

Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie
der Universität Rostock

Zur Methodik der Berechnung von Molekulargewichten aus osmotischen Daten¹⁾

Von **G. V. Schulz**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 22. September 1942)

I. Einleitung

Vor einigen Jahren wurde vom Verfasser eine Methode der Auswertung osmotischer Bestimmungen angegeben, die es erlaubt, auch dann Molekulargewichte auszurechnen, wenn der osmotische Druck starke Abweichungen von der van t'Hoff'schen Gleichung zeigt²⁾. Die in solchen Fällen bisher angewandte Extrapolationsmethode liefert im allgemeinen bei Molekulargewichten über 150000 sehr ungenaue Werte; durch die neue Auswertungsart wurde der Bereich genauer Bestimmungen bis zu Molekulargewichten von etwa 1000000 erweitert. Seitdem ist diese Methode im Freiburger Laboratorium in zahlreichen Untersuchungen geprüft worden, wobei sich zeigte, daß sie in einer großen Zahl sehr verschiedenartiger polymerhomologer Reihen anwendbar ist. Durch die größere Sicherheit, mit der gerade die hohen Molekulargewichte bestimmbar wurden, konnten nunmehr Probleme der Konstitutionsermittlung makromole-

¹⁾Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen XIV; XIII. Mitteilung: E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 52, 1 (1942).

²⁾G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176 317 (1936); Angew. Chem. 49, 863 (1936).

kularer Stoffe³⁾ und der chemischen Kinetik der Polymerisationsvorgänge⁴⁾ sicherer als bisher bearbeitet werden.

Die Methode sowie die mit ihr erzielten Ergebnisse sind kürzlich zusammenfassend dargestellt worden⁵⁾. Nachdem jetzt von verschiedenen Seiten Molekulargewichtsbestimmungen mit einem vom Verfasser ausgearbeiteten Osmometer²⁾ gemacht werden, sind einige Fragen bei der Auswertung derartiger Bestimmungen aufgetreten, die in den bisher erschienenen Veröffentlichungen nur sehr knapp behandelt worden sind. Einer Anregung aus Kreisen der Technik folgend, soll im folgenden die Methode noch einmal genauer geschildert werden, wobei ihre praktische Anwendung an Hand zahlenmäßig durchgerechneter Beispiele erläutert wird. Auch auf ihren Anwendungsbereich und die Kontrollen wird kurz eingegangen.

II. Beschreibung der Methode

Die Auswertung osmotischer Messungen macht keine Schwierigkeiten, wenn der osmotische Druck in dem betreffenden System der van t'Hoff'schen Gleichung gehorcht. Das Molekulargewicht ist dann durch die Gleichung

$$(1) \quad M = \frac{RTc}{p},$$

gegeben. Rechnet man den osmotischen Druck p in Atmosphären, und die Konzentration c in g/Liter, so ist RT in Literatmosphären einzusetzen. Bei makromolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen ist nun vielfach Gleichung (1) nicht gültig, was daran kenntlich ist, daß der Quotient p/c (der reduzierte osmotische Druck) mit der Konzentration veränderlich ist. In der Regel steigt er mit der Konzentration an, wie z. B. die Abb. 1, 4 und 5 zeigen.

In diesem Fall kann man die rechte Seite von (1) mit einem Korrekturglied versehen, das einer scheinbaren erhöhten

³⁾ Vgl. H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie 2. Aufl. Braunschweig 1942.

⁴⁾ Vgl. G. V. Schulz u. E. Husemann, Angew. Chem. 50, 767 (1937); G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem. (B) 51, 75 (1942).

⁵⁾ G. V. Schulz, Fortschr. d. Chem. Phys. u. Techn. makromol. Stoffe 2, 49 (1942).

Volumbeanspruchung der gelösten Substanz Rechnung trägt. Man erhält dann

$$(2) \quad M = \frac{R T c}{p} \frac{1}{1 - c s},$$

worin das „spezifische Wirkungsvolumen“ s den Volumanteil in Litern bedeutet, den 1 g der gelösten Substanz scheinbar in der Lösung beansprucht.

