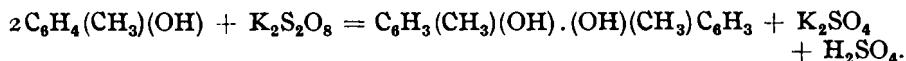


### Beschreibung der Versuche.

Zur Ausführung des Versuches wurden 50 g chemisch reines *p*-Kresol mit einer der folgenden Gleichung entsprechenden Menge Kaliumpersulfat (62.5 g  $K_2S_2O_8$  in 782.2 g  $H_2O$ ) versetzt:



Das Gemenge wurde in einem Kolben mit Rückflußkühler im kochenden Wasserbade turbinert. Nach 4–5 Stdn. war alles Persulfat verbraucht. Nach dem Erkalten wurde das dunkle Öl von der übrigen Flüssigkeit abgetrennt und im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert, wobei zuerst unverändertes *p*-Kresol überging. Die Fraktion 180–240° wurde gesondert aufgefangen (bei weiterem Erhitzen begann sich der Kolben-Inhalt zu zersetzen) und mit reichlichen Mengen kochenden Wassers von einem harzigen Anteil befreit. Der in Wasser lösliche Anteil fiel beim Erkalten in hellbraunen Flocken aus. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle konnte die Substanz in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 153° (unkorr.) erhalten werden. Weder Wechsel des Lösungsmittels, noch Sublimation konnten den Schmelzpunkt erhöhen.

0.1511 g Stbst.: 0.4353 g  $CO_2$ , 0.09 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O_2$ . Ber. C 78.50, H 6.54. Gef. C 78.59, H 6.65.

Mit einem mir von Hrn. Pummerer freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat wurde meine Substanz durch Schmp. und Misch-Schmp. als 3,3'-Di-*p*-kresol<sup>6)</sup> identifiziert. Auch der Schmelzpunkt des Acetylproduktes stimmte mit dem in der Literatur angegebenen überein.

### 74. Kurt Hess:

#### Zur Kenntnis von Molekulargewichts-Bestimmungen in Eisessig<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 13. Januar 1930.)

In vorangehenden Arbeiten ist Eisessig für die kryoskopische Untersuchung von Derivaten von Cellulose<sup>2)</sup>, Lichenin<sup>3)</sup>, Salep-Mannan<sup>4)</sup>, Konjak-Mannan<sup>5)</sup>, Kartoffel-Stärke<sup>6)</sup>, Glykogen<sup>7)</sup> und Inulin<sup>8)</sup> herangezogen worden, nachdem früher beobachtete Störungen<sup>9)</sup> dadurch ausgeschloßen werden

<sup>6)</sup> Helle, A. 270, 366 [1892]; F. Fichter, Helv. chim. Acta 2, 597 [1919]; R. Pummerer, D. Melamed u. H. Puttfarcken, B. 55, 3121 [1922].

<sup>1)</sup> Zugleich XXXVI. Mitteil. über Cellulose; XXXV. Mitteil. vergl. K. Hess und A. Müller, A. 466, 94 [1928].

<sup>2)</sup> K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 99 [1926]; K. Hess, Kolloidchem. Beihefte Ambrohn-Festschrift 1926, S. 95; K. Hess u. H. Friese, A. 450, 42/43 [1926]; K. Hess u. R. Stahn, A. 450, 33 [1926]; K. Hess u. G. Schultze, A. 455, 81 [1927].

<sup>3)</sup> K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 106 [1926]; M. Bergmann u. E. Knehe, A. 448, 86 [1926]; M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, A. 458, 101 [1927].

<sup>4)</sup> H. Pringsheim u. G. Liß, A. 460, 39 [1927].

<sup>5)</sup> T. Ohtsuki, Acta Phytochimica 4, 1 [Tokyo, 1928].

<sup>6)</sup> M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, A. 458, 99 [1927].

<sup>7)</sup> K. Hess u. R. Stahn, A. 455, 115 [1927].

<sup>8)</sup> M. Bergmann u. E. Knehe, A. 449, 309 [1926]; K. Hess u. R. Stahn, A. 455, 104 [1927]; M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, A. 458, 98 [1927].

<sup>9)</sup> K. Hess, W. Weltzien u. E. Meßmer, A. 435, 54 [1923].

konnten, daß die Bestimmungen in einer abgeschlossenen, evakuierten Apparatur<sup>10)</sup> vorgenommen wurden. Bei Konzentrationen von 0.1–0.3% und darüber waren in allen diesen Fällen Gefrierpunkts-Depressionen beobachtet worden, die der Molekulargröße eines Glucosans entsprachen. Die Beobachtungen waren mit befriedigender Genauigkeit reproduzierbar. Ein persönlicher Fehler kam kaum in Frage, weil Angaben aus verschiedenen Laboratorien weitgehend übereinstimmten. An unter denselben Bedingungen ausgeführten Schmelzpunkts-Bestimmungen von Eisessig-Lösungen des Glucoseacetats und Cellobiose-acetats<sup>11)</sup> hatten wir uns davon überzeugt, daß der verwendete Eisessig grundsätzlich für kryoskopische Zwecke brauchbar ist. Für die Realität der Gefrierpunkts-Depressionen von Eisessig sprach weiterhin die Tatsache, daß an zwei Umwandlungs- bzw. Abbauprodukten von Cellulose, dem Biosan-acetat von Hess und Friese<sup>12)</sup> und dem von F. Micheel aufgefundenen Trihexosan-acetat<sup>13)</sup>, in Eisessig unter denselben Bedingungen Depressionen beobachtet werden, die den Depressionen der Acetate, sowie der Methylate in anderen Lösungsmitteln entsprechen, und die im Falle des Trihexosans mit der Depression übereinstimmen, die dieses Kohlenhydrat in Wasser gibt.

Nachdem mit F. Micheel<sup>14)</sup> auf Grund synthetischer Versuche an einer Anhydro-trimethylhexose die Möglichkeit in Betracht gezogen werden mußte, daß die beobachteten Depressionen nicht durch molekulare Dispergierung der Substanzen in Eisessig verursacht sind, haben wir uns erneut mit der Frage dieser Depressionen beschäftigt. Derartige Versuche haben inzwischen eine weitergehende Bedeutung bekommen, da die Kryoskopie auch zur Konstitutions-Ermittlung anderer hochmolekularer Substanzen herangezogen worden ist, und hier ebenfalls Zweifel an einer grundsätzlichen Brauchbarkeit des Verfahrens aufgetreten sind<sup>15)</sup>.

R. Pummerer<sup>16)</sup> hat nachgewiesen, wieweit bei der Mol.-Gew.-Bestimmung von Kautschuk-Präparaten in Menthol auf eine Kristallisations-Verzögerung beim Einstellen des Gefrierpunktes Rücksicht genommen werden muß. Bei Bestimmungen von Kautschuk in Benzol ergab sich weiterhin, daß bei derartigen Substanzen auch die Art der Abscheidung der festen Phase des Lösungsmittels zu beachten ist<sup>17)</sup> (Mischkristall-Bildung mit dem Lösungsmittel?).

Bei der erneuten Nachprüfung des kryoskopischen Verhaltens von Derivaten der genannten Kohlenhydrate in Eisessig, die ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Richard Stahn und Frä. Dr. Lotte Roudolf durchgeführt habe, sind wir schließlich auf eine andersartige Fehlerquelle aufmerksam geworden, die auf den verwendeten Eisessig zurückgeht, und die ausgeschaltet werden muß, wenn man den Eisessig für den vorliegenden

<sup>10)</sup> Bezüglich der verwendeten Apparatur vergl. K. Hess u. G. Schultze, A. 455, 93 [1927], sowie M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Ippmann, A. 458, 97 [1927].

<sup>11)</sup> A. 448, 102 [1926].

<sup>12)</sup> K. Hess u. H. Friese, A. 450, 40 [1926]; vergl. dazu auch M. Bergmann u. E. Knehe, A. 445, 1 [1925].

<sup>13)</sup> F. Micheel, A. 456, 69 [1927].

<sup>14)</sup> F. Micheel u. K. Hess, B. 60, 1898 [1927].

<sup>15)</sup> Man vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 1946 [1928]; H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy u. R. Signer, B. 61, 2579 [1928].

