

Das Di-methylamid (aus 0.5 g Ester wurden 0.13 g in reiner Form gewonnen) schmolz bei 173—174° und ergab im Misch-Schmelzpunkt mit synthetisch hergestelltem Di-methylamid der *l*-(Arabo-)Trimethoxy-glutarsäure^{6),7)} keine Depression.

4.559 mg Sbst.: 8.085 mg CO₂, 3.350 mg H₂O, 4.468 mg Sbst.: 7.930 mg CO₂, 3.260 mg H₂O. — 3.180 mg Sbst.: 8.995 mg AgJ.

C₁₀H₂₀O₅N₂ (248.2). Ber. C 48.35, H 8.12, OCH₃ 37.48.
Gef. „ 48.37, 48.40, „ 8.23, 8.16, „ 37.37.

[\alpha]_D¹⁸ = (+0.62° × 5) : (0.052175 × 1) = +59.4° (Wasser).

429. Kurt Hess und Max Ullmann: Über das Molekulargewicht der krystallisierten Acetyl-cellulose II¹⁾ (Osmometrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen polymerer Kohlenhydrate, VI. Mitteil.²⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingelaufen am 19. November 1934.)

I. Einleitung.

In der IV. Mitteilung³⁾ war mit Hilfe zuverlässiger osmometrischer Messungen⁴⁾ der exakte Nachweis erbracht worden, daß die krystallisierte Acetyl-cellulose II in Form des als Grenzdextrin-acetat 2 bezeichneten Präparates in Eisessig in einem Konzentrations-Gebiet zwischen etwa 0.25 und 0.19% osmotische Drucke aufweist, die einer Molekülgröße von (C₆)₁₈ entsprechen. Zwischen 0.16 und 0.08% nähern sich die Molekulargewichts-Werten für (C₆)₈ und zwischen 0.07 und 0.01% entspricht der osmotische Druck der Lösungen einem Molekulargewicht von (C₆)₂. In allen Fällen ist der zeitliche Verlauf des Übergangs eines Lösungs-Zustandes in den anderen kinetisch verfolgbar und durch S-Kurven charakterisiert.

In einem Konzentrationsgebiet von etwa 0.3% ist in Eisessig ein osmotischer Druck nicht mehr feststellbar. In diesem Gebiet liegt ein Zustand vor, der wahrscheinlich kolloider Natur ist und für den ein eigenartiger Schüttelleffekt⁵⁾ (Thixotropie-Effekt) beobachtet wurde.

Der Lösungs-Zustand der krystallisierten Acetyl-cellulose in Eisessig ist also erheblich komplizierter als auf Grund mehrfach geäußerter Ansichten erwartet werden konnte: In einem noch verhältnismäßig niedrigen Konzentrations-Bereich sind Molekulargewichte überhaupt nicht bestimmbar⁶⁾.

¹⁾ 53. Mitteil. über Cellulose, 52. Mitteil.: vergl. Ztschr. Elektrochem. **40**, 193 [1934].

²⁾ V. Mitteil. vergl. M. Ullmann u. K. Hess, B. **67**, 818 [1934].

³⁾ K. Hess u. M. Ullmann, A. **504**, 81 [1933].

⁴⁾ Methode und Versuchs-Anordnung vergl. M. Ullmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931], **164**, 318 [1933].

⁵⁾ M. Ullmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **166**, 147 [1933].

⁶⁾ Die verwendete Methode ist so empfindlich, daß Molekulargewichte bzw. Teilchen-Größen von 20000—40000 noch gut zu messen sind, vorausgesetzt, daß derartige Teilchen, noch einen Einfluß auf die Dampf-Spannung des Lösungsmittels ausüben. Die Teilchen-Größe oberhalb von 0.3% wäre also dann noch wesentlich größer. Da gerade das Verhalten einer Substanz in den verdünnten Lösungen für Konstitutions-Fragen entscheidend ist, besteht in der Möglichkeit, Molekulargewichts-Bestimmungen auch bis zu den verdünntesten Lösungen exakt durchzuführen, ein besonderer Vorteil der Methode.

sowie Tabelle 3) und mit dem bereits früher bestimmten Verhalten des Grenzdextrin-acetates 2 (◎) verglichen.

Tabelle 2: Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von Grenzdextrin-acetat 1 in Eisessig.

g in 100 ccm	Osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.	
0.50	39.5	2314 ± 15	$(C_6)_8 = 2304$
0.40	31.8	2315 ± 15	
0.31	49.5	1154 ± 8	
0.28	44.0	1150 ± 10	$(C_6)_4 = 1152$
0.22	35.7	1152 ± 10	
0.21	66.0	577 ± 3	
0.14	45.5	565 ± 3	
0.104	33.0	577 ± 6	$(C_6)_2 = 576$
0.101	32.0	577 ± 6	

Das Grenzdextrin-acetat 1 zeigt zunächst, ähnlich wie Grenzdextrin-acetat 2, einen von der Konzentration abhängigen, stufenweisen Zerfall in Moleküle von der Größe gerader Vielfacher von $(C_6)_2$ bzw. in $(C_6)_2$. Die Konzentrationen aber, bei denen die beobachteten Zustands-Änderungen eintreten, sind beim Grenzdextrin-acetat 1 gegenüber denen des Grenzdextrin-acetates 2 in der Richtung höherer Konzentrationen verschoben¹¹⁾.