Während s bei sphärokolloiden Eiweißstoffen⁶⁾, ferner beim Glykogen, das annähernd kugelförmige Moleküle hat^{6a)}, annähernd unabhängig von der Konzentration ist, nimmt es bei Stoffen mit Fadenmolekülen im allgemeinen mit wachsender Konzentration ab. Es zeigte sich hierbei, daß zwischen s und p die von (2) unabhängige Gleichung

$$(3) \quad s = \sqrt[\nu]{\frac{k}{p}},$$

gültig ist⁷⁾.

Für die Auswertung der Molekulargewichte hat sich nun die Tatsache als bedeutungsvoll erwiesen, daß die Konstanten k und ν zwar von der Art der gelösten Substanz und des Lösungsmittels, jedoch innerhalb einer polymer-homologen Reihe nicht vom Molekulargewicht abhängig sind⁸⁾. Aus (2) und (3) folgt daher die Gleichung:

$$(4) \quad M = \frac{R T c}{p \left(1 - c \sqrt[\nu]{\frac{k}{p}} \right)},$$

mit der man Molekulargewichte auch bei beliebig hohen Abweichungen vom van t'Hoff'schen Gesetz berechnen kann, wenn man die Konstanten k und ν kennt.

Nun ist die Ausrechnung des Wurzelausdruckes in Gleichung (4) sehr unbequem; es hat sich daher folgendes graphische Verfahren bewährt: Man trägt auf Logarithmenpapier s gegen p auf, wobei man wegen der aus (3) folgenden Gleichung

$$(3a) \quad \log s = \frac{1}{\nu} \log k - \frac{1}{\nu} \log p,$$

⁶⁾ R. Stöver u. H. H. Weber, Biochem. Z. 259, 269 (1933).

⁷⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 158, 137 (1932). Die Gleichung ist übereinstimmend mit der Freundlich-Posnjakschen Quellungs-gleichung.

eine Gerade mit der Neigung $1/\nu$ erhält (vergl. Abb. 3 und 6). Man kann auf dieser Geraden ohne weitere Rechnung den zu jedem gemessenen osmotischen Druck zugehörigen Wert von s abgreifen und in Gleichung (2) zur Berechnung des Molekulargewichts einsetzen.

Die Ausrechnung der Molekulargewichte nach der eben beschriebenen Methode ist — wie man sieht — sehr einfach, wenn man erst einmal die $s(p)$ -Funktion (im folgenden kurz als s -Kurve bezeichnet) aufgestellt hat. Die Auffindung der für eine polymerhomologe Reihe in einem bestimmten Lösungsmittel gültigen s -Kurve erfordert jedoch in jedem Fall einen etwas größeren Arbeitsaufwand. Das hierbei anzuwendende Verfahren wird im folgenden Abschnitt geschildert.

III. Aufstellung der $s(p)$ -Funktion (s -Kurve)

Bei der Aufstellung der s -Kurve geht man von der aus (2) folgenden Gleichung

$$(5) \quad s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{pM},$$

aus. Diese kann man selbstverständlich nur dann auswerten, wenn man M kennt. Sie ist daher nur an verhältnismäßig niederen Polymeren einer Reihe anwendbar, bei dem M durch Extrapolation ermittelt werden kann¹⁾. Dieses geschieht in der Weise, daß man p/c in Abhängigkeit von c aufträgt und die erhaltene Kurve nach der Konzentration $c = 0$ rückwärts verlängert. Der Limeswert gibt das Molekulargewicht nach der aus (1) folgenden Gleichung

$$(6) \quad M = \frac{RT}{\lim \left(\frac{p}{c} \right)},$$

an. Aus (5) und (6) folgt ferner

$$(7) \quad s = \frac{1}{c} - \frac{\lim \left(\frac{p}{c} \right)}{p}.$$

Hieraus ergibt sich nun, daß man s um so genauer berechnen kann, je sicherer $\lim(p/c)$ bekannt ist. Leider ist jedoch

¹⁾ Die bei niedermolekularen Stoffen übliche Extrapolationsmethode [vgl. Beckmann, Z. physik. Chem. 2, 720 (1888)] wurde von W. Ostwald [Kolloid-Z. 49, 60 (1929)] erstmals auf kolloide Lösungen angewandt.

die Bestimmung des Limeswertes mit einer wesentlich größeren Unsicherheit behaftet, als allgemein angenommen wird. Dies soll an Abb. 1 erläutert werden, in welcher Messungen an zwei Nitrocellulosen dargestellt sind. An jedem Meßpunkt ist die Größe des mittleren Fehlers der osmotischen Messung durch einen senkrechten Strich angegeben.