<sup>16)</sup> R. Pummerer, A. Andriessen u. W. Gündel, B. 62, 2630 [1929], sowie B. 60, 2174 [1927].

<sup>17)</sup> vergl. auch R. Pummerer, Kautschuk 5, Heft 6 [1929].

Zweck benutzen will. Die übliche Reinigung dieses Lösungsmittels durch Destillation und oftmaliges Ausfrieren liefert einen Eisessig, der zwar für Mol.-Gew.-Bestimmungen normaler Substanzen in bezug auf seine Reinheit durchaus genügt, der aber für die in Frage stehenden Substanzen noch nicht brauchbar ist. Wir haben festgestellt, daß eine sorgfältige Fraktionierung des Eisessigs unter Verwendung eines Hahnschen Aufsatzes<sup>18)</sup> sicherer zu einem für vorliegende Zwecke einwandfreien Eisessig führt, als oftmaliges Ausfrieren, wie es bisher bei uns<sup>19)</sup> und den anderen Autoren üblich war. Als ausreichendes Kriterium der Brauchbarkeit des verwendeten Eisessigs kommen vor allen Schmelzpunkt und Leitfähigkeit in Frage. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Eisessigs darf nicht über  $k_{18} = 3.24 \times 10^{-8}$  betragen. Der Schmelzpunkt unserer besten Eisessig-Präparate lag bei  $16.65 \pm 0.02^{\circ}$ .

Die Bedeutung der Prüfung des Eisessigs durch Leitfähigkeit für derartige Mol.-Gew.-Bestimmungen wurde erst erkannt, als wir auf Grund der früher beschriebenen Arbeitsweise mit der Konzentration der Lösung noch unter 0.1% herunterzugehen wagten. Dabei stellte es sich heraus, daß in üblicher Weise gereinigter Eisessig auf Zusatz einer Substanzmenge, die einer etwa 0.02-proz. Lösung entsprach, eine derartig große Gefrierpunkts-Depression zeigte, daß ihre reelle Bedeutung von vornherein ausgeschlossen war. Die Ursache dieses Effektes trat hervor, als drei Eisessig-Präparate eines verschiedenen Reinheitsgrades zur Anwendung kamen, die zwar alle drei den Anforderungen für kryoskopische Bestimmungen an normalen Substanzen genügten, die aber den Effekt in einem von Schmelzpunkt und Leitfähigkeit abhängenden Maße zeigten. Die Prüfung des Eisessigs durch Bestimmung der molaren Gefrierpunktskonstante genügt also für die Beurteilung der Reinheit nicht.

Als Ausgangsmaterial für die Reinigung wurde „Eisessig Kahlbaum zur Analyse“ benutzt, der einen Schmelzpunkt von  $16.12^{\circ}$  hatte (in der Beckmann-Apparatur mit geeichtem Thermometer bestimmt). Der Siedepunkt war  $116-117.5^{\circ}$  (760 mm). Nach einmaliger Destillation mit Hempel-Aufsatz wurde der Eisessig nach Verwerfen des Vorlaufes (etwa  $\frac{1}{3}$ ) 5-mal in der bekannten Weise ausgefroren und ein Präparat vom Schmp.  $16.33^{\circ}$  und einer Leitfähigkeit von  $k_{18} = 3.51 \times 10^{-8}$ <sup>20)</sup> erhalten. Wir bezeichnen dieses Präparat im folgenden als Eisessig I.

Ein weiteres Eisessig-Präparat war nach der Destillation 15-mal ausgefroren worden und zeigte den Schmp.  $16.51^{\circ}$  bei einer Leitfähigkeit von  $3.32 \times 10^{-8}$  (Eisessig II).

Das dritte Eisessig-Präparat war durch fraktionierte Destillation mit einem Hahnschen Fraktionieraufsatz<sup>21)</sup> gereinigt worden. Dabei waren nacheinander Fraktionen von je 200 ccm aufgefangen worden, die zunächst steigenden, dann untereinander übereinstimmenden Siedepunkt und Gefrierpunkt zeigten. Für eine nochmalige Destillation wurden nur die Fraktionen verwertet, die übereinstimmend einen Siedepunkt von  $117.5^{\circ}$  zeigten. Die Destillation, sowie auch die Umfüllung des Eisessigs muß unter völligem

<sup>18)</sup> B. 43, 419 [1910].

<sup>19)</sup> A. 448, 109 [1926].

<sup>20)</sup> Bei der Bestimmung derartiger kleiner Leitfähigkeiten hatten wir uns der Beratung und Unterstützung von Hrn. Dr. Bruno Lange zu erfreuen, wofür wir auch hier unseren besten Dank aussprechen.

<sup>21)</sup> A. Hahn, B. 43, 419 [1910].

Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit vorgenommen werden. Im besonderen muß dafür auch jeder Glasgegenstand, der mit dem Eisessig in Berührung kommt, unter Durch- bzw. Überleiten eines über konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd sorgfältig entwässerten Luft-Stromes mit der nichtleuchtenden Bunsen-Flamme abgefächelt oder anderswie genügend stark erhitzt werden. Nach wiederholter derartiger Fraktionierung zeigte der Eisessig einen Siedepunkt von  $117.8^{\circ}$  (760 mm), eine Leitfähigkeit von  $3.20 \times 10^{-8}$  <sup>21a)</sup> und einen Schmelzpunkt von  $16.65^{\circ}$ . Das Mol.-Gew. in Benzol war 121.0 (ber. für  $[\text{CH}_3.\text{COOH}]_2$  120.06; 16.48 g Benzol, 0.3289 g Eisessig,  $\Delta = 0.846$ ). Im folgenden als Eisessig III <sup>22)</sup> bezeichnet. Bei allen drei Eisessig-Präparaten war die Gefrierpunktskonstante 39 (an Benzil bestimmt).

Die Eigenschaften dieses Eisessig-Präparates änderten sich nicht mehr als wir es in der geschlossenen Vakuum-Apparatur, an die ein Siedekolben angeschlossen war, längere Zeit in diesem Kolben über einem Trockenmittel (Magnesiumperchlorat <sup>23)</sup>, Bortriacetat <sup>24)</sup> oder vorsichtig entwässertem Kupfersulfat) bei Raum-Temperatur stehen ließen, dann von dort im Hochvakuum (bei weniger als 0.005 mm) und  $20^{\circ}$  in das Gefriergefäß, das mit Äther-Kohlensäure gekühlt war, herüber destillierten und diesen Vorgang mehrmals auch in der umgekehrten Richtung wiederholten. Im Gefriergefäß waren Platin-Elektroden eingeschmolzen, so daß auch die Leitfähigkeits-Bestimmungen unmittelbar in dieser Apparatur ausgeführt werden konnten.

In Fig. 1 sind die Schmelzpunkts-Depressionen der drei Eisessig-Präparate (die eingetragenen römischen Ziffern entsprechen diesen

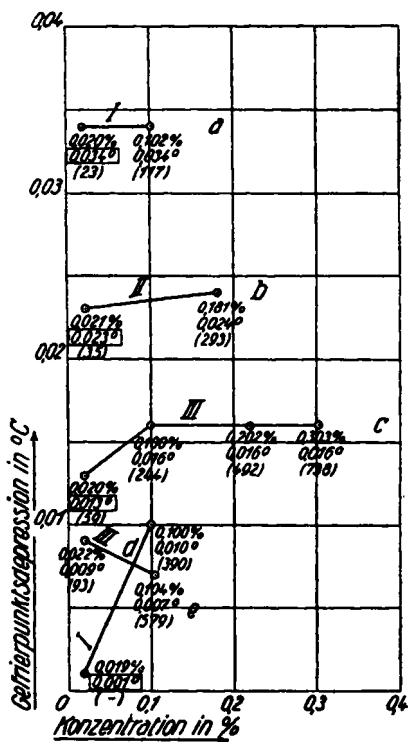


Fig. 1.

<sup>21a)</sup> Im Vergleich dazu ist die Leitfähigkeit von reinem Wasser nach Kohlrausch  $k_{18} = 4 \times 10^{-8}$ .