Als besonders bemerkenswert ist hervorzuheben, daß beim Grenzdextrin-acetat 1 der der Molekülgröße eines Biosan-acetates entsprechende Lösungszustand bereits bei einer Konzentration von 0.2% (~ 0.0035-molare Lösung) beobachtet wird, gegenüber einer entsprechenden Konzentration von 0.07% bei Grenzdextrin-acetat 2.

Der für die 0.2-proz. Lösung des Dextrin-acetates 1 bestimmte osmotische Druck beträgt 66.0 ± 0.1 mm Hg, so daß die Realität der in Frage stehenden Molekülgröße eines Biosan-acetates für diesen Lösungszustand eindeutig bewiesen ist¹²⁾.

Der Übergang eines Lösungszustandes in den nächst niedermolekularen erfolgt auch bei Grenzdextrin-acetat 1 mit meß-

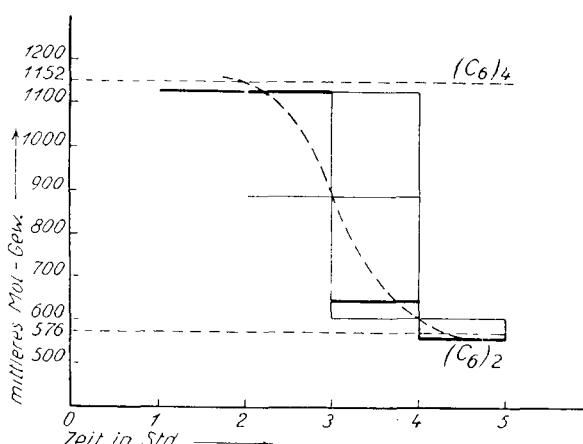


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der Umwandlung $(C_6)_4 \rightarrow (C_6)_2$.

¹¹⁾ Es ist unzweifelhaft, daß auch das Grenzdextrin-acetat 1 bei genügend hoher Konzentration zunächst zu den $(C_6)_{16}$ -Molekülen zerfällt. Dementsprechende Versuche sind aus Zeitmangel zurückgestellt.

¹²⁾ Dasselbe galt übrigens auch schon für das Grenzdextrin-acetat 2, für das im Zustande weitgehendster Dispergierung bei einer Konzentration von 0.07% ein osmotischer Druck von 22.5 ± 0.1 mm bestimmt worden war.

