

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie  
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

## **Bemerkungen zu einer Arbeit über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Acetylcellulosen von Lachs und Grossmann (Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, XI) <sup>1)</sup>**

Von **G. V. Schulz**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juni 1941)

In einer vor etwa 2 Jahren veröffentlichten Arbeit<sup>2)</sup> berichten die oben genannten Autoren über osmotische Messungen an einer polymerhomologen Reihe von Triacetylcellulosen, deren Ergebnisse zum Teil von denen des Freiburger Laboratoriums abweichen. Gleichzeitig kritisieren sie eine früher vom Verfasser<sup>3)</sup> vorgeschlagene und seitdem vielfach angewandte Auswertungsmethode für osmotische Messungen. Da diese Arbeit bereits mehrfach in deutschen und ausländischen Zeitschriften erwähnt worden ist<sup>4)</sup>, soll im folgenden kurz auf sie eingegangen werden.

Die Autoren sprechen ihren Messungen einen hohen Grad von Genauigkeit zu, eine Auffassung, die jedoch einer genauen

---

<sup>1)</sup> Molekulargewichtsbestimmungen X: G. V. Schulz u. A. Dingler, J. prakt. Chem. [2] 158, 136 (1941). Gleichzeitig 272. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 271. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 159, 39 (1941).

<sup>2)</sup> H. Lachs u. A. I. Grossmann, Bull. Akad. Polon. 3A 1939, II, 220.

<sup>3)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936).

<sup>4)</sup> K. H. Meyer, Kolloid-Z. 95, 70 (1941); Helv. Chim. Acta 24, 217 (1941); H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] 159, 39 (1941).

Nachprüfung nicht stand hält. Um die Güte der Messungen beurteilen zu können, ist es zweckmäßig, sie graphisch aufzutragen. Das ist in Abb. 1 geschehen, und zwar wurde, wie es auch sonst bei osmotischen Messungen üblich ist, der reduzierte osmotische Druck  $p/c$  gegen die Konzentration aufgetragen ( $p$  = osmotischer Druck,  $c$  = Konzentration in g/Liter). Dabei ergibt sich nun, wie die Abb. 1 zeigt, ein völlig verworrenes Bild. Die Meßpunkte zwischen den Konzentrationen 6 und 8 liegen z. B. in einer ganz anderen Reihenfolge als den von

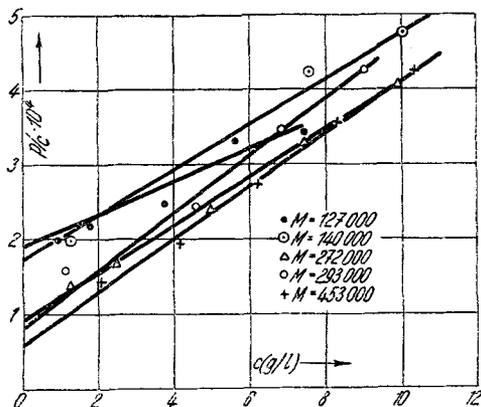


Abb. 1. Reduzierte osmotische Drucke von Acethylcellulosen in Chloroform nach Lachs und Grossmann

Lachs und Grossmann angegebenen Molekulargewichten entspricht. Die ausgezogenen Linien der Abb. 1 sind nach den Angaben der Autoren gezeichnet.

Die zahlreichen Messungen des Freiburger Laboratoriums (vgl. Tab. 2) haben demgegenüber ausnahmslos zu dem Ergebnis geführt, daß die osmotischen Kurven von Stoffen, die der gleichen polymerhomologen Reihe angehören, sich nie überkreuzen, m. a. W. daß bei übereinstimmender Konzentration immer der Stoff mit dem höheren Molekulargewicht den niedrigeren osmotischen Druck hervorruft. Ein Beispiel hierfür sind die in Abb. 2 dargestellten Messungen von Staudinger und Daumiller<sup>1)</sup> an Acetylcellulosen, die das typische Bild einer polymerhomologen Reihe ergeben. Eine Gegenüberstellung der

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. G. Daumiller, Lieb. Ann. Chem. 529, 219 (1937).

beiden Abbildungen läßt mit überraschender Deutlichkeit den Unterschied zwischen einer einwandfreien und einer fehlerhaften Meßserie erkennen.