<sup>22)</sup> Zu einem Präparat mit gleichen Eigenschaften kommt man auch, wenn man von „Eisessig chemisch rein (98—100%)“ der Essigsäure-Gesellschaft Frankfurt a. M. ausgeht. Derartige Essigsäure pflegen wir vor der endgültigen Fraktionierung im Vakuum mit Hahn-Aufsatz zuerst 1—2-mal unter Verwerfung eines Vorlaufes von etwa  $\frac{1}{2}$  der verwendeten Menge zu destillieren (760 mm) und dann noch einige Male auszufrieren.

<sup>23)</sup> H. H. Willard u. G. F. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2255 [1922].

<sup>24)</sup> C. Schall u. H. Markgraf, Transact. Amer. electrochem. Soc. **45**, 610 [1923].

Präparaten) nach Zusatz sehr geringer und größerer Substanzmengen an aceton-löslicher Acetyl-cellulose<sup>25)</sup> (Cellit) graphisch wiedergegeben<sup>26)</sup>.

Die höher konzentrierte Lösung wurde durch weiteren Substanzzusatz zur niederkonzentrierten Lösung hergestellt, wobei entsprechende Substanzmengen im Vorraum der Apparatur auf mehrere Platin-Schiffchen (Mikroform) verteilt waren, die nacheinander, wie früher angegeben, in das Gefriergefäß lanciert wurden. Die Substanz war in den Schiffchen unmittelbar vor der Einführung in die Apparatur bei 100° (< 0.005 mm) tagelang über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet worden. Die Trocknung wurde zur Sicherheit so lange ausgedehnt, obgleich die völlige Trocknung der Präparate keine Schwierigkeit machte.

Die Fehlergrenze der Gefrierpunkts-Bestimmung ist bei exaktem und geübtem Arbeiten kleiner als  $\pm 0.0015^\circ$ . Die Unterkühlung wurde zu 0.25 bis 0.4° gewählt (vergl. die Einzelangaben S. 531), nicht kleiner, weil sonst die Einstellung der Höchst-Temperatur zu langsam erfolgt, die Differenz zwischen der wahren Schmelztemperatur und der infolge der Konvergenz-Temperatur zu niedrig beobachteten Schmelztemperatur ins Gewicht fällt und korrigiert werden müßte (vergl. Anmerk. <sup>33)</sup>, S. 527). Bei dieser Unterkühlung ist die beobachtete Schmelztemperatur befriedigend konstant. Es wurde der Durchschnitt von 6 hintereinander liegenden Ablesungen genommen, die in keinem Fall eine Differenz von  $\pm 0.0015^\circ$  erreichten. Die Gefrierpunkts-Bestimmungen einer Lösung sind in zahlreichen Fällen in Zeiträumen von je 10–24 Stdn. 3–5-mal wiederholt worden und zeigten beim Arbeiten im temperatur-konstanten Raum (19–20°) Übereinstimmung innerhalb dieser Fehlergrenze, so daß die früher beobachteten Schwankungen fortfallen. Die Beobachtungen wurden unabhängig von zwei Personen kontrolliert.

Aus Kurven a, b und c der Fig. 1 geht hervor, daß die Gefrierpunkts-Depression einer etwa 0.02-proz. Lösung dieses Cellulose-acetates von Eisessig I 0.034°, von Eisessig II 0.023° und von Eisessig III 0.013 bzw. 0.009° ist. In Kurve e ist die Depression einer 0.02-proz. Lösung von  $\beta$ -Pentacetylglucose in Eisessig I angegeben. Sie ist 0.001°, also praktisch nicht feststellbar. Erhöht man die Konzentration der 4 Lösungen durch Zusatz weiterer Substanzmengen, so steigen die Depressionen für Acetyl-cellulose nur unbedeutend<sup>27)</sup>, für Glucose-acetat bildet sich aber eine dem Mol.-Gew. dieser Substanz entsprechende Depression aus.

Die Acetyl-cellulose ist danach an der Ausbildung der Gefrierpunkts-Depression offenbar nicht „aktiv“ beteiligt. Wäre sie es, so sollte der Effekt entgegen der Beobachtung mit zunehmender Konzentration größer werden. Man muß vielmehr aus den in Kurven a, b und c dargestellten Versuchen folgern, daß der auf Zusatz dieser Acetyl-cellulose beobachtete Depressions-Effekt durch den verwendeten Eisessig hervorgerufen ist, vermutlich zufolge

<sup>25)</sup> Verwendet wurden Präparate, die nach der von H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **32**, 69, 83 [1919], angegebenen Vorschrift erhalten und in der A. **444**, 279 beschriebenen Weise gereinigt worden waren.

<sup>26)</sup> Die eingeklammerten Zahlen sind die scheinbaren Molekulargewichte. Von zahlreichen Versuchen, die immer wieder zu denselben Ergebnissen führten, geben wir in der vorliegenden Arbeit nur je ein Beispiel wieder.

<sup>27)</sup> Es wurde auch wiederholt der Fall beobachtet, daß die Gefrierpunkts-Depression auf Zusatz weiterer Substanzmengen eher etwas zurückging (vergl. Kurve d).

einer noch unbekannten Wirkung (vergl. S. 530) von Spuren Wasser, die im Falle von Eisessig I der Menge nach am größten, in Eisessig II am geringsten sind. Es ist uns bisher noch nicht gelungen, einen Eisessig zu gewinnen, bei dem der Effekt völlig verschwunden wäre. Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösungen ergab sich, daß diese gegenüber dem reinen Lösungsmittel praktisch nicht gestiegen war.

Leider verfügen wir über eine größere Zahl von Beobachtungen an dem gleichen Material, aus denen hervorgeht, daß sich die Substanz nicht immer auf diese passive Rolle zu beschränken scheint. Trotzdem die Versuchsbedingungen in allen Einzelheiten dieselben waren, stieg in diesen Fällen die Depression auf weiteren Zusatz von Substanz zur Lösung, und zwar wie aus Fig. 2 hervorgeht, scheinbar in einer für das van't Hoff'sche Gesetz

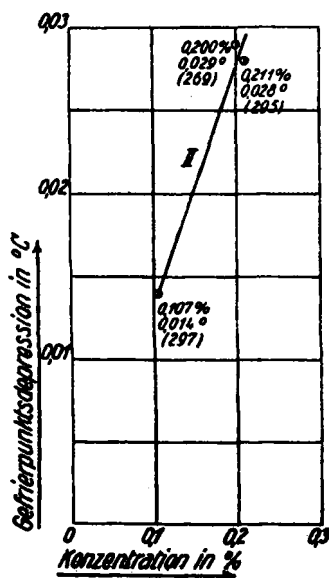


Fig. 2.

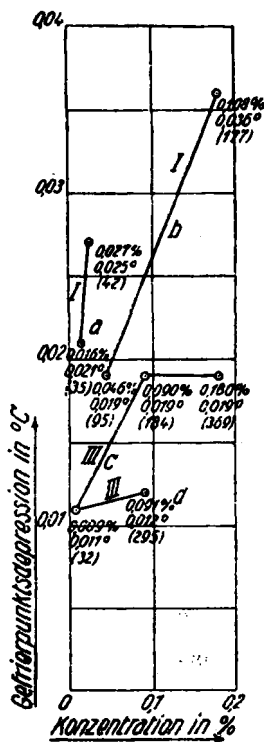


Fig. 3.

maßgebenden Weise. Es geht daraus hervor, daß das Verhalten von Acetylcellulose gegen Eisessig kompliziert ist, und daß möglicherweise zwei Erscheinungen vorliegen, die sich in ihren Wirkungen überlagern. Wir werden weiter unten im Falle des von Hess und Friese aufgefundenen Hexacetylbiosans hierauf zurückkommen, wo diese Verhältnisse klarer hervortreten.

Auf Grund der vorangehenden Beobachtungen haben wir das kryoskopische Verhalten auch der anderen, früher von uns und anderer Seite untersuchten Kohlenhydrat-Präparate einer erneuten Prüfung unterzogen.