Tabelle 3: Grenzextrin-acetat i. Abhängigkeit des osmotischen Druckes P bzw. des Mol.-Gew. von der Konzentration: 0.5—0.1%, 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steig- höhe in mm	Destillat- Geschwindig- keit in mm/Stdn.	Durchschnitt osmot. Druck in mm Hg	
—	10	—	—	—	
28.7	5	+ 1.22	+ 0.244	+ 39.5	a) c = 0.5000 %, intrapol. osmot. Druck P = 39.5 mm Hg = 0.05197 Atm.; Mol.-Gew. = 2314.2 ± 15
76.9	3	— 2.50	— 0.833	+ 39.5	
37.3	15	+ 0.85	+ 0.057	+ 39.5	
15.8	4	+ 2.14	+ 0.535	+ 39.5	
—	4*)	—	—	—	b) c = 0.4026 %, intrapo- l. osmot. Druck P = 31.8 mm Hg = 0.04184 Atm.; Mol.-Gew. = 2314.5 ± 15
13.3	4	+ 1.74	+ 0.435	+ 31.8	
67.7	2	— 1.66	— 0.830	+ 31.8	
41.5	10	— 2.24	— 0.224	+ 31.8	
55.0	3	— 1.62	— 0.540	+ 31.8	
—	1	—	—	—	c) c = 0.3125 %, intrapo- l. osmot. Druck P = 49.5 mm Hg = 0.06514 Atm.; Mol.-Gew. = 1154 ± 8
61.5	2	— 1.10	— 0.550	+ 36.5	
54.6	10	— 1.12	— 0.112	+ 49.5	
14.5	2	+ 1.56	+ 0.780	+ 49.5	
11.0	3	+ 2.56	+ 0.853	+ 49.5	
60.7	5	— 1.24	— 0.248	+ 49.5	
—	2**))	—	—	—	d) c = 0.2768 %, intrapo- l. osmot. Druck P = 44.0 mm Hg = 0.057895 Atm.; Mol.- Gew. = 1150 ± 10
71.5	3	— 1.88	— 0.627	+ 44.0	
57.6	6	— 1.86	— 0.310	+ 44.0	
29.8	5	+ 1.62	+ 0.324	+ 44.0	
44.3	10	± 0.00	± 0.000	+ 44.0	
—	1	—	—	—	e) c = 0.2249 %, intrapo- l. osmot. Druck P = 35.7 mm Hg = 0.04697 Atm.; Mol.- Gew. = 1152 ± 10
75.6	2	— 1.82	— 0.910	+ 35.7	
62.0	3	— 1.80	— 0.600	+ 35.7	
25.4	10	+ 2.24	+ 0.224	+ 35.7	
49.0	4	— 1.28	— 0.320	+ 35.7	
—	3	—	—	—	f) c = 0.2083 %, intrapo- l. osmot. Druck P = 66.0 mm Hg = 0.08684 Atm.; Mol.-Gew. = 577.1 ± 3
40.7	4	+ 2.20	+ 0.550	+ 66.0	
66.2	10	± 0.00	± 0.000	+ 66.0	
91.4	5	— 2.75	— 0.550	+ 66.0	
—	1	—	—	—	g) c = 0.1405 %, intrapo- l. osmot. Druck P = 45.5 mm Hg = 0.05987 Atm.; Mol.- Gew. = 564.5 ± 3
60.0	5	— 1.62	— 0.324	+ 45.5	
79.8	2	— 1.54	— 0.770	+ 45.5	
18.4	2	+ 1.22	+ 0.610	+ 45.5	
54.7	10	— 2.06	— 0.206	+ 45.5	
—	1	—	—	—	h) c = 0.104 %, intrapo- l. osmot. Druck P = 33.0 mm Hg = 0.04342 Atm.; Mol.- Gew. = 577.1 ± 6
63.0	4	— 2.62	— 0.655	+ 33.0	
12.1	4	+ 1.84	+ 0.460	+ 33.0	
70.6	3	— 2.46	— 0.820	+ 33.0	
38.5	10	— 1.22	— 0.122	+ 33.0	
—	1	—	—	—	i) c = 0.101 %, intrapo- l. osmot. Druck P = 32.0 mm Hg = 0.04211 Atm.; Mol.- Gew. = 577.0 ± 6
100.3	2	— 3.40	— 1.700	+ 32.0	
69.2	4	— 3.70	— 0.925	+ 32.0	
42.5	4	— 1.04	— 0.260	+ 32.0	
14.7	4	+ 1.74	+ 0.435	+ 32.0	

*) Vor Beginn der Messung 1 Stde. auf 50° erwärmt, um Verzögerungen bei Einstellung des Lösungs-Gleichgewichtes aufzuheben.

**) 1-stdg. Erwärmen der Lösung auf 50° ruft keine Änderung des osmotischen Druckes hervor.

barer Geschwindigkeit und entspricht wiederum S-förmigen Kurven (vergl. Fig. 3, sowie Tabelle 4). Die Geschwindigkeit dieses Vorganges ist dabei größer als im Falle des Grenzdextrin-acetates 2. Grenzdextrin-acetat 2 unterscheidet sich also von Grenzdextrin-acetat 1 nicht nur durch eine Verschiebung der Zerfalls-Konzentration beim Übergang der komplexen Moleküle in einfachere Moleküle, sondern auch durch eine größere Zerfalls-Geschwindigkeit.

Tabelle 4: Zeitlicher Verlauf des Überganges $(C_6)_4 \rightarrow (C_6)_2$ nach Ausfrieren einer Lösung von 0.14 %, die sich in dimerem Zustand befand: 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Std.	Steig- höhe in mm	Destillat.- Geschwindigk. in mm/Stdn.	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.
—	1	—	—	—	—
65.0	1	—0.96	—0.960	+ 22.7	1132
65.0	1	—0.96	—0.960	+ 22.7	1132
65.0	1	—0.58	—0.580	+ 39.5	650.3
65.0	1	—0.44	—0.440	+ 45.5	564.5

Ein weiterer Unterschied zwischen Grenzdextrin-acetat 1 und Grenzdextrin-acetat 2 gibt sich darin zu erkennen, daß bei 2 die Stufe $(C_6)_4$ nicht beobachtet wird; $(C_6)_8$ geht bei Verdünnungs-Versuchen unmittelbar in $(C_6)_2$ über, bzw. reversibel $(C_6)_2$ in $(C_6)_8$, wie die früher mitgeteilten Ausfrier-Versuche¹³⁾ zeigen. Demgegenüber beobachtet man bei Grenzdextrin-acetat 1 regelmäßig auch die $(C_6)_4$ -Stufe.