Man könnte zunächst vermuten, daß die Überschneidungen in den Meßreihen von Lachs und Grossmann durch einen wechselnden Acetylgehalt der verschiedenen Präparate zustande kommen. Jedoch ist das sehr unwahrscheinlich, da die von den Autoren angewandte Acetylierungsmethode zu vollständig acetylierten Produkten führt<sup>1)</sup>. Man kommt also zu dem Schluß,

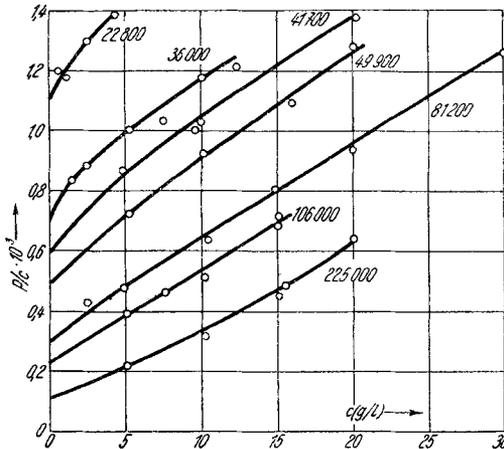


Abb. 2. Reduzierte osmotische Drucke von Acetylcellulosen in Chloroform nach Staudinger und Daumiller

daß die osmotischen Bestimmungen mit starken systematischen Versuchsfehlern behaftet sind.

Über die Art der Versuchsfehler können natürlich nur Vermutungen angestellt werden, da uns die entsprechenden Einzelheiten der experimentellen Methodik nicht zugänglich sind. Ein von den Autoren zweifellos unterschätzter Fehler kommt dadurch zustande, daß über Nacht im Thermostaten die Rührung abgestellt wurde, so daß örtliche Temperaturschwankungen von bis zu  $0,6^\circ$  auftraten. Hierdurch wird eine einwandfreie Gleichgewichtseinstellung stark gestört und u. U. ganz verhindert. Ist z. B. über Nacht die Temperatur zu hoch, so muß wegen des Thermometereffektes eine gewisse Flüssigkeits-

<sup>1)</sup> H. Lachs u. J. Kronmann, Kolloid-Z. 79, 91 (1937).

menge austreten, so daß sich nach Einstellung der Rührung und der daraufhin erfolgten Abkühlung zu wenig Flüssigkeit im Steigrohr befindet. Der Meniscus muß sich jetzt neu einstellen; wenn aber diese Einstellung bis zum Abend, wenn die Störung wieder einsetzt, nicht beendet ist (wie sich z. B. aus Tab. II, S. 209 ergibt), dann besteht überhaupt keine Möglichkeit dafür, daß das Gleichgewicht jemals erreicht wird.

Betrachtet man die Einstellungskurven der Abb. 2 (S. 210) der Arbeit von Lachs und Grossmann, so erkennt man weiter, daß diese vielfach durch ein Maximum gehen. Die Autoren vermuten selbst, daß dies eine Folge der Diffusion von Anteilen niederen Molekulargewichtes durch die Membran sei, die jedoch sehr geringfügig sein soll. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß der Einfluß der Diffusion im allgemeinen stark unterschätzt wird. Falls Diffusion der gelösten Substanz durch die Membran eintritt, ist die Gleichgewichtseinstellung wesentlich stärker als proportional dem diffundierten Anteil gestört, so daß selbst sehr geringfügige diffundierende Mengen zu erstaunlich großen Fehlern führen<sup>1)</sup>.

Schließlich sei noch ein möglicher Fehler erwähnt, auf den kürzlich Staudinger und Eder hinwiesen<sup>2)</sup>. Bei Verwendung von Collodiumsäckchen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß der Osmometerinhalt nicht völlig konstant ist. Wenn auch nur eine sehr geringe Plastizität der Säckchenwand vorliegt, wird die Gleichgewichtseinstellung ähnlich wie bei Diffusion durch die Wand gestört. Es kann dann eine scheinbare Gleichgewichtseinstellung geben (wenn nämlich die Einströmungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels der plastischen Dehnung gerade die Waage hält), die weit unter dem wirklichen Wert des osmotischen Druckes liegt<sup>3)</sup>. Es werden daher in neuerer Zeit überwiegend Osmometer mit festem Rauminhalt angewandt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> G. Tammann, Z. physik. Chem. 9, 97 (1892); W. W. Lepeschkin, ebenda (A) 186, 180 (1940); ferner unveröffentlichte Messungen von E. Husemann.

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] 159, 39 (1941).

<sup>3)</sup> Neuere Versuche von E. Husemann zeigten, daß bei Diffusion durch die Membran sehr leicht derartige falsche Gleichgewichte auftreten können (unveröffentlicht).

