

Über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Hochmolekularen*).

Von Dr. G. V. SCHULZ, Freiburg i. Br.

(Eingeg. 17. Juli 1936.)

Vorgetragen im Fachgebiet für Physikalische Chemie (Dtsch. Bunsen-Ges.) auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in München am 10. Juli 1936.

Durch die Untersuchungen *H. Staudingers*¹⁾, die bekanntlich in einer Kombination chemischer Methoden mit viscosimetrischen Messungen bestehen, ist nachgewiesen worden, daß bei einer großen Klasse organischer Verbindungen, den makromolekularen Verbindungen, Molekulargewichte von der Größe einiger 100000 vorkommen^{1a)}. Es war deshalb wünschenswert, eine der klassischen Methoden so weit auszubauen, daß man mit ihrer Hilfe Molekulargewichte dieser Größe sicher und genau messen könnte. Es liegt nahe, die direkte Messung des osmotischen Druckes hierfür heranzuziehen, da es gerade bei hochmolekularen Stoffen leicht ist, Membranen zu finden, die gut durchlässig für das Lösungsmittel, dagegen völlig undurchlässig für den gelösten Stoff sind. Die Schwierigkeiten, die hierbei zu überwinden sind, liegen nicht darin, daß die höchstmolekularen Stoffe keinen meßbaren osmotischen Druck geben (auch Stoffe vom Molekulargewicht 1000000 geben in geeigneten Konzentrationen noch gut meßbare Drucke), sondern darin, daß es sehr schwierig ist, aus den gemessenen osmotischen Drucken das Molekulargewicht auszurechnen.

Die Grundlage für die Berechnung der Molekulargewichte ist die Gleichung von *van 't Hoff*

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

(p = osmotischer Druck; c = Konzentration in g/l; M = Molekulargewicht). Es gibt nur wenige kolloide Lösungen, in denen diese Gleichung in einem größeren Konzentrationsbereich gültig ist. Meist steigt der osmotische Druck stärker als linear mit der Konzentration an. Nun nimmt man mit gutem Grunde an, daß bei sehr kleinen Konzentrationen die Abweichungen vom *van 't Hoff*schen Gesetz verschwinden. Man extrapoliert deshalb aus einer Reihe von bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen osmotischen Drucken die p/c -Werte nach der Konzentration 0 zurück und rechnet das Molekulargewicht aus nach der Gleichung

$$M = \frac{RT}{\lim_{c \rightarrow 0} p/c} \quad (2)$$

Diese Extrapolation ist bei Stoffen mit Molekulargewichten unter 100000 meistens ziemlich gut graphisch auszuführen. Jedoch bei höhermolekularen Stoffen wird sie immer unsicherer, weil die zu den kleinen Konzentrationen gehörenden osmotischen Drucke wegen ihrer Kleinheit nicht genau gemessen werden können, die zu den höheren Konzentrationen gehörenden Drucke dagegen wieder zu große Abweichungen vom *van 't Hoff*schen Gesetz haben. Bei Molekulargewichten über 150000 kann man daher nach der graphischen Methode keine brauchbaren osmotischen Molekulargewichte mehr erhalten.

Messungen in polymerhomologen Reihen, von denen Abb. 1 ein Beispiel gibt, zeigten nun, daß Vertreter der gleichen Reihe mit verschiedenen Molekulargewichten bei jeder Konzentration deutlich voneinander verschiedene osmotische Drucke geben²⁾. Bei einer bestimmten Kon-

zentration und Temperatur ist also in einer polymerhomologen Reihe der osmotische Druck eine eindeutige Funktion des Molekulargewichtes. Es muß daher grundsätzlich möglich sein, aus einem bei einer beliebigen Konzentration

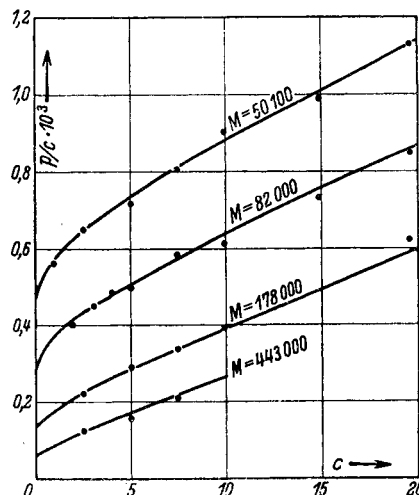


Abb. 1. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration und vom Molekulargewicht bei Nitrocellulosen in Aceton.

gemessenen osmotischen Druck das Molekulargewicht zu berechnen. Hierzu muß man eine Gleichung haben, die die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes erfaßt, und die mit den Messungen im Einklang steht.