Leitfähigkeits-Messungen: Um zu entscheiden, ob die bei Konzentrations-Verminderung beobachtete Änderung der Anzahl der osmotisch wirksamen Bestandteile tatsächlich durch „Depolymerisierung“ und nicht durch Ionen-Dissoziation bedingt ist, wurden mit Hilfe der früher entwickelten Methode¹⁴⁾ parallel zu den osmotischen Bestimmungen, Leitfähigkeits-Messungen ausgeführt.

Wie aus Fig. 4 und 5 (vergl. Tabelle 5 und 6) hervorgeht, ist im Verlaufe der durch die Verdünnung hervorgerufenen Änderungen der Anzahl der osmotisch wirksamen Bestandteile eine Änderung der Leitfähigkeit nicht festzu-

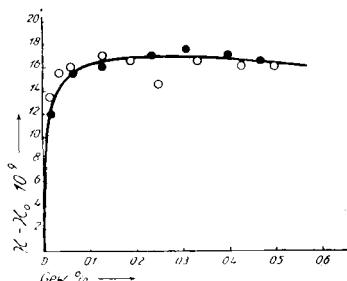


Fig. 4. Leitfähigkeit von Grenzdextrin-acetat 2.

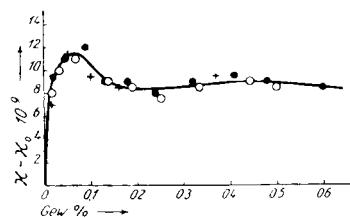


Fig. 5. Leitfähigkeit von Grenzdextrin-acetat 1.

¹³⁾ K. Hess u. M. Ullmann, A. 504, 86 [1933].

¹⁴⁾ W. Philippoff, B. 67, 811 [1934].

stellen. Der Übergang $(C_6)_{16} \rightarrow (C_6)_8 \rightarrow (C_6)_2$ bei Grenzdextrin-acetat 2 bzw. der Übergang $(C_6)_8 \rightarrow (C_6)_4 \rightarrow (C_6)_2$ bei Grenzdextrin-acetat I erfolgt ohne praktische Änderung der Leitfähigkeit, so daß die Vermehrung der osmotisch wirksamen Bestandteile bei diesen Übergängen sicher auf „Depolymerisierung“ zurückzuführen ist.

Tabelle 5: Leitfähigkeit von Dextrin-acetat 2 in Eisessig.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
g in 100 ccm*)	κ	$\kappa - \kappa_0$	g in 100 ccm*)	κ	$\kappa - \kappa_0$
0.5033	3.50×10^{-8}	1.60×10^{-8}	0.4700	3.55×10^{-8}	1.65×10^{-8}
0.4314	3.50	1.60	0.4029	3.60	1.70
0.3356	3.55	1.65	0.3133	3.05	1.75
0.2517	3.35	1.45	0.2350	3.60	1.70
0.1888	3.55	1.65	0.1282	3.50	1.60
0.1373	3.60	1.70	0.0641	3.45	1.55
0.0686	3.50	1.60	0.0170	3.10	1.20
0.0343	3.45	1.55	0.0000	1.90	0.00
0.0171	3.25	1.35	—	—	—
0.0000	1.90	0.00	—	—	—

Tabelle 6: Leitfähigkeit von Dextrin-acetat I in Eisessig.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
g in 100 ccm*)	κ	$\kappa - \kappa_0$	g in 100 ccm*)	κ	$\kappa - \kappa_0$
0.5057	2.50×10^{-8}	0.85×10^{-8}	0.6002	2.55×10^{-8}	0.85×10^{-8}
0.4334	2.55	0.90	0.4800	2.60	0.90
0.3371	2.50	0.85	0.4114	2.65	0.95
0.2528	2.40	0.75	0.3200	2.60	0.90
0.1896	2.50	0.85	0.2400	2.50	0.80
0.1379	2.55	0.90	0.1800	2.60	0.90
0.0689	2.75	1.10	0.1308	2.60	0.90
0.0344	2.65	1.00	0.0900	2.90	1.20
0.0172	2.45	0.80	0.0450	2.80	1.10
0.0000	1.65	0.00	0.0220	2.65	0.95
—	—	—	0.0000	1.70	0.00

3. Messungsreihe		
g in 100 ccm*)	κ	$\kappa - \kappa_0$
0.3702	2.65×10^{-8}	0.95×10^{-8}
0.1620	2.55	0.85
0.1004	2.65	0.95
0.0502	2.85	1.15
0.0251	2.40	0.70
0.0000	1.70	0.00

*) Lösungsmittel.

Eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration ist bei Grenzdextrin-acetat 2 auch bis zu sehr verdünnten Lösungen nicht zu erkennen. Im Gegensatz hierzu nimmt, wie aus Fig. 5 hervorgeht, bei Grenzdextrin-acetat I die Leitfähigkeit unterhalb einer Konzentration von 0.1% deutlich etwas zu¹⁵⁾. Zur Erklärung dieses Effektes liegt auf Grund anderweitiger

¹⁵⁾ Da es sich bei den Leitfähigkeits-Messungen im Rahmen der vorliegenden Untersuchung ausschließlich um einen Vergleich der Substanzen handelt, wird auf eine weitere Deutung der Kurven verzichtet.