Berücksichtigt man nur die zu den höheren Konzentrationen gehörenden Meßpunkte, so findet man einen annähernd linearen

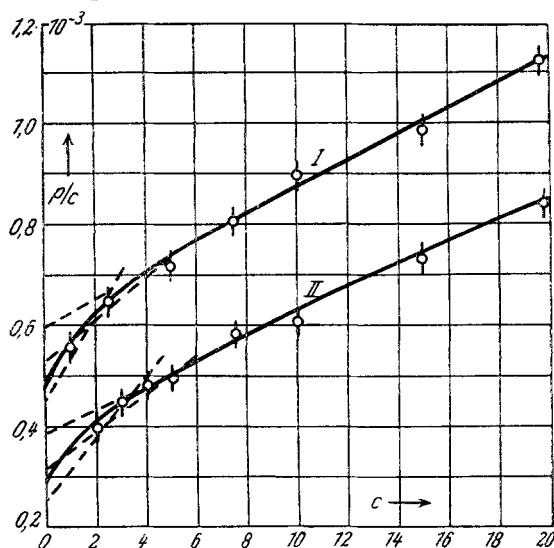


Abb. 1. Reduzierte osmotische Drucke zweier Nitrocellulosen in Aceton
 — Berechnet nach Gleichung (4)
 - - - Extrapolierte Kurven unter verschiedenen Annahmen

Kurvenverlauf, dessen Rückextrapolation einen verhältnismäßig hohen Limeswert ergibt (obere gestrichelte Kurve). Berücksichtigt man vorwiegend die bei niederen Konzentrationen gemessenen Werte, so erhält man etwa die mittlere gestrichelte Linie. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze der Messungen ist jedoch auch noch die untere gestrichelte Linie möglich. Man erhält also durch graphische Extrapolation keinen scharfen Limeswert, sondern einen ziemlich breiten Bereich, innerhalb dessen der wahre Limeswert liegen muß.

Um die richtige s -Kurve zu finden, geht man daher so vor, daß man probeweise aus einer Konzentrationsreihe die

s -Werte für eine Anzahl verschiedener Limeswerte ausrechnet. Man erhält dann für jeden Limeswert eine Reihe zusammengehöriger s - und p -Werte. Eine solche Rechnung ist in Tab. 1

