und andere Dextrin-Präparate aus Stärke) hervorgehoben seien, ist die Methode auch im Rahmen der neuzeitlichen Untersuchungen, insbesondere zur Molekulargewichtsbestimmung von Cellulose-estern in organischen Lösungsmitteln, herangezogen worden.

So wurden Molekulargewichte von Cellit (technische Acetyl-cellulose) in Aceton⁶⁾, Methylglykol-acetat⁷⁾ und anderen Lösungsmitteln⁸⁾ bestimmt; ferner von Äthyl-cellulose in Benzol und Methylacetat⁹⁾, von Benzyl-cellulose in Methylglykol-acetat¹⁰⁾, von Nitro-cellulose in Aceton¹¹⁾, Methanol, Eis-

⁴⁾ Im übrigen war das Verfahren an mehreren Beispielen einfacher Zucker (Glucose, Cellobiose, Raffinose u. a.) erprobt worden.

⁵⁾ W. Biltz u. Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. (A) **68**, 357 [1909]; **78**, 481 [1910]; **77**, 91 [1911]; **88**, 625, 683 [1913]; B. **46**, 1377 [1913]; Ztschr. Elektrochem. **40**, 450 [1934] (Diskussionsbemerkungen); vergl. ferner die reichen Erfahrungen von M. Samiec an wäßrigen Stärkelösungen (Kolloidchemie der Stärke, Dresden 1927).

⁶⁾ E. H. Büchner u. P. J. P. Samwel, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceed. **38**, 749 [1930]; I. Okamura, Kolloid-Ztschr. **65**, 175 [1933]; R. Obogi u. E. Broda, Kolloid-Ztschr. **69**, 172 [1934]; S. Liepatoff u. S. Preobragenskaja, Kolloid-Ztschr. **68**, 324 [1934].

⁷⁾ W. Herz, Cellulosechem. **15**, 95 [1934]; Dissertat. Univ. Berlin 1934.

⁸⁾ E. H. Büchner u. P. J. P. Samwel, l. c.; R. O. Herzog u. A. Deripasko, Cellulosechem. **18**, 25 [1932].

⁹⁾ I. Okamura, Cellulosechem. **14**, 135 [1933].

¹⁰⁾ R. O. Herzog u. H. M. Spurlin, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Fest-Band, S. 239 [1931].

¹¹⁾ E. H. Büchner u. H. E. Steutel, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceed. **36**, 671 [1933]; I. Okamura, Kolloid-Ztschr. **65**, 175 [1933]; A. J. Medwedew, Kunststoffe **28**, 249, 273 [1933]; A. Dobry, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 289 [1934]; Journ. Chim. physique **32**, 46, 50 [1935].

essig und anderen Lösungsmitteln¹²⁾, sowie von Kautschuk in Benzol und Chlorbenzol¹³⁾.

Es ist jedem, der mit der Membran-Methode gearbeitet hat, geläufig, daß in Abhängigkeit von der Konzentration bei ein und demselben Präparat Unregelmäßigkeiten auftreten können (zu hohe osmotische Drucke namentlich bei niederen Konzentrationen). Man ist meist nicht in der Lage, genügend begründete Ursachen für ein derartiges Verhalten anzugeben und greift bei Auswertung der Versuchsergebnisse zu Maßnahmen, die mehr oder weniger willkürlich sind, oder führt Einschränkungen in der Auswahl der gültigen Werte ein, die ebenfalls die Bedeutung derartiger Bestimmungen stark herabsetzen.

So berichtet W. Biltz¹⁴⁾ über eine Abhängigkeit der osmotischen Steighöhe von der Zeit, die er auf Alterung der Lösung zurückführt. Um den „wahrscheinlichsten Druck der unveränderten Ausgangslösung“ zu ermitteln, hält W. Biltz es für das beste, lediglich den maximalen Wert als den zutreffenden zu wählen. R. O. Herzog und H. M. Spurlin¹⁵⁾ berichten über die auffallende Erscheinung, daß der osmotische Druck mit abnehmender Konzentration wesentlich zunimmt und betonen, daß die Verhältnisse bei kleineren Konzentrationen noch der genaueren Untersuchung bedürfen. Auch R. Obogi und E. Broda¹⁶⁾ beobachten besonders starke Unregelmäßigkeiten im Gebiet niedriger Konzentration. Auf grundsätzliche Schwierigkeiten sind offenbar E. H. Büchner und Mitarbeiter¹⁷⁾ gestoßen.