In Fig. 3 und Fig. 4 ist das Verhalten von Triacetyl-cellulose in Faserform und von Triacetyl-cellulose in desorganisierter Form nach H. Ost wiedergegeben. Auch hier beobachtet man unverhältnismäßig große Gefrierpunkts-Depressionen verdünntester Lösungen. In Fig. 5 ist das Verhalten der nach Hess und Pichlmayr<sup>28)</sup> dargestellten Trimethyl-cellulose wiedergegeben, die ebenfalls in verdünntester Lösung eine anomale, keineswegs zu vernachlässigende Gefrierpunkts-Depression hervorruft. In-  
dessen steigt die Depression auf Zusatz weiterer Substanzmengen erheblich

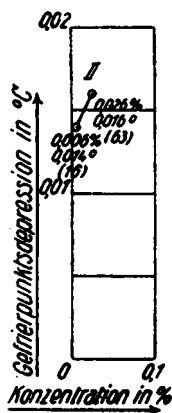


Fig. 4.

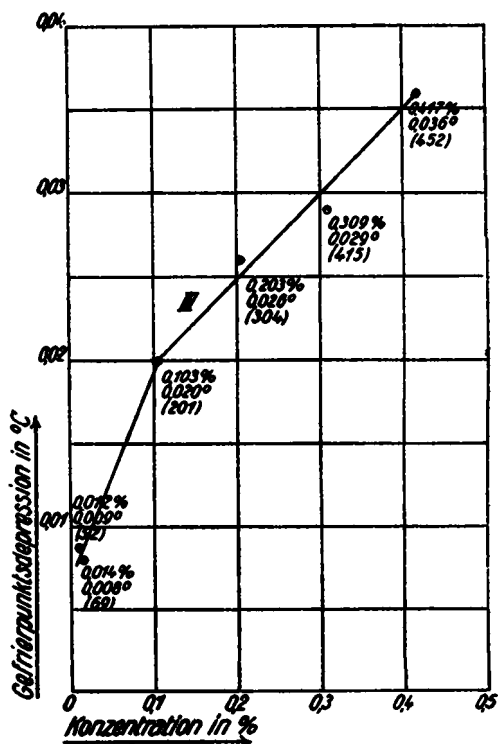
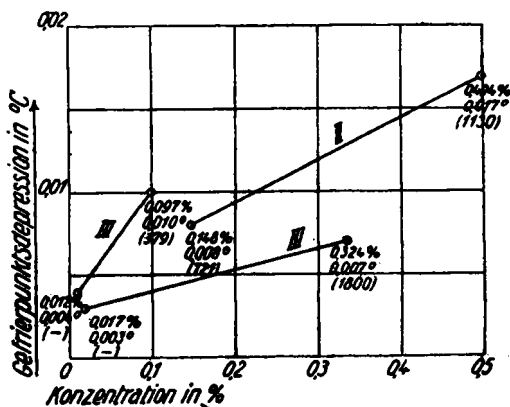


Fig. 5.

an. Kann man annehmen, daß durch die Substanz immer neue Mengen Feuchtigkeit mit in den Eisessig hineingelangen, so wäre das Verhalten nach dem vorangehenden gut zu verstehen. Da die Versuche aber genau wie im Falle des Cellits unter sorgfältiger Trocknung der asche-freien Substanz ausgeführt worden sind, so fehlt für diese Annahme vorläufig eine Begründung. Die Versuche werden unter Kontrolle der Eisessig-Lösungen durch Leitfähigkeits-Bestimmungen unmittelbar im Gefriergefäß, so wie es oben geschehen ist, wiederholt.

<sup>28)</sup> K. Hess u. H. Pichlmayr, A. 450, 29 [1926].

In Fig. 6 ist das Verhalten von Amylose-acetat<sup>29)</sup> und in Fig. 7 das von Inulin-acetat<sup>30)</sup> wiedergegeben. Bei Amylose-acetat ist für Eisessig III der Depressions-Effekt so gering (bei einer Konzentration von 0.017% nur 0.003°), daß man ihn vernachlässigen kann. Für eine 0.3-proz. Lösung steigt er auf 0.007° an, was einem Mol.-Gew. von 1800 entsprechen würde. Für Eisessig II ist der Depressions-Effekt bei 0.15-proz. Lösung 0.008°, bei 0.5-proz. Lösung 0.017°, im letzteren Fall würde das scheinbare Mol.-Gew. 1130 betragen. Welcher Betrag der Depression in beiden Fällen auf eine osmotische Wirkung dispergierter Moleküle entfällt, läßt sich aber noch nicht beurteilen, jedenfalls kann auch in diesem Falle von einer Dispergierung bis zu Molekülen der Größe 288 keine Rede sein.



**Fig. 6.**

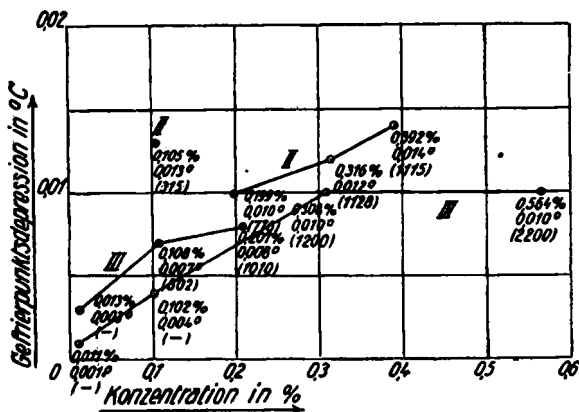


Fig. 7.

<sup>29)</sup> Die verwendete Amylose war aus Kartoffel-Stärke nach der Vorschrift von Ling und Nauji, Journ. chem. Soc. London **123**, 2673 [1923], dargestellt worden. Der Drehwert des Präparates vor der Abscheidung aus der wäßrigen Lösung, in der die Amylose nach der Abtrennung des Amylopektins sich befindet, war  $[\alpha]_D^{19} = (100 \times 0.96^{\circ}) : (1 \times 0.503) = +190.7^{\circ}$  (Wasser). Zur Acetylierung wurde das Präparat vor der vollkommenen Trocknung mit einem Wasser-Gehalt von 3 % zunächst mit etwas Pyridin zu einem Brei verrieben, einige Stunden bei Raum-Temperatur stehen gelassen und dann mit der 16-fachen Menge Pyridin und der 20-fachen Menge Essigsäure-anhydrid bei Raum-Temperatur auf der Maschine geschüttelt. Bereits nach 3 Stdn. war das Präparat klar gelöst. Nach 24 Stdn. wurde in eiskaltes Wasser gegossen und gründlich mit Wasser gewaschen. Ausbeute aus 1.85 g Amylose 3.2 g Triacetat (ber. 3.3 g).  $[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0.815^{\circ}) : (1 \times 0.500) = +163^{\circ}$  (Eisessig);  $[\alpha]_D^{19} = (100 \times 1.00^{\circ}) : (1 \times 0.570) = +175.4^{\circ}$  (Chloroform). 62.43 % Essigsäure, bestimmt nach Hess-Weltzien; 0.08 % Asche. In 6 Fraktionen, durch Methanol aus Essigester-Lösung zerlegt, zeigten diese keine Unterschiede des Drehwertes.

<sup>30)</sup> Das früher verwendete Präparat.



Auch für Inulin-acetat ist bei einer sehr geringen Konzentration in Eisessig III der in Frage stehende Effekt verschwunden. In 0.3-proz. Lösung ist die beobachtete Depression  $0.01^\circ$ , das scheinbare Mol.-Gew. 1200. Wieweit dieses real ist, läßt sich ebenfalls noch nicht beurteilen. Auf jeden Fall muß die frühere Deutung der mit normal gereinigtem Eisessig erhaltenen großen Depressionen fallen gelassen werden<sup>31)</sup>.