<sup>4)</sup> G. V. Schulz, a. a. O.; Carter u. Record, J. chem. Soc. 1939, 661.

Jedenfalls ergeben die Versuche, wie Abb. 1 zeigt, ein derart verworrenes Bild<sup>1)</sup>, welches auch mit den zahlreichen sonst bekannten Messungen durchaus im Widerspruch steht, daß — gleichgültig, welcher Art die eigentlichen Versuchsfehler sind — die Versuchsergebnisse als nicht einwandfrei bezeichnet werden müssen.

Die Auswertung der Messungen geschieht bei Lachs und Grossmann nach der von Wo. Ostwald<sup>2)</sup> angegebenen Gleichung

$$(1) \quad p = a c^2 + b c,$$

wobei

$$(2) \quad b = R T / M$$

ist. Die Ermittlung der Konstanten  $a$  und  $b$  geschieht nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Hierzu ist zu sagen, daß bei der starken Streuung der Meßpunkte eine wirkliche Kontrolle der Gleichung (1) nicht möglich ist, auch können selbstverständlich die oben charakterisierten systematischen Versuchsfehler durch keine Rechenmethode beseitigt werden.

Lachs und Grossmann greifen ferner die vom Verfasser angegebene Auswertungsmethode für osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an, so daß hierauf noch kurz eingegangen sei. Die Methode geht von der Vorstellung aus, daß die gelöste Substanz einen Teil des Lösungsmittels bindet bzw. daß die gelösten Moleküle einen bestimmten von Lösungsmittel erfüllten Raum für sich beanspruchen. An Stelle der van't Hoff'schen Gleichung gilt dann für den osmotischen Druck

$$(3) \quad p = \frac{R T c}{M} \frac{1}{1 - c s},$$

worin  $s$  das „spezifische Wirkungsvolumen“ ist (bezogen auf 1 g der gelösten Substanz). Es zeigte sich nun, daß zwischen  $s$  und  $p$  die von (3) unabhängige Beziehung

$$(4) \quad s = (k/p)^{1/\nu}$$

gilt, so daß man bei Kenntnis der Konstanten  $k$  und  $\nu$  nach der Gleichung

<sup>1)</sup> Es ist bemerkenswert, daß K. H. Meyer (a. a. O.) diese Arbeit als „sehr sorgfältig“ bzw. „un travail approfondi“ bezeichnet.

<sup>2)</sup> Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929).

$$(5) \quad M = \frac{R T c}{p} \frac{1}{1 - c(k/p)^{1/\nu}}$$

Molekulargewichte aus osmotischen Drucken ausrechnen kann.

Wesentlich für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe für ein bestimmtes Lösungsmittel die Konstanten  $k$  und  $\nu$  unabhängig vom Molekulargewicht sind. Die gerade bei sehr hochmolekularen Produkten völlig unsichere Extrapolationsmethode kann also bei Anwendung von Gleichung (5) vermieden werden. Die Kenntnis der Konstanten  $k$  und  $\nu$  kann man sich leicht an verhältnismäßig niedermolekularen Gliedern der zu untersuchenden polymerhomologen Reihe verschaffen, bei denen man mit einiger Sicherheit das Molekulargewicht durch Extrapolation bestimmen kann. Man rechnet dann zunächst nach der aus (3) folgenden Gleichung

$$(6) \quad s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{pM}$$

den zu jedem  $p$  gehörenden  $s$ -Wert aus. Trägt man dann im logarithmischen System  $s$  gegen  $p$  auf, so resultiert nach (4) eine Gerade mit der Neigung  $1/\nu$ , aus der man die Konstanten entnehmen kann (vgl. z. B. Abb. 3).

Wenn bei der Aufstellung der Gleichungen (3) bis (5) auch theoretische Überlegungen beteiligt waren, so ist deren experimentelle Gültigkeit jedoch nicht an diese gebunden. In den letzten Jahren sind diese Gleichungen an einem außerordentlich umfangreichen Material geprüft worden, wobei sich ergeben hat, daß sie für Stoffe, die eindeutig aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, eine fast universelle Gültigkeit besitzen<sup>1)</sup>. Die Nachprüfung von Gleichung (5) geschieht zweckmäßig dadurch, daß man feststellt, ob die nach ihr berechneten Molekulargewichte konstant sind oder nicht. Lachs und Grossmann behaupten zwar, daß diese Kontrolle nicht sehr genau durchgeführt werden könnte. Diese Behauptung ist jedoch absolut unzutreffend. Die nach Gleichung (5) berechneten Molekulargewichte sind gegen Veränderung der Konstanten sehr empfindlich, so daß sie sofort einen Gang mit der Konzentration zeigen, wenn man an Stelle der richtigen Konstantenmäßig abgeänderte nimmt. Wenn Gleichung (5) für eine polymer-