Nach den bereits vorliegenden Erfahrungen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß eine geschlossene Beurteilung der mit der Membran-Methode gewonnenen Ergebnisse nur durch sehr zahlreiche Messungen (zumal auch bei niedrigen Konzentrationen) bei mehrmaliger Wiederholung der Meßreihen erfolgen kann. Dabei sind unter allen Umständen sämtliche Meßwerte zu berücksichtigen, denn nur dadurch wird man in die Lage versetzt, zu entscheiden, inwieweit Abweichungen der Werte auf methodische Fehler oder auf wechselnde Zustände in den Lösungen selbst zurückzuführen sind.

Soweit Unsicherheiten durch die Membran selbst gegeben sind, ist ihre völlige Klarstellung zunächst nicht zu erwarten, da bekanntlich für die beim osmotischen Druckausgleich in Betracht kommende Wechselwirkung zwischen Membran und Flüssigkeit sehr komplizierte Vorgänge (anomale Osmose, Membran-Potentiale, Donnan-Gleichgewichte u. a.) zu berücksichtigen sind. Eine Aufklärung dieser Membraneffekte liegt auch nicht im Rahmen der vorliegenden Untersuchung, da es zunächst ausschließlich auf die Feststellung ankommt, ob eine Möglichkeit zur Beurteilung besteht, in welchen Fällen ein Meßwert brauchbar ist oder nicht.

¹²⁾ A. Dobry, l. c.; I. Okamura, l. c.

¹³⁾ W. A. Caspari, Journ. chem. Soc. London **105**, 2139 [1914]; H. Fikentscher in K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1939 [1928]; H. Kroepelin u. W. Brumshagen, B. **61**, 2441 [1928]; H. Kroepelin, Kolloid-Ztschr. **47**, 294 [1923].

¹⁴⁾ vergl. z. B. W. Biltz, Ztschr. physikal. Chem. (A) **91**, 710 [1916].

¹⁵⁾ R. O. Herzog u. H. M. Spurlin, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, S. 239 [1931]; vergl. ferner W. Herz, Dissertat. Univ. Berlin 1934, S. 27f.

¹⁶⁾ R. Obogi u. E. Broda, Kolloid-Ztschr. **69**, 172 [1934].

¹⁷⁾ E. H. Büchner u. P. J. P. Samwel, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceed. **33**, 749 [1930]; Trans. Faraday Soc. **29**, 32 [1933]; E. H. Büchner u. H. E. Steutel, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceed. **36**, 671 [1933].

Die in früheren Zeiten als besonders störend empfundenen Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit der Membrane sind infolge industrieller Herstellung¹⁸⁾ von verschiedenen Membransorten wesentlich herabgesetzt. Dadurch ist auch eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Laboratorien gegeben.

2) Versuchsergebnisse.

Versuchsführung: Für die Auswahl der untersuchten Systeme war einerseits die Ermittlung des Lösungsmittel-Einflusses, andererseits die Ermittlung des Präparaten-Einflusses maßgebend. Dementsprechend wurde das Verhalten eines Cellit-Präparates (Cellit-Fraktion II) in 3 verschiedenen Lösungsmitteln (Methylglykol-acetat, Aceton, Eisessig) untersucht, wobei Methylglykol-acetat und Aceton herangezogen wurden, weil diese Lösungsmittel auch bereits von anderer Seite zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Cellit verwendet worden sind. Außerdem wurde zum Vergleich mit diesem Cellit-Präparat eine andere Fraktion (Cellit-Fraktion IV) in Aceton gemessen. Die untersuchten Cellit-Fraktionen¹⁹⁾ sind dieselben, die für die Molekülgrößen-Bestimmung nach der Methode der isothermen Destillation verwendet worden sind und deren Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Cellit.

	relat. Viscosität 2 g in 100 ccm ²⁰⁾		Acetyl- gehalt in %	Schmp.	Drehwert $[\alpha]_D^{18}$	
	20°	50°			Aceton	Chlf. + 10% A.
Fraktion II	8.12	4.30	52.9	245°	+6.3°	—7.3°
Fraktion IV	2.71	1.90	52.2	225°	+4.8°	—6.7°

unt. Zers.

Die Herstellung der Lösung erfolgte in allen Fällen durch Verdünnen einer Stammlösung. Verwendet man für jede Konzentration eine neue Einwaage, so können Abweichungen der Meßwerte auftreten, die die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes unübersichtlich gestalten.

Als Osmometer wurde das von R. O. Herzog und H. M. Spurlin²¹⁾ angegebene Gerät (2 durch eine Membranscheibe getrennte Kammern, die je mit einer Steigcapillare versehen sind), verwendet. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen von R. O. Herzog und Mitarbeitern hat sich das Osmometer auch bei den im folgenden beschriebenen Versuchen gut bewährt. Statt aus versilbertem Messing war der Apparat aus V 4 A-Extra-Stahl hergestellt worden, um auch Lösungsmittel wie Eisessig, Ameisensäure und andere Säuren verwenden zu können. Als Membran wurden Ultracellafilter „feinst“ der Membranfilter-Ges., Göttingen, benutzt. Die Meßtemperatur betrug im allgemeinen 30° C. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Osmometer in einen Thermostaten von 1—2° höherer Temperatur einzusetzen, um das Ausdehnen der Flüssigkeit

¹⁸⁾ Membranfilter-Ges. m. b. H., Göttingen.