Um eine solche Beziehung zu finden, ging ich zunächst von der *v. d. Waals*schen Gleichung aus, benutzte jedoch von den beiden in ihr enthaltenen Korrekturen nur die Volumenkorrektur, weil sich die Anwendung einer Volumen- und Druckkorrektur erfahrungsgemäß in Lösungen nicht bewährt. Es ergibt sich dann

$$p = \frac{RTc}{M(1-b)} \quad (3)$$

wobei das Kovolumen b auf ein Liter bezogen ist. Die Verhältnisse werden noch etwas übersichtlicher, wenn wir statt des Kovolumens das spezifische Kovolumen s einführen, d. h. das Volumen, das 1 g der gelösten Substanz beansprucht. Wir bekommen dann

$$p = \frac{RTc}{M(1-cs)} \quad (4)$$

Hieraus geht die Gleichung

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

hervor, nach der man s aus den gemessenen osmotischen Drucken ausrechnen kann, wenn man M kennt. Die Größe s ist ein direktes Maß für die Abweichungen vom *van 't Hoff*schen Gesetz.

Wir wollen zunächst die Verhältnisse bei Stoffen betrachten, deren Molekulargewichte verhältnismäßig klein sind, so daß man sie durch Extrapolation finden kann. Man könnte denken, daß s eine Konstante ist, so daß b mit der Konzentration proportional ansteigt. Bei einer Reihe von Stoffen (z. B. einigen Proteinen) ist das auch der Fall. Jedoch bei sehr vielen anderen Stoffen (zu denen die Derivate der Cellulose und der Stärke, Kautschuk, Gelatine und die meisten synthetischen Hochmolekularen

*) Zugleich 144. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. 143. Mitteilung: *H. Staudinger*, diese Ztschr. **49**, 801 [1936].

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932.

^{1a)} Vgl. *H. Staudinger*, Buch, S. 5; Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2357 [1935], über den Molekülbegriff.

²⁾ Die Meßmethode, sowie weitere Beispiele sind bei *G. V. Schulz*, Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 317 [1936] angegeben.

gehören)³⁾ nimmt s mit steigender Konzentration ab. Abb. 2 zeigt dies am Beispiel der schon vorher vorgeführten Nitrocellulosen⁴⁾.

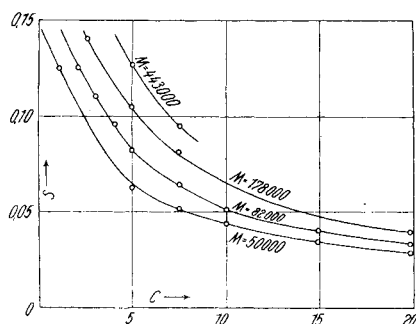


Abb. 2. Spezifisches Kovolumen (s) als Konzentrationsfunktion bei Nitrocellulosen.

Durch die Übertragung der Abweichungen vom *van't Hoff*schen Gesetz auf die Größe s scheint zunächst nicht viel gewonnen zu sein, da letztere in komplizierter Weise von der Konzentration und vom Molekulargewicht abhängt. Es läßt sich jedoch zeigen, daß das spezifische Kovolumen in folgender einfachen, von Gleichung (4) unabhängigen Beziehung zum osmotischen Druck steht:

$$p = ks^{-\nu}, \quad (6)$$

mit k und ν als Konstanten⁵⁾. Diese Gleichung stimmt mit der Gleichung von *Freundlich* und *Posnjak*⁶⁾ für den Quellungsdruck überein. Auch die Konstanten sind für den Quellungsdruck die gleichen wie für den osmotischen Druck. Indessen wollen wir hier auf die physikalische Natur des spezifischen Kovolumens nicht näher eingehen, da es uns jetzt nur auf die Bestimmung der Molekulargewichte ankommt.