Beobachtungen¹⁶⁾ die Annahme nahe, daß in diesem Konzentrations-Bereich Dissoziation eines Komplexes von Lösungsmittel und Substanz in Ionen erfolgt. Trifft diese Erklärung zu, so ist in diesem Gebiet selbstverständlich auch eine Änderung des osmotischen Druckes zu erwarten.

Wie aus Fig. 6 (vergl. Tabelle 7) hervorgeht, gehorcht die Lösung von Grenzdextrin-acetat I zwischen 0.1 und 0.04 % nicht mehr dem van't Hoff'schen Gesetz ($P/c = k$); in diesem Gebiet nimmt der osmotische Druck nicht proportional mit der Konzentration ab, sondern erfährt eine zusätzliche Erhöhung, die bei 0.04 %, bei der die Zahl der osmotisch wirksamen Teile sich verdoppelt hat, einen maximalen Wert erreicht. Unterhalb 0.04 % gilt das van't Hoff'sche Gesetz wieder.

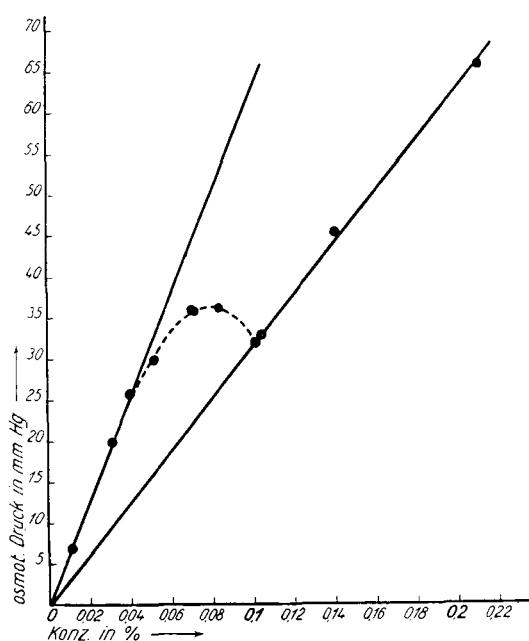


Fig. 6. Änderung des osmotischen Druckes von Grenzdextrin-acetat I mit der Konzentration.

Die Änderung des osmotischen Druckes unterhalb 0.1 % vollzieht sich bei Konzentrations-Verschiebung in grundsätzlich anderer Weise als oberhalb dieser Konzentration. Während oberhalb von 0.1 % die Änderung des osmotischen Druckes mit endlicher Geschwindigkeit diskontinuierlich in scharf ausgeprägten Stufen ohne Änderung der Leitfähigkeit erfolgt, ändert sich der osmotische Druck unterhalb 0.1 % kontinuierlich mit ummeßbar großer Geschwindigkeit bei entsprechender Änderung der Leitfähigkeit.

Das Verhalten des Grenzdextrin-acetates I entspricht weitgehend demjenigen von Cellobiose-acetat¹⁷⁾, das ebenfalls in verdünnten Lösungen unter Änderung der Leitfähigkeit anomale osmotische Drucke zeigt. Auch im Bereich höherer Konzentrationen besteht eine weitgehende Analogie zwischen beiden Substanzen, indem sich Cellobiose-acetat in Eisessig zunächst ebenfalls zu einer polymeren Form (dimere Form) auflöst, die erst im Verlaufe längerer

¹⁶⁾ vergl. z. B. A. Hantzsch u. K. S. Caldwell, Ztschr. physikal. Chem. **58**, 575 [1907]; H. Meerwein u. Mitarbeiter, Schriften d. Königsberg. Gelehr. Gesellsch. **3**, Naturwiss. Kl. Heft 5 [1926]; A. **455**, 227 [1927]; B. **61**, 1840 [1928], **62**, 1000 [1929]; Ber. Ges. zur Förder. Naturwiss. Marburg 1929, Heft 5; A. **484**, 1 [1930]; Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 51 [1932]; B. **66**, 411 [1933]; P. Ekwall, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 195 [1932]; vergl. auch die zahlreichen Erfahrungen von P. Walden, z. B. in P. Walden: Das Leitvermögen der Lösungen [1924].

¹⁷⁾ M. Ullmann u. K. Hess, B. **67**, 818 [1934].