¹⁹⁾ M. Ulmann, B. 68, 134 [1935].

²⁰⁾ Gemessen in Aceton (enthaltend 2% Wasser) im Capillar-Viscosimeter; Durchflußzeit für reines Lösungsmittel 11.2 Sek. (20°).

²¹⁾ R. O. Herzog u. H. M. Spurlin, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, S. 239 [1931]. Dabei wurden die von W. Herz (Dissertat. Univ. Berlin 1934) angegebenen Verbesserungen mitberücksichtigt.

bzw. Aufsteigen in den Capillaren zu beschleunigen. Nach Entfernung der überschüssigen Flüssigkeit läßt man die Temperatur auf die normale Versuchstemperatur zurücksinken. Das langsame Emporsteigen von Luftblasen in den Capillaren zu Beginn der Messung läßt sich verhindern, indem bei herausgeschraubtem Nadelventil in das weite Glasrohr vorsichtig Luft eingeblasen wird, so daß die im Innern des Osmometers haftenden Luftblasen vor Beginn der Druckeinstellung durch die Capillaren herausgedrängt werden.

Cellit-Fraktion II in Methylglykol-acetat: In Fig. 1 ist die Einstellungsgeschwindigkeit des osmotischen Druckes für das System Cellit-Fraktion II

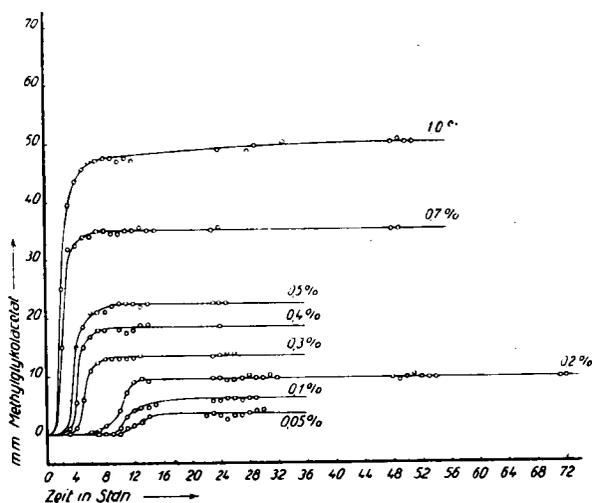


Fig. 1. Einstellungsgeschwindigkeit des osmotischen Druckes bei Cellit-Fraktion II in Methylglykol-acetat.

in Methylglykol-acetat wiedergegeben. Die Einstellungsgeschwindigkeit wächst mit der Konzentration der Lösung. Dabei macht sich eine gewisse Anlaufzeit bemerkbar, während der der Druck um die Ausgangsstellung schwankt, und die um so länger dauert, je verdünnter die Lösung ist. Es hat sich ergeben daß diese Abhängigkeit der Einstellungsgeschwindigkeit von der Konzentration im allgemeinen der normale Fall ist. Wie aus Fig. 2 (o) zu ersehen ist (vergl.

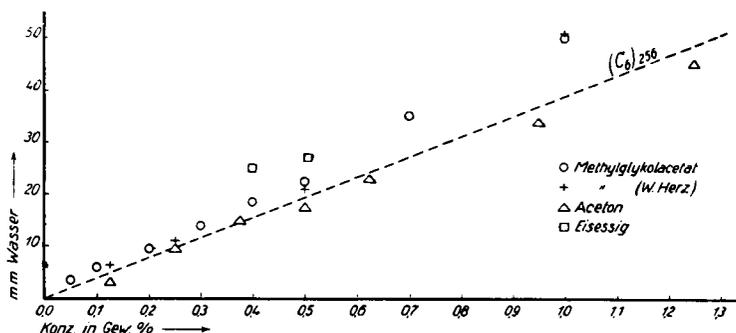


Fig. 2. Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion II in verschiedenen Lösungsmitteln.

auch Tab. 2), in der der osmotische Druck der Cellit-Fraktion II in Methylglykol-acetat in mm Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt ist, gilt im Gebiet bis etwa 0.5% das van't Hoff'sche Gesetz. Das Ergebnis entspricht den von W. Herz ausgeführten Untersuchungen (vergl. z. B. Fig. 2 (+)), nach denen in gewissen Konzentrationsgebieten bei Cellit-Fractionen in Methylglykol-acetat $P/c = k$ ist. Es errechnen sich Molekulargewichte von etwa 54 000.