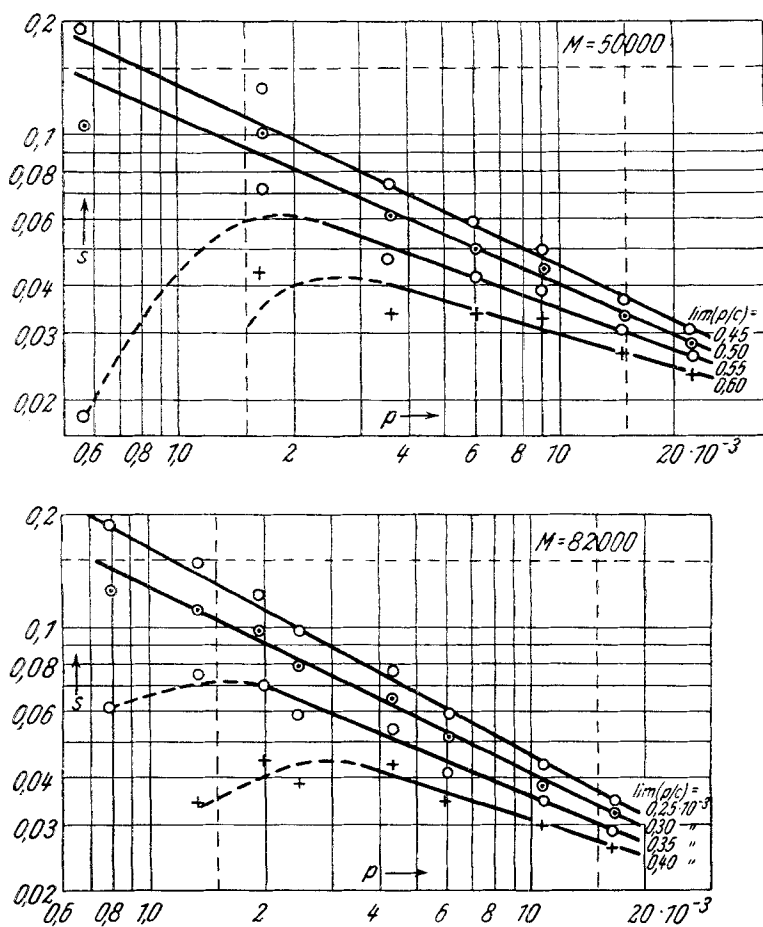


Abb. 2. Bestimmung der $s(p)$ -Funktion für Nitrocellulosen in Aceton (vgl. Tab. 1)

durchgeführt, und die entsprechenden Werte sind in Abb. 2 aufgetragen. Es zeigt sich hierbei, daß man bei Anwendung eines zu hohen Limeswertes für die kleinen Konzentrationen negative s -Werte erhält, bzw. daß die s -Kurve durch ein Maximum

Tabelle I
Berechnung der *s*-Kurve für 2 Nitrocellulosen in Aceton

<i>c</i>	$p \cdot 10^3$	$\frac{1}{c}$	$\frac{RT}{pM}$	<i>s</i> nach (5)	$\frac{RT}{pM}$	<i>s</i> nach (5)	$\frac{RT}{pM}$	<i>s</i> nach (5)	$\frac{RT}{pM}$	<i>s</i> nach (5)
Nitrocellulose I; $\lim \frac{p}{c} = 0,60 \cdot 10^{-3}$										
1	0,56	1,000	1,07	—	0,982	0,018	0,892	0,108	0,804	0,196
2,5	1,68	0,400	0,357	0,043	0,328	0,072	0,298	0,102	0,268	0,132
5,0	3,60	0,200	0,167	0,033	0,158	0,047	0,189	0,061	0,126	0,074
7,5	6,06	0,1333	0,099 ⁵	0,038 ₈	0,091 ₁	0,042 ₈ ⁸	0,082 ₀	0,050 ₈	0,074 ₆	0,058
10,0	8,95	0,1000	0,067	0,033	0,061 ₄	0,038 ₆ ⁸	0,055 ₆	0,044 ₁	0,050 ₂	0,049 ₈
14,9	14,7	0,0670	0,0408	0,0262	0,0374	0,0304	0,0340	0,0325	0,0307	0,0363
19,8	22,2	0,0504	0,0270	0,0226	0,0247	0,0257	0,0225	0,0279	0,0203	0,0301
Nitrocellulose II; $\lim \frac{p}{c} = 0,40 \cdot 10^{-3}$										
2,0	0,8	0,500	0,500	0	0,498	0,062	0,375	0,125	0,312	0,188
3,0	1,35	0,333	0,298	0,085	0,259	0,074	0,222	0,111	0,185	0,148
4,0	1,95	0,250	0,205	0,045	0,179 ₅	0,070 ₅	0,152	0,098	0,138	0,112
5,0	2,48	0,200	0,161	0,049	0,141	0,059	0,121	0,079	0,101	0,099
7,5	4,4	0,1333	0,090 ₈	0,0422	0,079 ₇	0,053 ₄	0,068 ₁	0,065 ₂	0,056 ₈	0,076 ₂
10,0	6,1	0,1000	0,065 ₅	0,0345	0,057 ₄	0,0426	0,049 ₂	0,050 ₈	0,0410	0,059 ₀
14,9	10,8 ₃	0,0670	0,0369	0,0300	0,0323	0,0347	0,0287	0,0383	0,0231	0,0439
19,8	16,6	0,0504	0,0241	0,0263	0,0211	0,0293	0,0181	0,0325	0,0153	0,0853