<sup>1)</sup> Vgl. Tab. 2.

homologe Reihe nicht gültig wäre, so wäre es zwar eventuell noch möglich, für einen Einzelvertreter der Reihe Konstanten zu finden, mit denen sich annähernd konzentrationsunabhängige Molekulargewichte ausrechnen ließen, jedoch würde beim Übergang zu einem anderen Vertreter der Reihe sofort ein Gang an den berechneten Molekulargewichten auftreten.

Um die Eindeutigkeit der nach Gleichung (5) berechneten Molekulargewichte zu demonstrieren, sind in Tab. 1 zwei der Acetylcellulosen von Staudinger und Daumiller mit einer etwas veränderten  $s(p)$ -Funktion durchgerechnet. Die Ausrechnung der  $s$ -Werte nach Gleichung (3) ist etwas unbequem, weshalb man sich praktisch eines graphischen Verfahrens bedient. Man zeichnet zu diesem Zweck die  $p(s)$ -Funktion auf Logarithmenpapier, wobei sich nach Gleichung (4)

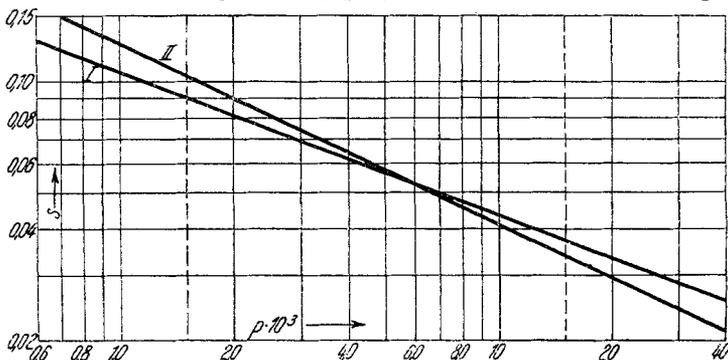


Abb. 3. Kurve I:  $p(s)$ -Funktion nach Staudinger und Daumiller. Kurve: abgeänderte Funktion (gültig für Nitrocellulosen in Aceton)

eine Gerade ergibt, und greift dann die zu den gemessenen osmotischen Drucken  $p$  gehörenden  $s$ -Werte an dieser Kurve ab. Zur Ausrechnung der Molekulargewichte sind diese  $s$ -Werte in Gleichung (3) einzusetzen<sup>1)</sup>. In Abb. 3 ist die  $s(p)$ -Kurve von Staudinger und Daumiller als Kurve I aufgetragen. Die hiernach von Staudinger und Daumiller berechneten  $s$ -Werte und Molekulargewichte sind noch einmal in Tab. 1, Spalte 4 und 5 zusammengestellt.

Als Kurve II wurde eine etwas abgeänderte  $s(p)$ -Funktion in Abb. 3 eingetragen (es ist die für Nitrocellulosen in Aceton geltende Kurve). Die hiernach berechneten Werte für  $s$  und  $M$  befinden sich in der 6. und 7. Spalte der Tab. 1. Man sieht, daß hierbei ein sehr starker Gang in den Molekulargewichten auftritt, der die Anwendung von Glei-

<sup>1)</sup> Über die Meß- und Rechenmethoden zur Molekulargewichtsbestimmung, die in den letzten Jahren im Freiburger Laboratorium ausgebildet worden sind, vgl. G. V. Schulz, Fortschrittsberichte der Makromol. Chem. usw. 2, (1941) im Druck.

chung (5) unter diesen Umständen illusorisch macht<sup>1)</sup>. Es geht hieraus wohl mit genügender Deutlichkeit hervor, daß eine Nichtgültigkeit der vom Verfasser angegebenen Funktionen (3) bis (5) sich sofort in einem Nichtübereinstimmen mit den Versuchsergebnissen bemerkbar macht, so daß einer Nachprüfung derselben keine Schwierigkeiten entgegenstehen.