Tabelle 2.

Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion II in Methylglykol-acetat. 30°.

c in %	mm Methylglykol-acetat	mm Hg
1.0	50	3.68
0.7	35	2.57
0.5	22.5	1.65
0.4	18.5	1.36
0.3	14	1.03
0.2	9.5	0.70
0.1	6	0.44
0.05	3.5	0.26

Cellit-Fraktion II in Aceton: In Fig. 3 (vergl. auch Tab. 3 und Tab. 4, Nr. 1) sind analog Fig. 1 die Einstellungsgeschwindigkeiten des osmotischen Druckes für Lösungen in Aceton in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben und in Fig. 2 (Δ) die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration. Bei Betrachtung der Einstellungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration fällt die lange Anlaufzeit bei den verdünntesten Lösungen auf. In Aceton gehorcht die Lösung von Cellit-Fraktion II von 0 bis 1% dem van't Hoff'schen Gesetz. Es errechnen sich Molekular-

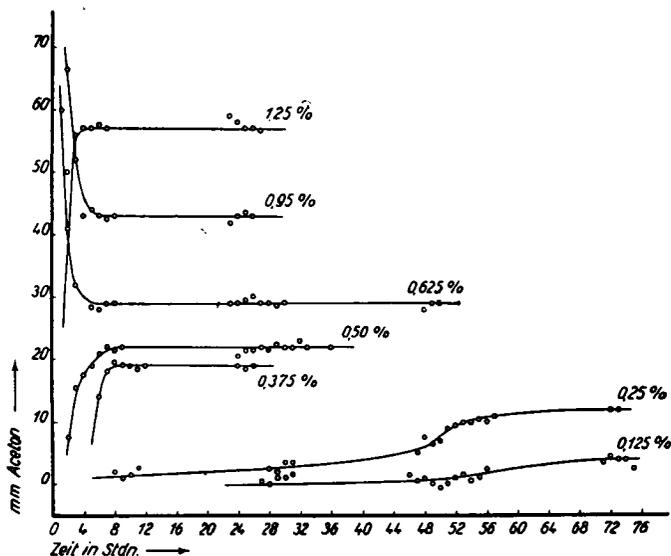


Fig. 3. Einstellungsgeschwindigkeit des osmotischen Druckes bei Cellit-Fraktion II in Aceton.

gewichte von etwa 69000. Eine Wiederholung der gesamten Meßreihe (Herstellung einer neuen Stammlösung) führte zu den Werten der Tab. 4, Nr. 2. Aus dem Vergleich der beiden Versuchsreihen geht hervor, daß von einer strengen Reproduzierbarkeit der Versuche keine Rede sein kann.

Tabelle 3.

Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion II in Aceton, 30°. Versuchsreihe Nr. 1.

c in %	mm Aceton	mm Wasser	mm Hg
1.250	57	45	3.31
0.950	43	34	2.50
0.625	29	23	1.68
0.500	22	17.5	1.27
0.375	19	15	1.10
0.250	12	9.5	0.70
0.125	4	3	0.23

Tabelle 4.

Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion II in Aceton (30°) in mm Aceton.

Vers.-Nr.	0.06	0.125	0.25	0.375	0.50	0.625	0.88	1.25%
1	—	4.0	12.0	19.0	22.0	29.0	40.0 ²²⁾	57.0
2	7.5	7.5	15.0	22.0	30.0	31.0	45.0	57.0
3	—	8.0	14.0	17.0	11.0	17.5	—	—
4	—	—	13.0	18.0	26.0	—	—	—
5	5.5	—	—	38.0	—	—	—	65.0

Andere Versuchsreihen bei Verwendung jeweils neu hergestellter Stammlösungen führten zu noch wesentlich größeren Abweichungen, die auch beim besten Willen eine geradlinige Abhängigkeit der gemessenen Werte des osmotischen Druckes von der Konzentration nicht mehr erkennen lassen. In Tab. 4 sind 3 derartige Wiederholungen unter Versuchs-Nr. 3, 4 und 5

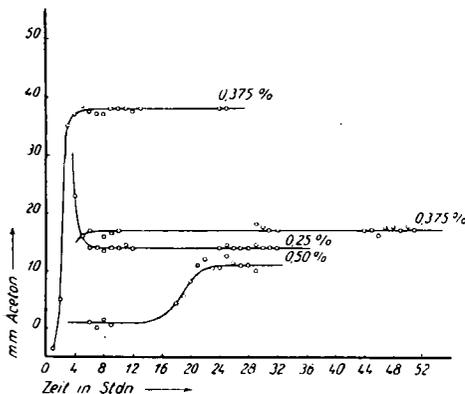


Fig. 4. Beispiele der Einstellgeschwindigkeit des osmotischen Druckes bei Cellit-Fraktion II in Aceton.