läuft, was theoretisch unverständlich wäre⁸⁾. In unserem Beispiel erhält man erst eine Gerade entsprechend Gleichung (3a) bei den Limeswerten $0,50 \cdot 10^{-3}$ für Meßreihe I und $0,30 \cdot 10^{-3}$ für Meßreihe II. Diese Limeswerte sind also als die wahrscheinlichsten anzusehen. Noch niedrigere Limeswerte sind wieder unwahrscheinlicher. Man erhält mit ihnen zwar noch lineare s -Kurven, jedoch muß man bei der Grenzwertbildung eine zu starke Krümmung der $p/c(c)$ -Kurven im Anfangsteil annehmen. — Bei dem soeben durchgerechneten Beispiel wurden die Intervalle zwischen den verschiedenen angenommenen Limeswerten ziemlich weit gelegt. Es ist meist vorteilhaft, in der Umgebung des

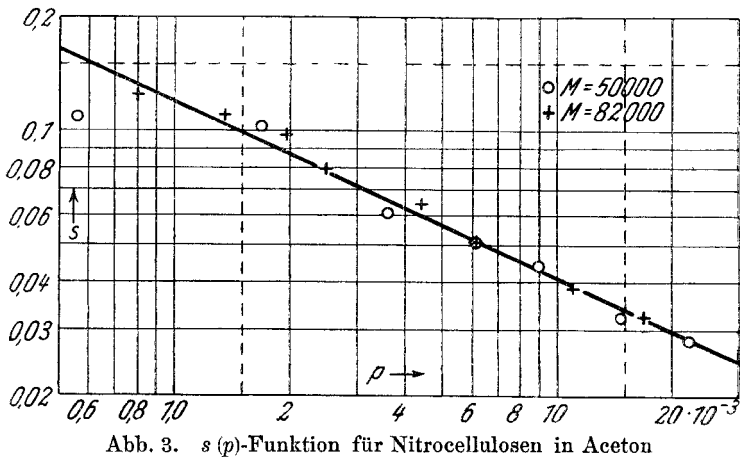


Abb. 3. $s(p)$ -Funktion für Nitrocellulosen in Aceton

richtigen Limeswertes noch einige engere Intervalle probeweise durchzurechnen, da dadurch die s -Kurve noch genauer festgelegt werden kann.

Trägt man die so gefundenen s -Kurven für verschiedene Vertreter einer polymerhomologen Reihe in einem Koordinatensystem auf, so sieht man, daß diese sich decken. Die s -Werte der beiden Präparate aus Tab. 1 sind z. B. in Abb. 3 gegen den gemessenen osmotischen Druck aufgetragen. Es zeigt sich, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen der Messung auf der gleichen Geraden liegen. Die s -Kurve für Nitrocellulosen in

⁸⁾ Bezüglich der theoretischen Zusammenhänge vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 184, 1 (1939).

Aceton ist hierdurch festgelegt, und man kann daraufhin nach der oben beschriebenen Methode in dieser polymerhomologen Reihe Molekulargewichte aus osmotischen Messungen berechnen. Tab. 2 zeigt, daß dieses Verfahren konzentrationsunabhängige Molekulargewichte bis mindestens 445 000 zu errechnen erlaubt*).