Im Zusammenhang mit diesen neuen Beobachtungen über das kryoskopische Verhalten von Derivaten der Cellulose und Stärke in Eisessig war auch die Nachprüfung des kryoskopischen Verhaltens des Hexacetyl-biosans notwendig geworden, das von Hess und Friese als ein erstes Einwirkungsprodukt der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure auf natürliche Cellulose-Fasern aufgefunden worden ist, und dessen Bedeutung für die Cellulose-Chemie in letzter Zeit immer mehr hervorgetreten ist<sup>32)</sup>. Es wurden zunächst genau dieselben Präparate benutzt, die früher beschrieben worden sind. In Fig. 8 ist das Verhalten dieser Substanz unter völlig gleichen

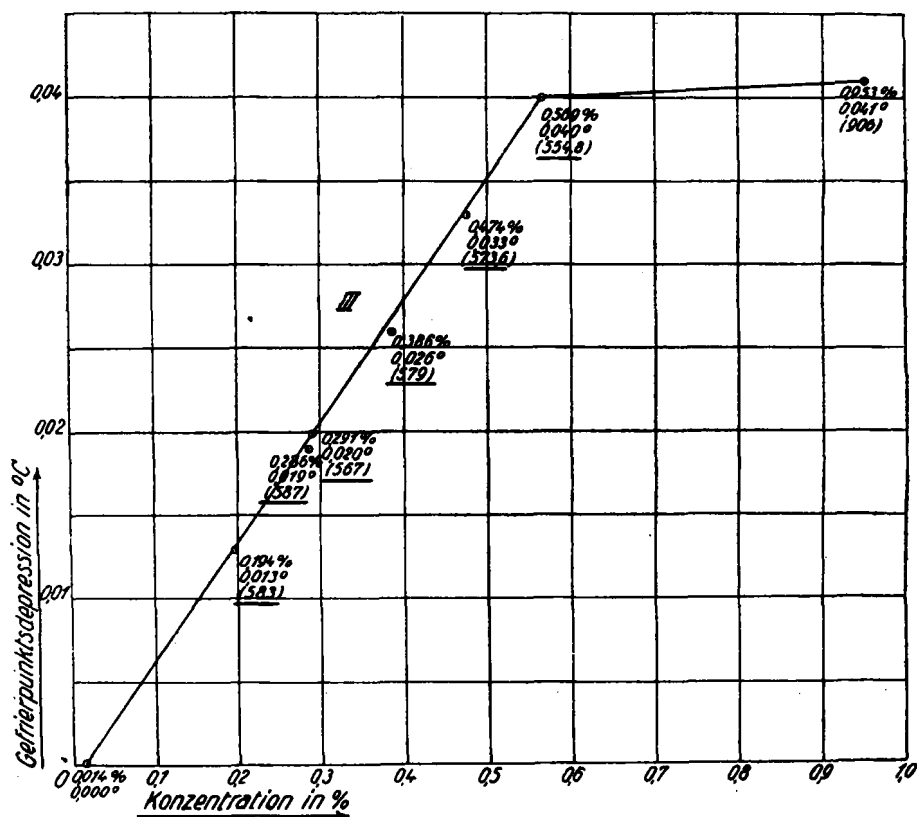


Fig. 8.

<sup>31)</sup> Die Untersuchung ist bisher noch nicht auf Lichenin-acetat, Amylopektin-acetat, Glykogen-acetat und die Mannan-acetate ausgedehnt worden; ich zweifle aber nicht, daß die Verhältnisse hier ähnlich liegen.

<sup>32)</sup> Man vergl. dazu K. Hess u. C. Trogus, B. 61, 1982 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. (B) 161 [1929] und ebenda 1930 (im Druck).

Bedingungen wie in den vorangehenden Fällen wiedergegeben. Die oben beobachtete anomale Gefrierpunkts-Depression bei niedrigsten Konzentrationen zeigt sich nicht. Eine 0.014-proz. Lösung (Eisessig III) läßt genau wie im Falle von Glucose-pentacetat praktisch keine Depression erkennen. Geht man mit der Konzentration höher, so bildet sich eine Depression aus, die proportional der Konzentration dem van't Hoffschen Gesetz entsprechend ansteigt. Von 0.19—0.569% entspricht die Depression einem Mol.-Gew. von 554—587, während sich für ein acetyliertes Biosan 576 berechnet. Die beobachteten Depressionen liegen zwischen  $0.013^0$  und  $0.040^0$  und sind unter den angegebenen Versuchs-Bedingungen streng reproduzierbar. Im besonderen wurde die Unterkühlung ( $0.4$ — $0.6^0$ ) groß genug gewählt, um die Einstellung des Thermometers möglichst schnell und in möglichst geringer Abweichung von der wahren Schmelztemperatur zu erreichen<sup>33)</sup>.

<sup>33)</sup> Bekanntlich ist die Abhängigkeit der beobachteten Schmelztemperatur von der Konvergenztemperatur, d. h. der Temperatur, der die Flüssigkeit zuströmt, wenn keine Schmelzwärme frei würde, durch die bekannte Beziehung  $t' = T_0 - k/K \times (t' - t_0)$  geregelt, wobei  $t'$  die scheinbare Schmelztemperatur,  $T_0$  die wahre Schmelztemperatur,  $t_0$  die Konvergenztemperatur (abhängig von Badtemperatur und Rührgeschwindigkeit),  $k$  eine Konstante, die vom Verhältnis Wärmekapazität: Oberfläche der Lösungsmasse, also besonders vom verwendeten Lösungsvolumen abhängt, und  $K$  eine Konstante bedeutet, die der Oberfläche der gefrorenen Phase, sowie der Schmelzwärme direkt proportional ist. Damit  $t'$  möglichst  $= T_0$  wird, muß entweder 1) die Konvergenztemperatur möglichst nahe an die abgelesene Gefriertemperatur herankommen oder 2)  $K$  im Verhältnis zu  $k$  groß werden, was dann begünstigt ist, wenn schnell viel feste Phase auskristallisiert und dadurch schnell viel Schmelzwärme nachgeliefert wird. Da wir die Unterkühlung und die Rührgeschwindigkeit bei Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels und der untersuchten Lösungen annähernd gleich groß hielten, wird die mangelnde Bedingung 1 kompensiert. Durch die Wahl einer verhältnismäßig großen Unterkühlung kamen wir der zweiten Bedingung entgegen. Eine wesentliche Krystallisations-Verzögerung der Lösungen gegenüber dem reinen Lösungsmittel haben wir bei Verwendung von reinstem Eisessig niemals beobachtet. Für weniger reine Eisessig-Präparate kann sie allerdings unter Umständen nennenswerte Beträge erreichen, wodurch eine Korrektur im Sinne der obigen Gleichung notwendig wird.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung berichtet K. Freudenberg, B. 62, 3078 [1929], daß die von Hess und Friese beschriebenen Biosan-Präparate in Eisessig-Lösungen Gefrierpunkts-Depressionen zeigen, die einen von der Badtemperatur abhängigen Gang zeigen. Je nach der Badtemperatur entsprechen diese Depressionen scheinbaren Mol.-Gew. von 225—367. „Die Tatsache, daß die Depression einen Gang zeigt, genügt allein schon, sie für die Zwecke der Mol.-Gew.-Bestimmung unbrauchbar zu machen“. Diese Folgerung Freudenbergs ist nicht richtig. Der beobachtete Gang ist grundsätzlich immer zu erwarten und entspricht dem bekannten Newtonschen Gesetz des Wärme-Austausches. Die Ursache, daß Freudenberg bei seiner Arbeitsweise bei konstanter Badtemperatur größere Depressionen abliest als wir, hängt mit der von ihm gewählten geringen Unterkühlung zusammen, wozu eine durch die geringere Reinheit des Eisessigs bedingte, auffallend große Krystallisations-Verzögerung kommt. Durch die geringere Unterkühlung wird zwar der obigen Bedingung 2 genügt,  $K$  wird aber in dem Maße ungünstig beeinflusst, in dem Krystallisations-Verzögerung eintritt. Im Falle der Freudenbergischen Versuche muß eine Korrektur im Sinne der Newtonschen Beziehung erfolgen. Eine Korrektur für die Wärme-Ableitung wird auch in der Freudenbergischen Arbeit durch Extrapolieren ermittelt und führt zu korrigierten Depressionen, die Mol.-Gew. zwischen 417 und 512, statt 588 für Biosan-acetat entsprechen. Durch diese Korrektur wird tatsächlich dieser Beziehung für den Wärme-Austausch Rechnung getragen. Daß indessen diese Korrektur noch nicht exakt zu den

Oberhalb einer Konzentration von 0.569% beobachtet man für das Biosan-acetat nur noch eine geringe Zunahme der Depression<sup>34</sup>), so daß scheinbar eine Sättigungs-Konzentration einer molekular-dispersen Phase besteht. Es erscheint indessen geboten, eine endgültige Beurteilung dieser Erscheinung zurückzustellen, bis die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der anderen Präparate in Eisessig geklärt ist. Im besonderen sind auch die kryoskopischen Messungen durch osmotische Messungen zu ergänzen. Es kommt hinzu, daß auf Grund einer anderen Untersuchung<sup>35</sup>) die Verhältnisse bei der Auflösung von Acetyl-cellulose in organischen Flüssigkeiten wesentlich komplizierter sind als bisher angenommen worden ist. Da die diesbezüglichen, a. a. O. veröffentlichten Beobachtungen auch im vorliegenden Zusammenhang wichtig sind, so sei das Wesentliche darüber hier kurz mitgeteilt.