Tabelle 7: Konzentrations-Abhängigkeit des osmotischen Druckes von 0.10—0.01-proz. Lösungen von Grenzdextrin-acetat I in Eisessig.

mm Hg bei 0°	Dauer in Std.	Steig- höhe in mm	Destillat.- Geschwindig- keit in mm/Std.	Durch- schnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	I	—	—	—	a) $c = 0.101\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 32.0$ mm Hg = 0.04211 Atm.; Mol.-Gew. = 577.0 \pm 6
100.3	2	—3.40	—1.700	+ 32.0	b) $c = 0.0832\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 33.8$ mm Hg = 0.04447 Atm.; Mol.-Gew. = 450.0 \pm 5
69.2	4	—3.70	—0.925	+ 32.0	c) $c = 0.0705\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 35.8$ mm Hg = 0.04711 Atm.; Mol.-Gew. = 360.0 \pm 3
42.5	4	—1.04	—0.260	+ 32.0	d) $c = 0.0703\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 36.0$ mm Hg = 0.04737 Atm.; Mol.-Gew. = 357 \pm 3
14.7	4	+ 1.74	+ 0.435	+ 32.0	e) $c = 0.0521\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 29.8$ mm Hg = 0.03921 Atm.; Mol.-Gew. = 319.5 \pm 3
—	I	—	—	—	f) $c = 0.0403\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 25.6$ mm Hg = 0.03368 Atm.; Mol.-Gew. = 287.7 \pm 4
65.9	2	—1.44	—0.720	+ 33.8	g) $c = 0.0306\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 19.7$ mm Hg = 0.02592 Atm.; Mol.-Gew. = 284.3 \pm 5
78.5	2	—2.06	—1.030	+ 33.8	h) $c = 0.0108\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 6.8$ mm Hg = 0.008947 Atm.; Mol.-Gew. = 290.3 \pm 25
17.6	4	+ 1.46	+ 0.365	+ 33.8	
38.5	10	+ 1.02	+ 0.102	+ 33.8	
—	I	—	—	—	
68.6	3	—2.38	—0.793	+ 35.8	
46.5	6	—1.56	—0.260	+ 35.8	
30.0	10	+ 1.42	+ 0.142	+ 35.8	
—	I	—	—	—	
78.6	2	—2.02	—1.010	+ 36.0	
64.3	3	—1.98	—0.660	+ 36.0	
18.7	4	+ 1.64	+ 0.410	+ 36.0	
46.4	10	—2.42	—0.242	+ 36.0	
—	I	—	—	—	
101.0	2	—3.12	—1.560	+ 29.8	
62.2	4	—2.84	—0.710	+ 29.8	
40.3	3	—0.68	—0.227	+ 29.8	
19.8	10	+ 2.22	—0.222	+ 29.8	
—	I	—	—	—	
11.1	3	+ 1.04	+ 0.347	+ 25.6	
60.6	2	—1.66	—0.830	+ 25.6	
65.5	3	—2.84	—0.947	+ 25.6	
25.8	10	± 0.00	± 0.000	+ 25.6	
—	I	—	—	—	
70.7	3	—3.40	—1.133	+ 19.7	
44.7	4	—2.22	—0.555	+ 19.7	
11.4	10	+ 1.84	+ 0.184	+ 19.7	
—	I	—	—	—	
29.5	3	—1.52	—0.503	+ 6.8	
4.4	10	+ 0.54	+ 0.540	+ 6.8	
44.3	4	—3.32	—0.830	+ 6.8	

Zeit in die monomere Form übergeht. Dieser Übergang ist ebenso wenig mit einer Leitfähigkeits-Änderung verbunden wie der Übergang der verschiedenen Lösungs-Zustände im Falle des Dextrin-acetates.

Aus den vorangehenden Feststellungen geht die Notwendigkeit hervor, zur Vermeidung von Fehlschlüssen die Bestimmung des osmotischen Druckes durch Leitfähigkeits-Messungen zu ergänzen.

Es fragt sich nun, in welcher Weise die im Vorangehenden aufgezeigten Unterschiede im Verhalten von Grenzdextrin-acetat I und Grenzdextrin-

acetat 2 zu deuten sind. Bei der vorläufigen Unkenntnis des Mechanismus des Polymerisations-Vorganges ist eine endgültige Deutung noch nicht angängig. Die Annahme liegt aber nahe, daß die Unterschiede namentlich in Bezug auf die Verschiebung der kritischen Konzentrations-Stufen durch jene Bestandteile in den Präparaten bedingt sind, die die kleinen Unterschiede besonders in den Drehwerts-Konstanten hervorrufen, d. h. auf die Gegenwart der oben erwähnten Verunreinigungen, die im Verlaufe der durchgeföhrten Fraktionierungs-Operationen nicht entfernt werden konnten.

Dabei ist durchaus denkbar, daß diese Bestandteile zumal im Falle eines sauren Charakters die Dissoziation des Konplexes unterhalb 0.1% beeinflussen.