wiedergegeben. Die zum Teil recht erheblichen Abweichungen (man vergl. z. B. für Versuchs-Nr. 1—5 die 0.37-proz. Lösungen) lassen sich nicht auf Ablesefehler oder durch die Apparatur bedingte Fehler zurückführen. Im besonderen hat sich ergeben, daß auch für die stark herausfallenden Meßwerte die Einstellgeschwindigkeit des osmotischen Druckes in gleicher Weise, wie oben angegeben, erfolgt. Vergl. hierzu Fig. 4, in der 4 willkürlich herausgegriffene Beispiele der Versuchsreihen Nr. 3 und 5 wiedergegeben sind,

²²⁾ Extrapoliert von 0.95-proz. Lösung her.

mit Fig. 1 und 3. Man wird zu der Schlußfolgerung gezwungen, daß die starken Unterschiede des osmotischen Druckes bei den in gleicher Weise hergestellten und unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Lösungen auf Unterschiede in den Lösungen selbst zurückzuführen sind, auf die man bei der Herstellung der Lösungen offenbar zunächst keinen Einfluß hat. Es fällt auf, daß die Höhe der osmotischen Drucke bei 2 stark voneinander abweichenden Parallel-Messungen sich etwa wie 1:2 verhält.

Cellit-Fraktion II in Eisessig: In Tab. 5 sind die bestimmten Werte zusammengestellt. Im Gegensatz zu den vorangehend beschriebenen Systemen, sind die Erscheinungen bei Cellit-Eisessig — wenige Einzelwerte ausgenommen — völlig unübersichtlich. In Fig. 5 ist für 0.1 bis 0.5-proz.

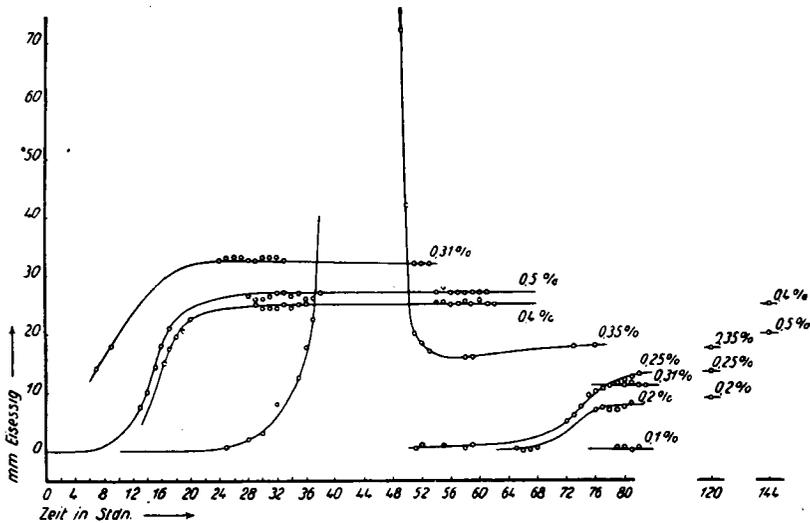


Fig. 5. Einstellgeschwindigkeit des osmotischen Druckes bei Cellit-Fraktion II in Eisessig.

Lösungen der Verlauf der Einstellung der Druckdifferenzen wiedergegeben. Bei den niederen Konzentrationen bis 0.25% fällt wieder die sehr lange Anlaufzeit auf; erst nach etwa 3 Tagen tritt bei den Konzentrationen von 0.2 und 0.25% eine merkliche Druckdifferenz auf. Bei der 0.2- und 0.25-proz. Lösung wächst der Druck zunächst schneller an und sinkt nach einigen Tgn. auf einen scheinbar konstanten Wert ab. Noch ausgeprägter ist diese Erscheinung bei der 0.35-proz. Lösung, bei der nach einer Anlaufzeit von etwa 1 Tag ein sehr schnelles Ansteigen zu einem relativ sehr hohen osmotischen Druck beobachtet wird, der dann ebenso steil wieder abfällt. Annähernd normale Einstellkurven zeigen nur die 0.4- und 0.5-proz. Lösungen, die jedoch nach sehr langer Beobachtungsdauer absinken, wobei die höher konzentrierte Lösung zu kleineren Werten als die niedrig konzentrierte führt. Unter diesen Umständen dürfte man kaum in der Lage sein, aus den gemessenen Endwerten der Druckdifferenzen irgendwelche Folgerungen auf den osmotischen Druck zu ziehen. Schließt man sich W. Biltz an, der gelegentlich das Maximum der Einstellkurven für den der Lösung entsprechenden osmotischen Druck