Das in Frage stehende Biosan-acetat steht mit dem Cellulose-acetat in einem nahen Zusammenhang. Zunächst konnten die Bedingungen festgelegt werden, unter denen dieses Acetat im Faserverband orientiert entsteht, so daß dieses wichtige Derivat in einem kristallographisch besser definierbaren Zustand zugänglich geworden ist und dem Röntgen-Diagramm nach als eine Form faseriger Acetyl-cellulose erscheint (Acetyl-cellulose II). Das scharfe, schleierfreie Faserdiagramm entsprach in allen Intensitäten der Lage nach den ebenfalls scharfen und ohne Schleierung hervortretenden Intensitäten des Debye-Scherrer-Diagramms des kristallin erhaltenen Biosan-acetates, so daß an der Identität dieses mit dem im Faserverband orientiert erhaltenen Kohlenhydrat kaum gezweifelt werden sollte. Die Beziehung des Biosan-acetates zu dem oben untersuchten Faser-acetat (Acetyl-cellulose I) ist durch die Temperatur in dem Sinne charakterisiert, daß

von uns ermittelten Werten für Biosan-acetat (554—587) führt, dürfte auf das verwendete Eisessig-Präparat zurückzuführen sein. Wir können daher in diesen Ergebnissen Freudenberg und seiner Mitarbeiter nur eine Bestätigung unserer eigenen Versuche erblicken, nach denen das von Hess und Friese beschriebene Acetolysenprodukt in Eisessig eine Depression liefert, die einem Biosan-acetat entspricht.

Die Erklärung, die Freudenberg dieser korrigierten Depression zu geben versucht, halten wir nicht für stichhaltig. Er nimmt an, daß die Präparate einen Gehalt von 0.5—1 % Wasser oder Methanol besitzen. Einen derartig hohen Gehalt an fremdem Lösungsmittel halten wir nach unseren Erfahrungen für ausgeschlossen, er dürfte uns bei unseren Leitfähigkeitsbestimmungen nicht entgangen sein. Die dann noch verbleibende Depression führt Freudenberg auf Krystallisationsverzögerung zurück. Wäre das der Fall, so sollte derselbe Effekt bei Acetyl-cellulose und den anderen Acetaten mindestens in gleichem Maße hervortreten. Das ist aber bei Verwendung reinsten Eisessigs durchaus nicht der Fall. Die Vermutung Freudenbergs läßt sich aber auch direkt prüfen, wenn man durch Wärmeschutz den Wärmeabfluß während des Einstellens der Schmelztemperatur verhindert, ähnlich wie es Pummerer bei seinen Versuchen an Kautschuk-Lösungen unlängst durchgeführt hat. Wir haben derartige Versuche in Angriff genommen.

<sup>34</sup>) Nach den auffallenden Gitteränderungen von Cellulose-Derivaten bei Berührung mit organischen Flüssigkeiten ist Solvation hier grundsätzlich zu erwarten (vergl. Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 161 [1929]; C. Trogus u. K. Hess, VI. Mitteil. [1930] im Druck). Würde aber Solvation bei den Gefrierpunkts-Bestimmungen der Eisessig-Lösungen von Einfluß sein, so sollte sich dieser mit zunehmender Konzentration in einer Abnahme des scheinbaren Mol.-Gewichtes äußern.

<sup>35</sup>) K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 161 [1929]; (B) V. Mitteil. [1930] im Druck.

aus Cellulosefaser oberhalb einer Temperatur, die zwischen 70 und 80° liegt, Biosan-acetat, unterhalb dieser Temperatur Acetyl-cellulose I entsteht. Im gleichen Sinne scheidet sich aus Lösungen oberhalb einer bestimmten Temperatur Biosan-acetat, unterhalb dieser Temperatur ein Acetat ab, dessen Röntgen-Diagramm alle charakteristischen Eigenschaften des der Acetyl-cellulose I besitzt. Diese Temperatur-Grenze hängt vom Lösungsmittel ab. Für Pyridin liegt sie bei ca. 80°, für Chloroform-Methanol (1:1) erniedrigt sie sich auf ca. 30°, aus Eisessig scheidet sich bei Temperaturen zwischen 20 und 100° nur das Acetat II ab. Diese Versuche sind streng reversibel in dem Sinne, daß man, von jeder Form ausgehend, jede andere Form erhalten kann.

Aus dem Vergleich der Röntgen-Diagramme der Verseifungsprodukte der bei entsprechender Temperatur hergestellten oder abgeschiedenen Cellulose-acetate muß gefolgert werden, daß Biosan-acetat der sog. Hydrat-cellulose entspricht. Acetyl-cellulose I erscheint in diesem Sinne nicht als eine einheitliche Verbindung. Nach der Verseifung treten zwar im Röntgen-Diagramm der regenerierten Cellulose die Intensitäten der natürlichen Cellulose auf, daneben aber, wenn auch wesentlich schwächer, so doch noch erkennbar die für Hydrat-cellulose charakteristischen Interferenzen. Die Interferenzen der Hydrat-cellulose treten umsomehr gegenüber denen der natürlichen Cellulose zurück, je tiefer die Darstellungs-Temperatur der Acetyl-cellulose war. In diesem Sinne ist der Vorgang reversibel, indem, von Hydrat-cellulose (Faserform) ausgehend, die nicht mehr die geringsten Andeutungen der Interferenzen der natürlichen Cellulose im Diagramm aufweist, nach der Acetylierung bei 0° und der vorsichtigen Desacetylierung eine Cellulose regeneriert wird, die gegenüber der verwendeten Hydrat-cellulose im Röntgen-Diagramm neben schwächeren Intensitäten der Hydrat-cellulose alle charakteristischen Merkmale der natürlichen Cellulose aufweist<sup>35a)</sup>. Danach erscheint die Acetyl-cellulose I nicht als ein einheitliches Individuum, sondern als das Gemisch zweier in einem Gleichgewicht zueinander stehender Acetate, von denen das eine das Acetat der Hydrat-cellulose, das andere das Acetat eines Kohlenhydrates ist, das der natürlichen Cellulose nahestehen scheint. Das Gleichgewicht der Acetate erscheint bei 0° zugunsten der natürlichen Form verschoben. Nach diesen Beobachtungen nehmen wir an, daß Acetyl-cellulose in organischen Flüssigkeiten sich zu dem Gleichgewicht zweier Substanzen auflöst, für das neben der Temperatur auch die Natur des Lösungsmittels maßgebend ist.

Diese Beobachtungen sind bei Untersuchungen über den Lösungszustand von Acetyl-cellulose in organischen Flüssigkeiten, insbesondere für kryoskopische und ebullioskopische Bestimmungen, zu berücksichtigen.

<sup>35a)</sup> Diese Beobachtungen gelten vorläufig nur für die Verhältnisse im Faser-verband. Bei den bei tiefer Temperatur aus Lösungen abgeschiedenen Acetaten kommt noch eine Komplikation hinzu, die darin besteht, daß die Teilchengröße der Abscheidungsprodukte mit sinkender Temperatur abnimmt, wodurch bei vergleichbaren Belichtungszeiten schwächere Intensitäten übersehen werden können. Diese Abscheidungsprodukte zeigen zwar ein dem Faser-acetat I entsprechendes Debye-Scherrer-Diagramm, das Verseifungsprodukt derartiger Präparate zeigt aber bei den bisher erprobten Verseifungs-Bedingungen ein dem Diagramm der Hydrat-cellulose sehr ähnliches Diagramm. Dieses Diagramm ist indessen sehr unscharf, so daß man wohl die Merkmale der natürlichen Cellulose übersehen könnte.