Für diesen Zweck ist die Tatsache von großer Bedeutung, daß die „Quellungskonstanten“ k und ν vom Molekulargewicht unabhängig sind. Die verschiedenen Vertreter einer polymerhomologen Reihe haben in dem gleichen Lösungsmittel die gleichen Konstanten, also bei gleichem

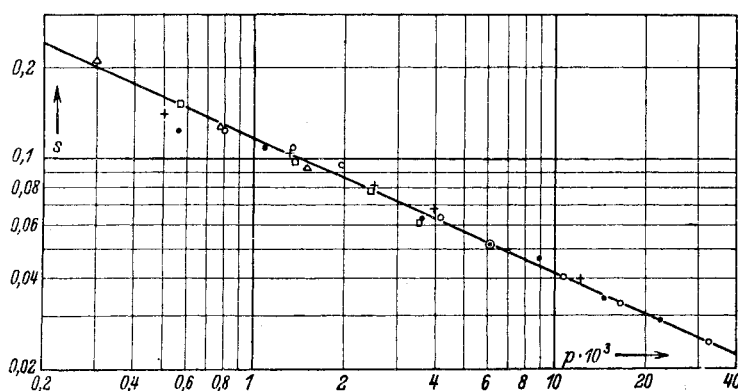


Abb. 3. Beziehung zwischen spezifischem Kovolumen (s) und osmotischem Druck bei einer Reihe von Nitrocellulosen.

osmotischen Druck dasselbe spezifische Kovolumen. Das geht z. B. aus Abb. 3 hervor. Hier sind die s -Werte der bereits gezeigten Reihe von Nitrocellulosen als Funktion des osmotischen Druckes aufgetragen. Da Gleichung (6)

³⁾ Es handelt sich hier ausschließlich um Stoffe mit Fadennolekülen. Vgl. *H. Staudinger* u. *G. V. Schulz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2336 [1935].

⁴⁾ Nur bei den beiden unteren Kurven war hier das Molekulargewicht durch Extrapolation zu finden. Bei den beiden oberen Kurven wurde M nach Gleichung (7) berechnet.

⁵⁾ *G. V. Schulz*, Z. physik. Chem. Abt. A. **158**, 237 [1932], **176**, 317 [1936].

⁶⁾ *H. Freundlich* u. *E. Posnjak*, Kolloid-Beih. **3**, 442 [1912].

hierbei in die Gleichung einer Geraden übergeht, ist der Maßstab logarithmisch gewählt. Die verschiedenen Sorten von Punkten gehören zu Polymeren mit verschiedenen Molekulargewichten (51000—443000). Für eine polymerhomologe Reihe existiert nur eine solche Kurve, die Quellungskonstanten sind also unabhängig vom Molekulargewicht.

Aus den Gleichungen (4) und (6) ergibt sich eine Beziehung für das Molekulargewicht, in der rechts nur bekannte Größen vorkommen:

$$M = \frac{RTc}{p(1 - c\nu/k/p)} \quad (7)$$

Die Konstanten k und ν gewinnen wir durch osmotische Messungen an den verhältnismäßig niedermolekularen Gliedern einer Reihe, deren Molekulargewichte noch durch Extrapolation zu erhalten sind, und können sie dann bei den höchsten Polymeren unmittelbar zur Ausrechnung der Molekulargewichte verwenden. Tabelle 1 zeigt an einer

Tabelle 1. Osmotische Messungen an einer Nitrocellulose vom Molekulargewicht 50100

c	p · 10 ³	p/c · 10 ³	s	RTc/p	M
1,0	0,56	0,56	0,125	43500	53000
2,5	1,68	0,65	0,108	37500	49500
5,0	3,60	0,72	0,063	34300	51500
7,5	6,03	0,805	0,052	30200	50000
10,0	8,95	0,895	0,0445	27400	48600
14,9	14,7	0,985	0,0345	25000	48200
19,8	22,2	1,12	0,0285	21900	50000

M (mittel) = 50100

Nitrocellulose vom Molekulargewicht 50000, daß Gleichung (7) Molekulargewichte liefert, die unabhängig von der Konzentration sind. In Tabelle 2 ist das Molekulargewicht einer

Tabelle 2. Osmotische Messungen an einer Nitrocellulose vom Molekulargewicht 443000.

c	p · 10 ³	p/c · 10 ³	s	RTc/p	M
2,5	0,3	0,12	0,207	195000	410000
5,0	0,78	0,155	0,127	156000	465000
7,5	1,52	0,205	0,094	119000	455000

M (mittel) = 443000

sehr viel höhermolekularen Nitrocellulose mit den gleichen Konstanten k und ν ausgerechnet. Auch in diesem Falle ist das Molekulargewicht unabhängig von der Konzentration.

Die nächste Tabelle enthält Berechnungen an zwei sehr hochmolekularen Polystyrolen. Auch hier sind die aus den Messungen berechneten Molekulargewichte konzentrationsunabhängig⁷⁾.