3. Untersuchung einer Vorfraktion des Grenzdextrin-acetates 2.

Im Hinblick auf die Bedeutung, die Beimengungen auf den Lösungs-Zustand der untersuchten Substanzen haben, erschien es angebracht, für eine weitere Charakterisierung dieser Einflüsse die Lösungs-Zustände bei einem Dextrin-Präparat festzulegen, das nachweislich noch größere Mengen von Fremdstoff, insbesondere reduzierende Bestandteile, enthält. Es wurde ein Präparat der Fraktionierungsreihe gewählt, die zur Gewinnung des Grenzdextrin-acetates 2 durchgeföhrte worden war. Die Eigenschaften der untersuchten Fraktion (Fraktion 8)¹⁸⁾ sind in Tabelle 1 mitaufgeführt.

Die Ergebnisse der osmometrischen Untersuchung des Präparates sind zusammenfassend in Tabelle 8 wiedergegeben. Es geht zunächst hervor, daß sich die Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Konzentration innerhalb der gleichen Grenzen verschieben, die bei den Grenzdextrin-Präparaten beobachtet worden sind, d. h. zwischen $(C_6)_{16}$ und $(C_6)_2$. Wesentliche Unterschiede bestehen aber wieder einerseits in der Lage der Grenzkonzentrationen, bei denen die Übergänge von einer Molekülgroße in die andere erfolgen, und andererseits in der Geschwindigkeit, mit der sich jeweils die Endzustände einstellen.

Tabelle 8: Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgroße der Vorfraktion des Grenzdextrin-acetates 2 in Eisessig.

g in 100 ccm	Osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.	Ber.
0.50	21.0	4354 \pm 50	$(C_6)_{16} = 4608$
0.37	17.4	3941 \pm 50	
0.299	23.0	2375 \pm 30	$(C_6)_8 = 2304$
0.22	20.5	1999 \pm 30	
0.17	18.0	1764 \pm 25	
0.12	23.2	958 \pm 30	
0.09	27.2	613 \pm 7	$(C_6)_2 = 576$
0.07	21.5	601 \pm 10	
0.03	10.8	598 \pm 15	

In Tabelle 9 sind die bei der Auflösung der Dextrin-Fraktion zu einer 0.5-proz. Lösung erhaltenen Messungs-Daten zusammengestellt. Eine Stunde

¹⁸⁾ Wir wählten willkürlich Fraktion 8 des in Fig. 14 der früheren Mitteilung (K. Dzengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 92 [1931]) wiedergegebenen Fraktionierungs-Planes.

Tabelle 9: Vorfraktion des Grenzdextrin-acetates 2. Zeitliche Änderung einer 0.5002-proz. Lösung; 20°.

mm Hg	Zeit in Stdn.	Meß-Änderung in mm		Osmot. Druck in mm	
		beob.	pro Stde.		
—	—	—	—	—	
78.8	1	—2.60	—2.60	—39.5	End-gleichgewicht
78.0	1	—2.15	—2.15	—20.2	
44.3	1	—1.30	—1.30	—14.5	nach 22 Std.;
40.2	2	—2.10	—1.05	—7.8	
24.5	2.5	—1.50	—0.60	—3.0	extrapol. osmot. Druck =
12.9	13	—2.74	—0.21	+ 3.5	9.4 mm Hg = 0.01237 Atm.
50.5	1.5	—1.37	—0.91	+ 9.4	
61.9	1	—1.15	—1.15	+ 9.4	
25.0	4	—1.36	—0.34	+ 9.4	Mol.-Gew. = 9728.0 ± 250
23.2	5	—1.52	—0.304	+ 9.4	
9.7	12	± 0.00	± 0.00	+ 9.4	

nach Beendigung des sichtbaren Auflösungs-Vorganges zeigt die Lösung eine auffallende Dampfspannungs-Erhöhung, die mit der Zeit abklingt und in eine Dampfspannungs-Erniedrigung übergeht, die nach Beendigung des Vorganges auf einen osmotischen Druck von 9.4 mm Hg hinweist. Die Erscheinung der Dampfspannungs-Erhöhung zu Beginn der Auflösung entspricht dem Verhalten von Grenzdextrin-acetat 2 in Lösungen von Konzentrationen oberhalb 0.3 %¹⁹⁾, für die eine Dampfspannungs-Erhöhung beobachtet wird, wenn sie irgendwie mechanisch bewegt werden (Schütteln). Vom Grenzdextrin-acetat 2 unterscheidet sich aber Vorfraktion 8 dadurch, daß die kurz nach der Auflösung beobachtete Dampfspannungs-Erhöhung nicht wie bei Grenzdextrin-acetat 2 nach Null abklingt, sondern in eine Dampfspannungs-Erhöhung übergeht. Der Vergleich zeigt, daß die beim Grenzdextrin-acetat 2 klar hervortretenden Verhältnisse bei der Fraktion 8 weniger deutlich sind. Es liegt nahe, dies der Gegenwart der in Fraktion 8 nachweislich enthaltenen reduzierenden Bestandteile zuzuschreiben.