ansieht, so ergeben sich für die 0.4- und 0.5-proz. Lösungen Werte (Fig. 2, S. 1430), die etwas größer als die für Methylglykol-acetat bestimmten sind. Die 0.35-proz. Lösung ergibt bei dieser Betrachtungsweise einen sehr hohen osmotischen Druck bzw. eine verhältnismäßig kleine Teilchengröße. Auch bei der Wahl des Endwertes als maßgebende Größe für den osmotischen Druck stößt man insofern auf Schwierigkeiten, als man nicht weiß, wann das Ende der Einstellung der Druckdifferenz erreicht ist.

Tabelle 5.

Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion II in Eisessig. 30°.

c in %	mm Eisessig		mm Hg
	nach 2 Tagen	nach 5 Tagen	
0.50	27.0	20.0	1.99
0.40	25.0	25.0	1.84
0.35	72.0	18.0	5.30
0.31	32.5	11.0	—
0.25	0.0	13.0	—
0.20	0.0	8.0	—
0.10	0.0	0.0	—

Da aus den früheren Bestimmungen des osmotischen Druckes der Cellit-Fractionen in Eisessig nach der wesentlich zuverlässigeren Methode der isothermen Destillation hervorgeht, daß bei etwa 0.35% gegenüber den höheren Konzentrationen eine Verkleinerung der Teilchengröße eintritt, liegt die Annahme nahe, daß die in Cellit-Eisessig bei der Membran-Methode auftretenden Unregelmäßigkeiten auf diese Teilchenverkleinerung zurückzuführen sind. Dabei ist in erster Linie an eine Veränderung der Membran durch die gelösten Teilchen oder an ein Durchlässigwerden²⁸⁾ für diese Teilchen zu denken.

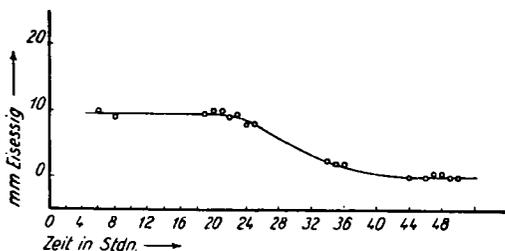


Fig. 6. Einstellungsgeschwindigkeit des osmotischen Druckes von Cellobiose-octacetat in Eisessig.

schließen lassen sollte, daß die Diffusion des Cellobiose-acetates in Eisessig durch die Membran sehr schnell erfolgt. Weiterhin fällt auf, daß diese Druckdifferenz lange Zeit konstant bleibt, um dann erst allmählich auf 0 abzusinken. Zweifellos wird man neben der Diffusion der gelösten Substanz durch die

Um das Verhalten der verwendeten Membran gegenüber niedermolekularen Stoffen zu prüfen, wurde zum Vergleich Cellobiose-octacetat in Eisessig (0.5%) gemessen; vergl. Fig. 6. Es fällt auf, daß gleich zu Beginn nur eine verhältnismäßig sehr kleine Druckdifferenz beobachtet wird, die darauf

²⁸⁾ Vorläufige, noch nicht abgeschlossene Versuche haben gezeigt, daß mit abnehmender Konzentration die Membran für die gelöste Substanz etwas durchlässiger wird. Eine exakte Bestimmung der durchdiffundierten Substanzmengen ist indessen bei der z. Z. benutzten Versuchsanordnung (Lösungsvolumen nur etwa 7 ccm) nicht möglich.

Membrane noch mit (vorläufig völlig unübersichtlichen) Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der gelösten Substanz und der Membran zu rechnen haben.

Betont sei, daß die bei den verschiedenen Versuchen beobachteten anomalen Kurven der Einstellgeschwindigkeit des osmotischen Druckes nicht durch Ermüdungserscheinungen der Membrane hervorgerufen sind. Denn in solchen Fällen, d. h. wenn die Membrane 2 bis 3 Monate verwendet worden sind, macht sich ein völlig unregelmäßiges Schwanken der Meniscen in den Steigcapillaren des Osmometers bemerkbar, wobei im Laufe einer Stde. Differenzen bis zu 15 mm auftreten können²⁴⁾.

Cellit-Fraktion IV in Aceton: Verhältnismäßig übersichtlich sind die Meßergebnisse bei Lösungen der niederviscosen Cellit-Fraktion IV in Aceton (Tab. 6). Die Einstellgeschwindigkeiten für die Druckdifferenzen entsprechen in allen untersuchten Konzentrationen (0.060 bis 1.250 %) normalen Kurven. Für diesen Meßbereich gilt Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration. Es errechnen sich Molekulargewichte von etwa 36000.