Mit den vorangehenden Feststellungen sind aber die Vorgänge bei der Lösung von Acetyl-cellulose in organischen Flüssigkeiten noch nicht erschöpft. Hinzukommen die Umstände, die durch die morphologischen Verhältnisse der natürlichen Faser gegeben sind. Die morphologischen Verhältnisse haben nicht nur auf die Eigenschaften der Faser-Derivate im begrenzt gequollenen Zustand in bezug auf Elastizität und Plastizität einen sehr großen Einfluß, sondern sie bestimmen den Übergang von begrenzter Quellung zur Lösung<sup>36)</sup> und darüber hinaus die Eigenschaften der Lösung in bezug auf Homogenität, Viscosität und das Verhalten gegenüber dem Poiseuilleschen Strömungsgesetz. Erst durch eine vollständige Entfernung der Zellwand-Elemente, die den organisierten Bau der Cellulosefaser bedingen, können Präparate erwartet werden, die den Charakter von chemisch reinen Substanzen haben, an denen allein die diesen Substanzen zukommenden Eigenschaften ermittelt werden können. Die heute noch vielfach verbreitete, irrtümliche Auffassung, daß die Eigenschaften natürlicher Cellulosefasern, die, wie sich herausgestellt hat, Gebilde von außerordentlich komplizierter Architektur sind<sup>37)</sup>, mit denen für eine chemisch reine Cellulose identifiziert werden können oder mit ihnen auch nur annäherungsweise übereinstimmen ist eine Ursache für die Widersprüche in der Deutung zahlreicher neuer Versuchs-Ergebnisse auf diesem Gebiete.

So hängt möglicherweise auch das unterschiedliche Verhalten von Biosan-acetat und Cellulose-acetat bezüglich des beobachteten Effektes auf den Gefrierpunkt von Eisessig-Lösungen niedrigster Konzentration bei Gegenwart von Spuren Wasser mit der Anwesenheit von noch membranisierten Strukturelementen in den Acetyl-cellulose-Präparaten zusammen. Wir setzen die Untersuchung fort<sup>39)</sup>.

Zum Schluß weisen wir darauf hin, daß die mitgeteilten Beobachtungen wahrscheinlich auch bei kryoskopischen Bestimmungen von anderen organisierten Substanzen bzw. deren Derivaten berücksichtigt werden müssen. Im besonderen sollten auch Gefrierpunkts-Bestimmungen derartiger Substanzen in anderen Lösungsmitteln<sup>38)</sup>, die hygroskopisch sind oder die sich mit Wasser mischen (Phenole, Alkohole, Amine, Nitrile), nicht ohne gleichzeitige Kontrolle durch Leitfähigkeits-Messung vorgenommen werden. Wenn auch die Untersuchung nicht immer, wie im vorliegenden Fall des Biosan-acetats, bei niedrigen Konzentrationen durchgeführt werden muß, so kann doch auch bei höheren Konzentrationen der Betrag der Depression, der auf den von uns beobachteten Effekt zurückzuführen ist, jede Folgerung für das wahre Mol.-Gew. der gelösten Substanz illusorisch machen. Auf jeden Fall sollte man nach den vorliegenden Erfahrungen Messungen an

<sup>36)</sup> K. Hess, C. Trogus u. K. Uhl, Ztschr. physikal. Chem. (A) **145**, 401 [1930].

<sup>37)</sup> vergl. K. Hess, Vortrag Hauptversammlung d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker und -Ingenieure 1929, Papierfabrikant **28** [1930] im Druck. K. Hess u. N. Ljubitsch, (Abhandlung im Druck); vergl. auch C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) **1930**. VI. Mitteil. über röntgenographische Beobachtungen an Cellulose-Derivaten (im Druck), sowie frühere Mitteilungen.

<sup>38)</sup> Man vergl. dazu M. Bergmann u. E. Knehe, A. **452**, 149 [1927], **458**, 98 [1927]; H. Pringsheim, W. Knoll u. E. Kasten, B. **58**, 2140 [1925].

<sup>39)</sup> Im Zusammenhang damit wird das System Eisessig-Biosan-acetat auf Verbindungs-Bildung bzw. Mischkristall-Bildung geprüft (vergl. dazu R. Pummerer, B. **62**, 2634 [1929]).

niederkonzentrierten Lösungen ausführen. Auf S. 532/534 teilen wir noch Gefrierpunkts-Bestimmungen von sehr verdünnten Lösungen bekannter Substanzen mit, aus denen hervorgeht, daß man bei diesen Konzentrationen unter den von uns angegebenen Bedingungen exakte Resultate erhält.

## Belege

Im folgenden sind für den daran interessierten Leser für einige Beispiele die Versuchsdaten näher angegeben.

Cellit: 1) 5.00 mg Sbst., gelöst zu 0.02 %. 2) Zugabe von 20.00 mg Sbst., Gesamtkonzentration 0.102%, 60 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°.

Eisessig I		Lösung					
		1)		2)		2) nach 20 Stdn.	
U. K. <sup>39a)</sup>	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
1.60	1.943	1.50	1.908	1.60	1.910	1.60	1.909
1.60	1.943	1.60	1.907	1.60	1.909	1.60	1.908
1.60	1.943	1.60	1.909	1.60	1.908	1.60	1.907
1.65	1.942	1.60	1.909	1.60	1.909	1.60	1.909
1.65	1.941	1.60	1.909	1.60	1.908	1.55	1.907
1.60	1.943	1.60	1.909	1.60	1.909	1.60	1.909
	1.943		1.909		1.909		1.909
			$\Delta = 0.034$		$\Delta = 0.034$		$\Delta = 0.034$

Cellit: 1) 4.9 mg Sbst., gelöst zu 0.0196 %. 2) Zugabe von 20.30 mg Sbst., Gesamtkonzentration 0.100 %, 62 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°.

Eisessig III		Lösung					
		1)		2)		2) nach 18 Stdn.	
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
2.65	3.086	2.70	3.073	2.70	3.069	2.65	3.070
2.65	3.087	2.70	3.074	2.60	3.071	2.65	3.070
2.70	3.086	2.70	3.073	2.60	3.070	2.55	3.072
2.65	3.087	2.65	3.073	2.70	3.070	2.65	3.071
2.70	3.087	2.70	3.075	2.65	3.072	2.65	3.072
2.70	3.086	2.70	3.074	2.70	3.071	2.55	3.071
				2.70	3.070		
	3.087		3.074		3.070		3.071
			$\Delta = 0.013$		$\Delta = 0.016$		$\Delta = 0.016$

Hexacetyl-biosan: 1) 3.40 mg Sbst., gelöst zu 0.014 %. 2) Zugabe von 48.10 mg Sbst., Gesamtkonzentration 0.194 %. 3) Zugabe von 50.80 mg Sbst., Gesamtkonzentration 0.386 %. Etwa 60 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°.

Eisessig III		Lösung					
		1)		2)		3)	
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
2.40	2.945	2.40	2.943	2.40	2.933	2.40	2.918
2.40	2.944	2.45	2.943	2.30	2.931	2.30	2.918
2.35	2.944	2.40	2.944	2.40	2.932	2.40	2.919
2.40	2.943	2.40	2.944	2.40	2.931	2.40	2.919
2.45	2.944	2.45	2.944	2.30	2.931	2.40	2.918
2.40	2.943	2.40	2.944	2.40	2.931	2.45	2.918
	2.944		2.944		2.931		2.918
			$\Delta = 0.000$		$\Delta = 0.013$		$\Delta = 0.026$
					(583)		(579)

<sup>39a)</sup> U. K. bedeutet die Unterkühlungs-Temperatur, so daß sich die Unterkühlung aus der Differenz Schmp. — U. K. ergibt.

Hexacetyl-biosan: 1) 77.10 mg Sbst., gelöst zu 0.286 %. 2) Zugabe von 76.10 mg Sbst., Gesamtkonzentration 0.569 %. 3) Zugabe von 103.30 mg Sbst., Gesamtkonzentration 0.953 %. Etwa 60 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°.