Tabelle 2
Berechnung der Molekulargewichte von 4 Nitrocellulosen

c	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s nach Abb. 3	M nach (2)	M (Mittel)
Nitrocellulose N 65					
1	0,56	0,56	0,156	52 000	} 50 200
2,5	1,63	0,65	0,096	49 500	
5,0	3,60	0,72	0,066	51 000	
7,5	6,03	0,805	0,052	50 000	
10,0	8,95	0,895	0,0435	48 500	
14,9	14,7	0,985	0,034	50 500	
19,8	22,2	1,12	0,0292	50 000	
Nitrocellulose N 66					
2,0	0,80	0,4	0,131	83 000	} 80 100
3,0	1,35	0,45	0,104	79 500	
4,0	1,95	0,485	0,088	78 500	
5,0	2,48	0,495	0,079	82 000	
7,5	4,4	0,585	0,060	76 500	
10,0	6,1	0,61	0,052	84 000	
14,9	10,8	0,725	0,040	84 000	
19,8	16,6	0,84	0,0325	82 500	
Nitrocellulose N 67					
2,5	0,55	0,22	0,158	185 000	} 175 000
5,0	1,44	0,29	0,101	174 000	
7,5	2,5	0,335	0,078	177 000	
10,0	3,9	0,39	0,064	175 000	
19,8	12,2	0,615	0,038	162 000	
Nitrocellulose N 68					
2,5	0,30	0,12	0,200	410 000	} 445 000
5,0	0,78	0,155	0,134	473 000	
7,5	1,52	0,205	0,098	452 000	

*) Die gleiche s -Kurve wurde in den Arbeiten von H. Staudinger u. R. Mohr [Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2320 (1937)] benutzt.

IV. Anwendungsbereich und Kontrolle der Methode

Gegen die Anwendung der neuen Methode wurden gelegentlich Bedenken geäußert, die darauf fußten, daß die nach ihr berechneten Molekulargewichte nicht völlig mit denen übereinstimmen, welche man durch Extrapolation der $p/c(c)$ -Kurven erhält. Hiergegen ist zunächst anzuführen, daß die Extrapolationsmethode bei Berücksichtigung der Meßfehler keine sehr scharfen Molekulargewichte gibt, wie im Abschnitt III ausgeführt wurde⁹⁾.

Ferner wurden jedoch bei der Anwendung der Extrapolationsmethode Voraussetzungen über den Funktionsverlauf

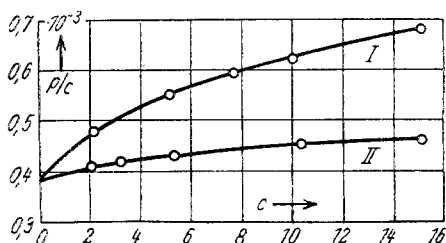


Abb. 4. Reduzierte osmotische Drücke eines Polymethacrylsäuremethylsters vom Mol.-Gew. 64000 in Chloroform (I) und Aceton (II)⁹⁾.

gemacht, die nicht bewiesen sind und in vielen Fällen durchaus nicht in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen stehen. Es sind im allgemeinen zwei Voraussetzungen, auf denen die Extrapolationsmethode beruht: 1. Die $p/c(c)$ -Kurven sind linear; 2. die Neigungen dieser Kurven sind für verschiedene Vertreter einer polymer-homologen Reihe übereinstimmend.

Die erste Voraussetzung scheint in manchen Fällen, z. B. bei Kautschuk-Kohlenwasserstoffen, zuzutreffen¹⁰⁾. In anderen Fällen trifft sie jedoch offensichtlich nicht zu, wie beispielsweise die in den Abb. 1, 4 und 5 dargestellten Kurven zeigen. Oft kann

⁹⁾ H. Staudinger u. H. Warth [J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940)] zeigten übrigens, daß die Abweichungen zwischen der Limesmethode und der des Verfassers dort, wo der Vergleich durchführbar ist, nur wenige Prozente betragen.

¹⁰⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19, 158 (1940).

man den Grenzwert des reduzierten osmotischen Druckes schärfer ermitteln, indem man die gleiche Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln mißt, wofür Abb. 4 ein Beispiel zeigt⁹⁾. Hier ist ein Polymethacrylsäureester in Chloroform und Aceton gemessen worden. Würde man Kurve I linear extrapolieren, so erhielte man einen Limeswert von etwa $0,47 \cdot 10^{-3}$. Der Vergleich mit der Messung in Aceton zeigt jedoch, daß der richtige Limeswert wesentlich tiefer, nämlich bei $0,39 \cdot 10^{-3}$ liegt. Ferner weisen beide Kurven eine deutliche Krümmung auf. Wertet man die beiden Meßreihen nach der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Methode aus, so findet man für beide Lösungsmittel übereinstimmend ein Molekulargewicht, das dem niedrigen Limeswert entspricht⁹⁾.