Tabelle 6.

Osmotischer Druck von Cellit-Fraktion IV in Aceton. 30°.

c in %	mm Aceton	mm Wasser	mm Hg
1.250	110	87	6.39
1.112	95	75	5.52
0.888	78	61.5	4.53
0.625	55	43.5	3.19
0.500	43	34	2.50
0.375	32	25.5	1.86
0.250	22	17.5	1.28
0.125	12	9.5	0.70
0.060	5.5	4.5	0.32

Aber auch bei der niederviscosen Fraktion IV sind in den verdünnteren Lösungen Störungen bei der osmotischen Druckbestimmung aufgetreten, die sich in anormal verlaufenden Einstellkurven äußern.

Wie bei Eisessig wurde auch in Aceton zum Vergleich eine niedermolekulare Substanz, Pentaacetyl-glucose (0.025 %), untersucht. Diese zeigt die in Fig. 7 wiedergegebene Kurve für die Einstellung der Druckdifferenz. Die Kurve entspricht insofern der Erwartung, als zu Beginn ein gut ausgebildetes Maximum beobachtet wird, vermutlich dadurch hervorgerufen, daß die Diffusion durch die Membrane langsamer als die Einstellung der Druckdifferenz erfolgt. Es fällt aber auf, daß auch nach längerer Beobachtung kein völliger Druckausgleich stattfindet.

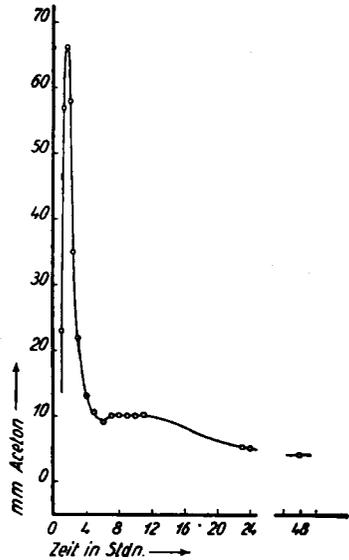


Fig. 7. Einstellgeschwindigkeit des osmotischen Druckes von Pentaacetylglucose in Aceton.

²⁴⁾ Über entsprechende Beobachtungen berichtet auch W. Herz, Dissertat. Univ. Berlin 1934, S. 21.

3) Schlußfolgerungen.

Bei der Bestimmung des osmotischen Druckes von Cellulose-estern in organischen Flüssigkeiten nach der Membran-Methode beobachtet man als Normalfall für die Einstellung der Druckdifferenz ein von der Konzentration abhängiges, mehr oder weniger schnelles Ansteigen des Druckes bis zu dem endgültigen Wert. Normale Kurven treten in erster Linie in den Konzentrationsgebieten auf, in denen die osmotischen Drucke dem van't Hoff'schen Gesetz gehorchen. Druckdifferenzen, die im Verlauf von Einstellkurven gemessen werden, die dieser Norm nicht entsprechen (Ausbildung ausgeprägter Maxima oder starke Verzögerungserscheinungen und Unregelmäßigkeiten) werden zunächst bei der Auswertung der Versuche ausgeschlossen. Diese Feststellungen führen zu einer wesentlichen Einschränkung der Anwendbarkeit der Membran-Methode bei Cellulose-estern in organischen Lösungsmitteln.

Aus den vorangehend beschriebenen Versuchsergebnissen geht hervor, daß auch nach Ausschluß dieser durch die Einstellkurve gekennzeichneten anomalen Meßwerte unabhängig von dem untersuchten System im Gebiete niedriger Konzentration unregelmäßig auftretende Abweichungen des gemessenen osmotischen Druckes beobachtet werden. Da kein Grund besteht, diese Abweichungen auf methodische Störungen zurückzuführen, müssen sie für die Beurteilung der Lösungszustände herangezogen werden. Derartige Abweichungen werden häufig bei Parallelversuchen im Gebiet niedriger Konzentrationen beobachtet, so daß man folgern muß, daß in 2 gleich konzentrierten sich durch den osmotischen Druck unterscheidenden Lösungen 2 verschiedene Lösungszustände vorliegen können. Es ist mit der Membran-Methode nicht möglich, einen tieferen Einblick in diese Erscheinung zu gewinnen.