Tabelle 3. Molekulargewichtsbestimmungen an zwei sehr hochmolekularen Polystyrolen.

lim η_{sp}/c_{gm}	c	p · 10 ³	RTc/p	M	M (mittel)
79	5,0	0,37 _s	328000	630000	638000
	9,9	1,14	219000	645000	
131	5,0	0,32 _s	378000	820000	850000
	9,9	1,0	246000	880000	

Man könnte vermuten, daß bei diesen Berechnungen ein Effekt vernachlässigt worden ist, der gelegentlich diskutiert wird, nämlich daß bei höheren Konzentrationen Molekülaggregationen^{7a)} auftreten. Ob dieses tatsächlich der Fall ist, kann man leicht nachprüfen, indem man den Einfluß einer Temperaturerhöhung auf den osmotischen Druck untersucht. Würden sich bei höheren Konzentrationen Molekülaggregate bilden, die durch so schwache Kräfte zusammengehalten werden, daß sie bei Verdünnung der Lösung wieder auseinandergehen, so müßten sie auch bei Erhöhung der Temperatur gespalten werden. In diesem Fall sollte der osmotische Druck bei Erhöhung der Temperatur stärker als proportional mit der absoluten Temperatur

⁷⁾ Zahlreiche weitere Beispiele bei *G. V. Schulz*, Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 317 [1936].

^{7a)} Vgl. etwa *McBain*, Nature **135**, 1033 [1935]; dagegen *H. Staudinger*, Buch, S. 82ff.

ansteigen. Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt er dagegen bei höheren Konzentrationen schwächer als linear mit der absoluten Temperatur zu⁸⁾. Hierdurch scheint es mir bewiesen zu sein, daß die untersuchten Moleküle bis zu den gemessenen Konzentrationen herauf in der Lösung getrennt bleiben.

Tabelle 4. Erhöhung des osmotischen Druckes bei einer Erhöhung der absoluten Temperatur um 8,7%.

c	bei Polystyrol	bei Nitrocellulose
10	6,8 %	6,9 %
20	5,4 %	4,9 %
30	4,6 %	4,0 %

Wir haben die Ergebnisse dieser Molekulargewichtsbestimmungen mit anderen Methoden verglichen; das Resultat sei noch an einigen Beispielen gezeigt. Tabelle 5 zeigt zwei Polystyrole, die von *Signer* und *Groß*⁹⁾ mit der *Svedbergschen* Ultrazentrifuge gemessen worden sind; die nach beiden Methoden gewonnenen Molekulargewichte stimmen miteinander überein. Die in der zweiten Spalte angegebenen Molekulargewichte sind korrigiert, da bei den in der Ultrazentrifuge benutzten Konzentrationen der beschriebene „Quellungseffekt“ bereits berücksichtigt werden muß¹⁰⁾.

Tabelle 5. Molekulargewichte zweier Polystyrole osmotisch und mit der Ultrazentrifuge bestimmt.

M (osmot.)	M (ultraz.)
37000	etwa 35000
90000	88000

⁸⁾ Die Messungen werden bald ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht und besprochen werden.

⁹⁾ R. Signer u. H. Groß, *Helv. chim. Acta* **17**, 335 [1934].

¹⁰⁾ Vgl. G. V. Schulz, *Z. physik. Chem. Abt. A*, **176**, 335 [1936].

Tabelle 6 enthält die schon behandelte Reihe von Nitrocellulosen, deren Molekulargewichte auch viscosimetrisch (Spalte 3) nach der Gleichung von *H. Staudinger* bestimmt worden sind; auch mit dieser Methode liegt Übereinstimmung vor. Die noch vorhandenen geringen Schwankungen halten sich innerhalb der Grenzen, die durch die Meßfehler sowie besonders dadurch gegeben sind, daß diese Substanzen nicht molekular einheitliche Körper, sondern Gemische von Polymerhomologen sind¹¹⁾.

Tabelle 6. Vergleich der osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichte von Nitrocellulosen ($K_m = 11,0 \cdot 10^{-4}$).

Nitrocellulosen, hergestellt aus	M (osmot.)	M (visc.)
Linters schwach gebleicht	443000	410000
Linters stärker gebleicht	178000	190000
Linters stark gebleicht	82000	75000
Viscoseide	51000	53500
Fraktionierte Produkt	189000	163000

Die Übereinstimmung der nach der hier angegebenen Methode gefundenen Molekulargewichte mit den Ergebnissen anderer Methoden¹²⁾ zeigt, daß diese zu richtigen Ergebnissen führt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich auch an dieser Stelle verbindlichst für ein Forschungsstipendium, durch das diese Untersuchung ermöglicht wurde.

[A. 110.]