Viel diskutiert wurden die Verhältnisse bei Nitrocellulosen. Abb. 1 zeigt, daß bei diesen die Kurven bei Konzentrationen über 0,5% annähernd linear verlaufen, daß jedoch bei geringeren Konzentrationen eine Abwärtskrümmung eintritt. Frühere Messungen von Büchner und Steutel¹¹⁾ zeigten einen annähernd linearen Verlauf, jedoch streuen die Meßpunkte dieser Autoren so stark, daß die Linearität der Kurven nicht genau festgestellt werden kann. Man sollte überhaupt bei solchen Kurvendiskussionen weniger auf die ausgezogenen Linien als auf die Meßpunkte achten. Neuere Messungen von K. H. Meyer und Wolff¹²⁾ an Nitrocellulosen zeigen einen linearen Verlauf, jedoch sind auch dort die Konzentrationen so hoch, daß über den Verlauf bei kleineren Konzentrationen nichts ausgesagt werden kann. Diese Versuche zeigen auch, daß die Neigungen der $p/c(c)$ -Kurven einander nicht parallel sind. Die Autoren behaupten dieses zwar, jedoch zeigt eine genauere Auswertung¹⁾, daß die Neigungen für die zwei Nitrocellulosen *E* 400 und *E* 950 um 20% differieren. Infolgedessen ist auch das Molekulargewicht für das Präparat *E* 1440, welches durch Extrapolation aus einem einzigen Meßwert berechnet wurde, illusorisch. Übrigens geht bereits aus den in Abb. 1 dargestellten Versuchen hervor, daß die Kurven bei Stoffen,

¹¹⁾ E. H. Büchner u. H. E. Steutel, Kgl. Akad. Wetensch. Amsterdam **36**, 671 (1933).

¹²⁾ K. H. Meyer u. E. Wolff, Kolloid-Z. **S9**, 194 (1939).

die zu einer polymer-homologen Reihe gehören, um so steiler verlaufen, je niedriger das Molekulargewicht ist.

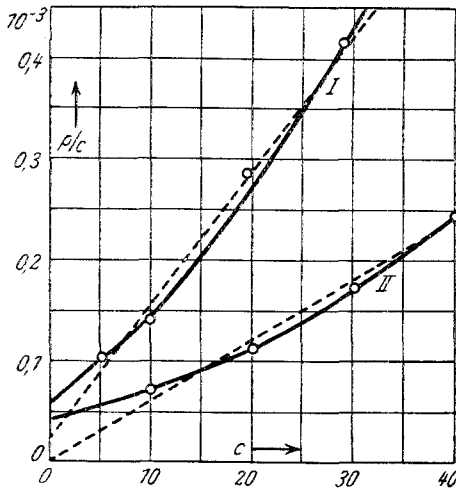


Abb. 5. Reduzierte osmotische Drücke eines Polystyrols ($M = 420\,000$) in Toluol (I)²⁾ und eines Polymethacrylsäure-methylesters ($M = 560\,000$) in Aceton (II)¹³⁾

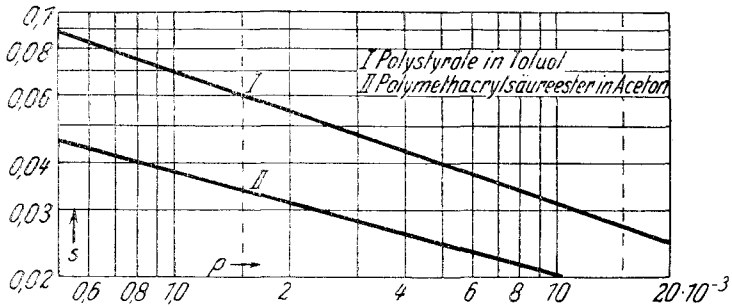


Abb. 6. s -Kurven von Polystyrolen in Toluol²⁾ und Polymethacrylsäure-methylestern in Aceton¹³⁾