Wendet man die Membran-Methode in der angegebenen Weise an, dann ergibt sich für den Einfluß des Lösungsmittels auf den osmotischen Druck bei den 3 im vorangehenden untersuchten Systemen (vergl. Fig. 2), daß oberhalb von etwa 0.6% größere Unterschiede auftreten, die außerhalb der Fehlergrenze der Methode fallen. Im Gebiete mittlerer Konzentrationen scheinen sich die Unterschiede für die verschiedenen Lösungsmittel auszugleichen (ein Teil der Werte für Eisessig hat hierbei wegen der anormalen Kurven für die Einstellgeschwindigkeit unberücksichtigt zu bleiben). Bei niedrigen Konzentrationen ist der Vergleich über den Einfluß des Lösungsmittels durch das Auftreten verschiedener Lösungszustände bei gleicher Konzentration in ein und demselben Lösungsmittel erschwert.

Die von W. Herz für eine seiner Cellit-Fractionen angegebenen Werte fallen praktisch mit den für Fraction II in Methylglykol-acetat gefundenen zusammen. Andererseits berichtet auch W. Herz im Gebiet niedriger Konzentrationen über Abweichungen im Sinne eines erheblich größeren osmotischen Druckes als bei unverändertem Lösungszustande auf Grund des van't Hoff'schen Gesetzes für diese Konzentration erwartet werden muß.

Da von der niederviscosen Cellit-Fraction nur eine Meßreihe durchgeführt worden ist, lassen sich für dieses Präparat keine Aussagen über Abweichungen machen. Der Vergleich der beiden verschiedenen Cellit-Fractionen bietet nichts Bemerkenswertes, der osmotische Druck der niederviscosen Fraction ist doppelt so groß als der der höher viscosen.

Die Erfahrungen mit dem Osmometer nach R. O. Herzog und H. M. Spurlin, bei Verwendung der Ultracellfilter der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen, sind durchweg sehr befriedigend. In keinem Fall wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, daß die abweichenden osmotischen Werte durch methodische Störungen bedingt sind. Wird unmittelbar im Anschluß an eine sich in bezug auf die Einstellkurve anomal verhaltende Lösung nach dem Durchwaschen des Osmometers mit dem Lösungsmittel (d. h. bei Verwendung ein und derselben Membran) eine normale Lösung untersucht, so wird auch eine normale Einstellkurve beobachtet.

Es wäre zu begrüßen, wenn auch in anderen Laboratorien der Charakter der Einstellkurven bei der Messung der Druckdifferenzen für die Bewertung der Messungsergebnisse mehr als bisher Berücksichtigung finden würde.

Frl. Lieselotte Odebrecht sei für ihre vorzügliche Hilfe bei der Ausführung der Messungen gedankt.

264. Max Ulmann: Zur Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation bei Verwendung von niedrig siedenden Lösungsmitteln (Pentaacetyl-glucose-Aceton).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. Mai 1936.)

Gegenüber der Membran-Methode bieten die Methoden zur Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation, zumal bei Verwendung der früher¹⁾ entwickelten Apparatur, in der das Fortschreiten der isothermen Destillation mit Hilfe einer porösen Platte (E. Askenasy, G. A. Hulett und W. Nernst) meßbar gestaltet wird, den großen Vorteil, daß mit der Membran zusammenhängende Störungsmöglichkeiten ausgeschaltet sind. Lösung und Lösungsmittel stehen nur durch die Dampf-Phase miteinander in Verbindung. Die theoretischen Grundlagen der Methode mit einer porösen Platte gab W. Nernst²⁾; er empfahl derartige Anordnungen zur Bestimmung osmotischer Druckwerte bzw. Dampfspannungs-Erniedrigungen zu verwenden³⁾. Dem Verfahren ist auch dadurch ein großer Anwendungsbereich gesichert, daß die Möglichkeit besteht, in einem System mit der Zeit vor sich gehende Veränderungen, soweit sie die Dampfspannung des Lösungsmittels beeinflussen, zu verfolgen.

¹⁾ M. Ulmann, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **156**, 419 [1931]; **164**, 318 [1933]; M. Ulmann, *Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe*, 1936, S. 135 ff.

²⁾ W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 2. Aufl. 1898, S. 164; 11.—15. Aufl. 1926, S. 163; vergl. auch G. A. Hulett, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **42**, 353 [1903].

³⁾ Gegenüber der von H. Staudinger gegebenen Darstellung (*B.* **68**, 474 [1935]), durch die der Eindruck erweckt wird, daß die früher verwendete Versuchsanordnung von J. C. W. Frazer u. W. A. Patrick stammt, sei bemerkt, daß nach dem eignen Urteil dieser Forscher die von ihnen verwendete Anordnung zur sicheren Bestimmung osmotischer Drucke verdünnter Lösungen nicht geeignet ist. Vergl. dazu den Hinweis bei M. Ulmann, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **156**, 419, 423 [1931]. Erst durch Heranziehung einer Glasritze als poröse Platte in der angegebenen Anordnung ist die sichere Bestimmung osmotischer Drucke möglich geworden.