¹¹⁾ *H. Staudinger*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **59**, 3020 [1926]; *G. V. Schulz*, *Z. physik. Chem. Abt. B*, **32**, 27 [1936].

¹²⁾ Weitere Beispiele bei *H. Staudinger* u. *G. V. Schulz*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 2320 [1935] sowie Vortrag von *H. Staudinger* auf dem Reichstreffen d. Deutschen Chemiker in München, diese *Ztschr.* **49**, 801 [1936].

Die Fällung und Entwässerung von Chromhydroxyd.

Von Prof. Dr. H. W. KOHLSCHÜTTER.

(Eingeg. 6. Juli 1936.)

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der T. H. Darmstadt.

Inhalt: Mechanismus der Chromhydroxydfällung. Strukturunterschiede primär und sekundär gefällter Chromhydroxyde. Einfluß der Struktur des Chromhydroxyds auf die Eigenschaften des Entwässerungsproduktes. Diskret-disperses und kompakt-disperses Chromoxyd.

Das Beispiel der Fällung und Entwässerung von Chromhydroxyd hat eine allgemeinere Bedeutung für die Chemie disperser Oxyde, weil es einige der chemischen Voraussetzungen für das Zustandekommen verschiedenartiger Aufteilungszustände von Oxyden besonders deutlich erkennen läßt.

Reine Chromoxyd-Präparate für katalytische Zwecke werden häufig durch Fällung von Chromhydroxyd aus Chromnitrat-Lösungen und durch anschließende Entwässerung des Hydroxyds hergestellt¹⁾. Dabei hängen die Oberflächenentwicklung und die Beständigkeit der Oberfläche beim Erhitzen der Präparate nicht allein von den Bedingungen der Entwässerung, sondern in einer besonders ausgesprochenen Weise auch von der Fällungsgeschwindigkeit des Hydroxyds ab²⁾. Aus langsam gefälltem Hydroxyd entsteht unter sonst vergleichbaren Verhältnissen oberflächenreiches und sehr poröses, aus rasch gefälltem Hydroxyd dagegen oberflächenärmeres, mehr kompaktes Oxyd. Diese auffallende Erscheinung zeigt, daß der Verteilungszustand des Hydroxyds und des zugehörigen Oxyds nicht eine einfache Folge der „Häufungsgeschwindigkeit“ oder der „Ordnungsgeschwindigkeit“ bei der Fällung

des Hydroxyds sein kann, wie das bei gewöhnlichen Fällungsreaktionen i. allg. beobachtet wird³⁾. Die Produkte rascher Fällung müßten sonst die feinteiligeren sein und auch zu den feinteiligeren und entsprechend oberflächenreicheren Entwässerungsprodukten führen. Der wirkliche Zusammenhang zwischen der Fällungsgeschwindigkeit des Hydroxyds und dem Verteilungszustand des Hydroxyds bzw. des Oxyds ist durch den besonderen Mechanismus der Chromhydroxyd-Fällung bedingt.

Die Fällung von Chromhydroxyd.

Beim Zusatz von Lauge (Ammoniak) zu Cr^{+++} -haltigen Lösungen entsteht an der Einflußstelle Hydroxyd, das sich in der umgebenden Lösung durch die Reaktion mit den noch unverbrauchten Cr^{+++} -Ionen unter Bildung löslicher basischer Salze wieder auflösen kann. Diese Reaktion verläuft vor allem zu Beginn der Fällung, wenn die Konzentration der Cr^{+++} -Ionen noch groß ist, sehr schnell. Ihre Geschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Verbrauch der Cr^{+++} -Ionen ab. Sie ist die Ursache dafür, daß bei genügend langsamem Zusatz der Lauge die Bildung eines bleibenden Niederschlages unter Umständen erst dann eintritt, wenn wesentlich mehr als $\frac{2}{3}$ der den Cr^{+++} -Ionen äquivalenten Menge von OH^- -Ionen zugesetzt wurden. Der Zeitpunkt der endgültigen Niederschlagsbildung ist abhängig von dem

¹⁾ W. A. Lazier, J. V. Vaughan, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3080 [1932]; Die Fällung aus Chromnitratlösungen mit Ammoniak ist möglicherweise die bequemste und zuverlässigste Methode zur Herstellung eines aktiven Katalysators (übersetzt).

²⁾ H. W. Kohlschütter, *Z. anorg. allg. Chem.* **220**, 370 [1934]. R. L. Burwell, H. S. Taylor, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 697 [1936].

³⁾ F. Haber, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **55**, 1717 [1922]; *Naturwiss.* **13**, 1007 [1925].