Der Anstieg der $p/c(c)$ -Kurven braucht nicht immer konvex zur Abszisse zu sein. Häufig kommen Kurven vor, die konvex zur Abszisse verlaufen. In solchen Fällen liefert die lineare Extrapolation zu niedrige Limeswerte und dann zu

¹³⁾ G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. [2] 158, 136 (1941).

hohe Molekulargewichte. Kurve 2 in Abb. 5 hat z. B. einen Limeswert von annähernd Null, was einem unendlich hohen Molekulargewicht entspräche. Nach der neuen Methode erhält man jedoch für sämtliche Meßwerte mit guter Übereinstimmung $M = 560\,000$. Die Molekulargewichtsberechnung der beiden in Abb. 5 dargestellten Meßreihen ist in Tab. 3 zusammengestellt. Man sieht ferner, daß sich die nach (4) berechneten Kurven viel besser den Meßreihen anpassen, als eine lineare Funktion dies zu tun vermag. Die ausgezogenen Linien sind unter Verwendung der in Abb. 6 dargestellten s -Kurven berechnet.

Tabelle 3

Berechnung von Molekulargewichten bei starken Abweichungen von der van t'Hoff'schen Gleichung

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s nach Abb. 6	M nach (6)
1. Polystyrol in Toluol ²⁾				
5,0	0,52	0,104	0,0845	410 000
9,9	1,4	0,141	0,0615	445 000
19,6	5,6	0,285	0,038	(340 000)
29,0	12,0	0,415	0,0295	410 000
2. Polymethacrylsäure-methylester in Chloroform ¹⁵⁾				
10	0,71	0,071	0,0415	585 000
20	2,21	0,1105	0,0305	570 000
30	5,15	0,172	0,0243	534 000
40	9,71	0,243	0,0204	560 000

Inzwischen ist an 15 Systemen von natürlichen und synthetischen Hochpolymeren in sehr verschiedenen Lösungsmitteln die oben beschriebene Methode angewandt worden⁵⁾. Dabei hat sich gezeigt, daß die Gleichungen (2) bis (4) für Stoffe mit Fadenmolekülen eine fast universelle Gültigkeit besitzen. Nur bei wenigen Stoffen, deren Moleküle einen komplizierteren Bau haben — wie z. B. Stärken und ihre Derivate¹⁴⁾ — erwiesen sich die Konstanten k und ν als vom Molekulargewicht abhängig. In anderen Fällen trat gelegentlich ein kleiner Gang bei den höheren Molekulargewichten auf^{13), 15)}. Die Abweichungen

¹⁴⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

¹⁵⁾ z. B. bei Acetylcellulosen. Vgl. H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

waren jedoch so hart an der Fehlergrenze der osmotischen Messungen, daß es nicht sicher ist, ob sie reell sind. Jedenfalls ist der Effekt so gering, daß die Anwendbarkeit der Methode hierdurch kaum beeinträchtigt wird.

In letzter Zeit wurden eine Reihe von Kontrollen der osmotisch bestimmten Molekulargewichte mit den nach anderen Methoden gewonnenen ausgeführt, die zu guten Bestätigungen innerhalb der Meßfehlergrenzen führten⁵⁾. Neuerdings konnten Husemann und Weber¹⁶⁾ die osmotisch ermittelten Molekulargewichte mit auf chemischem Wege nach der Endgruppenmethode bestimmten bis zum Molekulargewicht 336 000 vergleichen. Sie zeigten, daß man unter geeigneten Versuchsbedingungen Cellulosen in Monocarbonsäuren verwandeln kann. In diesen läßt sich nach der „Reversibel-Methylenblau-Methode“ von O. H. Weber¹⁷⁾ sehr genau der Carboxylgehalt bestimmen. Aus diesem Endgruppengehalt berechnet man in der üblichen Weise das Molekulargewicht. Die Versuche ergaben, daß die osmotischen und die durch Endgruppenbestimmung ermittelten Molekulargewichte bis zu dem hohen, oben erwähnten Wert innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

¹⁶⁾ E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] 161, 1 (1942).

¹⁷⁾ O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] 158, 33 (1941).