Eisessig III		Lösung					
		1)	2)		3)		
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
1.60	2.229	1.60	2.211	1.60	2.190	1.60	2.191
1.65	2.229	1.60	2.212	1.60	2.192	1.60	2.192
1.60	2.231	1.65	2.211	1.65	2.192	1.65	2.190
1.60	2.231	1.50	2.212	1.60	2.190	1.65	2.190
1.65	2.231	1.60	2.212	1.60	2.190	1.60	2.190
1.60	2.231	1.60	2.212	1.60	2.191	1.60	2.190
	2.231		2.212		2.191		2.190
		$\Delta = 0.019$		$\Delta = 0.040$		$\Delta = 0.041$	
		(587)		(555)		(906)	

Hexacetyl-biosan: 1) 76.10 mg Sbst., gelöst zu 0.291 %. 2) Zugabe von 51.00 mg Sbst., Gesamtkonzentration 0.474 %. Etwa 60 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°.

Eisessig III		Lösung			
		1)	2)		
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
2.50	2.958	2.40	2.938	2.50	2.923
2.40	2.957	2.40	2.937	2.40	2.925
2.50	2.957	2.45	2.937	2.45	2.924
2.40	2.958	2.40	2.938	2.45	2.925
2.40	2.958	2.40	2.938	2.40	2.925
2.45	2.958	2.40	2.938	2.40	2.925
	2.958		2.938		2.925
		$\Delta = 0.020$		$\Delta = 0.033$	
		(567)		(574)	

Da es im Vergleich zu den vorangehenden kryoskopischen Bestimmungen von Interesse ist, auch andere Substanzen in verdünnten Eisessig-Lösungen zu prüfen, geben wir im folgenden die Ergebnisse wieder, die wir für Dibenzoyl-cystin und *d,l*-Acetyl-mandelsäure in Eisessig erhalten haben.

Dibenzoyl-cystin: 1) 77.20 mg Sbst., gelöst zu 0.267 %. 2) Nach 47 Stdn. Etwa 60 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°. Ber. Mol.-Gew. 448.

Eisessig III		Lösung			
		1)	2) nach 47 Stdn.		
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
3.20	3.439	3.20	3.416	3.20	3.416
3.15	3.439	3.15	3.417	3.20	3.417
3.20	3.440	3.10	3.417	3.10	3.417
3.20	3.440	3.10	3.416	3.15	3.417
3.20	3.438	3.15	3.417	3.10	3.418
3.20	3.439	3.10	3.417	3.10	3.417
3.10	3.440				
	3.440		3.417		3.417
		$\Delta = 0.023$		$\Delta = 0.023$	
		(453)		(453)	

Dibenzoyl-cystin: 1) 128.90 mg Sbst., gelöst zu 0.483 %. 2) Nach 49 Stdn. Etwa 60 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°.

Eisessig III		Lösung			
		1)		2) nach 49 Stdn.	
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
3.20	3.443	3.10	3.400	3.10	3.404
3.20	3.442	3.10	3.401	3.10	3.403
3.15	3.443	3.15	3.402	3.00	3.404
3.00	3.443	3.10	3.401	3.10	3.403
3.10	3.443	3.10	3.400	3.10	3.403
3.10	3.443	3.10	3.401	3.10	3.403
	3.443		3.401		3.403
			$\Delta = 0.042$		$\Delta = 0.040$
			(448)		(471)

d,l-Acetyl-mandelsäure: 1) 76.1 mg Sbst., gelöst zu 0.290 %. 2) Nach 95 Stdn. etwa 60 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°. Ber. Mol.-Gew. 194.

Eisessig III		Lösung			
		1)		2) nach 95 Stdn.	
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
3.20	3.458	3.20	3.398	3.20	3.397
3.20	3.458	3.10	3.398	3.20	3.399
3.20	3.458	3.10	3.399	3.10	3.398
3.10	3.459	3.10	3.397	3.20	3.398
3.20	3.459	3.10	3.398	3.20	3.398
3.10	3.460	3.10	3.398	3.20	3.398
	3.459		3.398		3.398
			$\Delta = 0.061$		$\Delta = 0.061$
			(190)		(190)

Im folgenden geben wir noch Gefrierpunkts-Bestimmungen von verdünnten Lösungen von d,l-Acetyl-mandelsäure in Dioxan an.

Zur Reinigung des Dioxans empfiehlt es sich, zuerst die niedrigsiedenden Bestandteile abzudestillieren, und dann mit Natrium die noch verbliebenen Anteile an Äthylacetal zu zerstören. Das nach der Destillation erhaltene Produkt wurde mit Hahnschem Fraktionieraufsatz fraktioniert, bis hintereinander anfallende Fraktionen völlige Übereinstimmung in Siedepunkt und Brechungsindices zeigten. Da in der Literatur verschiedene Werte für diese Konstanten angegeben werden, seien die von uns ermittelten angeführt: Sdp. 101.0° (752 mm); Gefrierpunkt 11.28°;  $n_D^{20} = 1.42228$ ;  $n_D^{20} = 1.42013$ ;  $n_D^{20} = 1.42724^{40)}$ ;  $d_4^{20} = 1.0335$ .

Die molare Gefrierpunktskonstante dieses reinen Dioxans, mit Benzil bestimmt, ergab die Werte 46.92, 46.05, 47.14, 46.83. Mit Acenaphthen bestimmt, erhielten wir 47.1, 46.21, so daß für diese Konstante des Dioxans der Mittelwert  $K = 46.6$  angenommen werden muß.

<sup>40)</sup> Die hier mitgeteilten Brechungsindices stimmen mit den von L. Anschütz und W. Broeker, B. 59, 2847 [1926], angegebenen Werten nicht ganz überein. Wie eine mit diesen Autoren gemeinsam durchgeführte Nachprüfung ergeben hat, sind die von ihnen veröffentlichten Indices mit einem Refraktometer bestimmt worden, das bei der Untersuchung hochschmelzender Verbindungen etwas gelitten hatte, und daher nicht völlig einwandfreie Werte lieferte. Hr. Kollege Anschütz bittet mich, dies hier bekannt zu geben.



*d, l*-Acetyl-mandelsäure: 1) 89.80 mg Sbst., gelöst zu 0.199 %. 2) nach 70 Stdn. Etwa 70 Hube/Min., Raum-Temperatur 19°. Ber. Mol.-Gew. 194.

Dioxan		Lösung			
		1)	2) nach 70 Stdn.		
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
3.40	3.670	3.40	3.620	3.40	3.619
3.45	3.668	3.35	3.620	3.35	3.620
3.40	3.668	3.40	3.621	3.40	3.619
3.41	3.670	3.45	3.622	3.35	3.620
3.45	3.669	3.40	3.622	3.40	3.620
3.40	3.669	3.40	3.621	3.35	3.620
	3.669		3.621		3.620
			$\Delta = 0.048$		$\Delta = 0.049$
			(195)		(191)

*d, l*-Acetyl-mandelsäure: 579.20 mg Sbst., gelöst zu 1.85 %. Etwa 70 Hube/Min.

Dioxan		Lösung	
U. K.	Schmp.	U. K.	Schmp.
3.40	3.585	2.90	3.155
3.40	3.584	2.90	3.154
3.40	3.586	2.80	3.155
3.40	3.585	2.80	3.154
3.40	3.585	2.80	3.155
3.40	3.585	2.80	3.155
	3.585		3.155
			$\Delta = 0.430$
			(202)

Anmerkung bei der Korrektur: Gegenüber der nachfolgenden Mitteilung von K. Freudenberg sei bemerkt, daß die Gefrierpunkts-Bestimmungen Freudenbergs, auf die in der vorliegenden Arbeit Anmerkung 33, S. 527 Bezug genommen wird, ebenso an den früher beschriebenen Präparaten des Hexacetyl-biosans wie unsere voranstehend mitgeteilten Bestimmungen ausgeführt worden sind. Mit der Prüfung der befriedigend krystallisierenden Präparate, auf die Hr. Freudenberg in seiner Erwiderung Bezug nimmt, sind wir noch beschäftigt. Gegenüber den Ausführungen Freudenbergs über eine Aufteilung dieser Präparate durch Aceton teile ich mit, daß diese Präparate in Aceton bei 18° eine Löslichkeit von nur 0.2% haben. Die Löslichkeit hat einen erheblichen positiven Temperatur-Koeffizienten. Sowohl die bei einer bestimmten Temperatur von Aceton aufgenommenen Anteile als auch der Bodenkörper sind gleich gut krystallisierbar und zeigen gleiche Drehwerte. Eine Trennung in chemisch verschiedene Anteile ist nach unseren Beobachtungen nicht möglich.