Tabelle 1

Berechnung der Molekulargewichte von Acetylcellulosen nach der richtigen und einer abgeänderten  $s(p)$ -Funktion  
(Messungen von Staudinger und Daumiller)

$c$	$p \cdot 10^3$	$RT c/p$	Richtige $s(p)$ -Funktion (Kurve I)		Abgeänderte $s(p)$ -Funktion (Kurve II)	
			$s$	$M$	$s$	$M$
a) Fraktion eines technischen Produktes						
2,56	1,10	57 100	0,102	79 700	0,120	82 200
4,94	2,36	51 400	0,0737	82 200	0,082	86 200
10,42	6,65	38 500	0,0503	81 600	0,050	79 000
14,93	12,0	30 600	0,0415	77 400	0,040	76 000
20,00	18,75	26 300	0,0338	81 000	0,0305	67 500
30,00	38,0	19 400	0,0253	86 000	0,0268	56 000
30,40	40,1	18 600	0,0253	81 000	0,0210	51 500
b) Höhermolekulares, unfractioniertes Produkt						
5,18	1,14	112 000	0,098	230 000	0,117	283 000
10,02	3,16	79 000	0,069	255 000	0,0715	280 000
15,2	6,90	54 500	0,0505	232 000	0,0490	211 000
15,52	7,60	50 000	0,049	210 000	0,0468	182 000
20,05	12,8	38 500	0,040	200 000	0,0368	147 000

Gleichung (5) hat sich bisher an den 14 Systemen als zutreffend erwiesen, die in der Tab. 2 zusammengestellt sind.

Bei nicht sehr hochmolekularen Stoffen, deren Molekulargewichte noch mit einiger Genauigkeit durch Extrapolation berechnet werden können, läßt sich ein Vergleich der beiden Methoden durchführen. Es zeigt sich dann, daß die durch Extrapolation und die nach Gleichung (5) berechneten Molekulargewichte nur geringe Abweichungen voneinander ergeben (um etwa  $\pm 5\%$ ). Bemerkenswert ist jedoch, daß bei osmotischen Messungen derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln die nach (5) berechneten Molekulargewichte

<sup>1)</sup> Der geringfügige Gang einiger Molekulargewichte bei Staudinger u. Daumiller liegt innerhalb der Fehlergrenzen der osmotischen Messungen.

untereinander wesentlich besser übereinstimmen als die nach der Extrapolationsmethode<sup>1)</sup>.

**Tabelle 2**  
Zusammenstellung der Systeme, in denen bisher die Gültigkeit von Gleichung (5) bewiesen ist

Nr.	Gelöster Stoff	Lösungsmittel	Molekulargewichte	Zitat
a) Synthetische Stoffe				
1	Polystyrole	Toluol	68 500—850 000	2)
2	Polyäthylenoxyde	Wasser	23 100— 88 500	2)
3	Polyvinylacetate	Aceton	75 000—640 000	3)
4	Polyvinylalkohole	Wasser	40 000— 70 000	3)
5	Polyacrylsäure-methylester	Aceton	74 500—321 000	3)
6	Polymethacrylsäure-methylester	„	13 350—640 000	4)
7	Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylacetat	Dioxan	66 000—116 000	5)
b) Naturstoffe und deren Derivate				
8	Nitrocellulosen	Aceton	50 100—443 000	2)
9	Mannannitrate	„	12 600—427 000	6)
10	Cellulosetriacetate	Chloroform	22 800—225 000	7)
11	Licheninnitrate	Aceton	68 000—105 000	8)
12	Äthyl-acetylcellulosen	Chloroform	23 400— 59 000	9)
13	„	Benzol	43 000— 68 000	9)
14	Salepmannan	Wasser	133 000—222 000	6)

Durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen rechnen Lachs und Grossmann die  $K_m$ -Konstanten für Celluloseacetate aus und erhalten hierbei um etwa 40% niedrigere Werte als Staudinger und Daumiller. Da jedoch die Experimente der Autoren nicht einwandfrei sind, kann man diesem Ergebnis keine reelle Bedeutung zusprechen.

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. 155, 241 (1940); H. Staudinger u. E. Husemann, Lieb. Ann. Chem. 527, 195 (1937).

<sup>2)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936).

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

<sup>4)</sup> G. V. Schulz u. A. Dinglinger, ebenda 158, 136 (1941).

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. J. Schneiders, Lieb. Ann. Chem. 551, 151 (1939).

<sup>6)</sup> E. Husemann, J. prakt. Chem. 155, 241 (1940).

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. G. Daumiller, Lieb. Ann. Chem. 529, 219 (1937).

<sup>8)</sup> H. Staudinger u. B. Lantzsch, J. prakt. Chem. 156, 65 (1940).

<sup>9)</sup> H. Staudinger u. F. Reineke, Lieb. Ann. Chem. 535, 47 (1938).