Der beobachtete Endwert von 9.4 mm Hg entspricht noch keinem stabilen Endzustand. Nach kurzem vorhergehenden Erwärmen auf 50° der 0.5-proz. Lösung zeigt diese anfangs erneut eine Dampfspannungs-Erhöhung (vergl. Tabelle 10, a). Der Lösungs-Zustand bleibt aber nicht konstant, sondern erreicht ein Gleichgewicht bei 21.0 mm Hg.

Auch die Untersuchung von Lösungen geringerer Konzentration zeigt, daß die Lösungs-Zustände bei der Vorfraktion des Grenzdextrin-acetates 2 viel kompliziertere sind als bei dem nicht mehr weiter fraktionierbaren Grenzdextrin-acetat 2 oder auch als bei Grenzdextrin-acetat 1. Die Konzentrationen wurden wie auch früher durch fortgesetztes Verdünnen einer Ausgangs-Lösung hergestellt. Wie aus Tabelle 10 hervorgeht, dauert es nach jedesmaliger Verdünnung einer Lösung mehrere Stunden bis ein konstanter osmotischer Druck erreicht wird. Nur die Lösungen geringster Konzentration (0.09—0.035 %) zeigen sofort nach Beginn der Messung die diesen Konzentrationen entsprechenden osmotischen Drucke.

¹⁹⁾ M. Ullmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **166**, 147 [1933].

Tabelle 10. Vorfraktion des Grenzextrin-acetates 2.

Abhängigkeit des osmotischen Druckes P (bzw. des Mol.-Gew.) von der Konzentration: 0.5—0.04 %, 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Std.	Steig- höhe in mm	Destillat- Geschwindig- keit in mm/Std.	Durch- schnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	0.5	—	—	—	
43.7	1.5	—1.42	—0.946	— 3.4	a) $c = 0.5002\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 21.0$ mm Hg = 0.02763 Atm.; Mol.-Gew. = 4354.4 \pm 50
42.5	2	—1.52	—0.76	+ 4.8	
41.0	1	—0.67	—0.67	+ 8.0	
40.5	1	—0.58	—0.58	+11.7	
54.2	2	—1.56	—0.78	+15.5	
52.1	2	—1.26	—0.63	+21.0	
53	1	+0.32	+0.32	+21.0	
20.0	12	+0.24	+0.02	+21.0	
75.4	1	—1.10	—1.10	+21.0	
50.6	1	—0.60	—0.60	+21.0	
69.5	1	—0.98	—0.98	+21.0	
—	0.5	—	—	—	
51.6	2	—1.80	—0.90	+ 7.6	b) $c = 0.3751\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 17.4$ mm Hg = 0.02289 Atm.; Mol.-Gew. = 3941.5 \pm 50
50.0	2	—1.44	—0.77	+12.2	
49.7	1.5	—1.06	—0.706	+15.0	
56.9	1.5	—1.20	—0.80	+17.4	
28.0	2	—0.43	—0.215	+17.4	
29.1	12	—2.84	—0.236	+17.4	
—	1	—	—	—	
48.9	1	—0.88	—0.88	+ 4.5	c) $c = 0.2989\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 23.0$ mm Hg = 0.03026 Atm.; Mol.-Gew. = 2375.8 \pm 30
48.5	1	—0.80	—0.80	+ 8.2	
48.0	1	—0.72	—0.72	+11.6	
47.1	1	—0.68	—0.68	+12.5	
47.0	1	—0.64	—0.64	+14.6	
45.5	2	—1.06	—0.53	+18.7	
44.5	3	—1.40	—0.467	+21.0	
24.4	12	—0.48	—0.04	+22.4	
63.7	2	—1.60	—0.80	+23.0	
74.8	2	—2.04	—1.02	+23.0	
27.2	10	—0.82	—0.082	+23.0	
—	1	—	—	—	
42.5	2	—1.44	—0.72	+ 4.0	d) $c = 0.2241\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 20.5$ mm Hg = 0.02697 Atm.; Mol.-Gew. = 1999.0 \pm 30
44.5	1.5	—0.90	—0.60	+12.0	
40.1	2.5	—1.05	—0.42	+17.3	
38.5	1	—0.36	—0.36	+18.8	
38.0	2	—0.68	—0.34	+19.4	
38.0	10	—3.22	—0.322	+20.5	
66.6	2	—1.70	—0.85	+20.5	
—	0.5	—	—	—	
60.2	1	—0.90	—0.90	+11.0	e) $c = 0.1737\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 18.0$ mm Hg = 0.02368 Atm.; Mol.-Gew. = 1764.2 \pm 25
57.1	2	—1.56	—0.78	+14.0	
55.0	1	—0.70	—0.70	+16.8	
53.4	2	—1.34	—0.67	+18.0	
77.5	1	—1.09	—1.09	+18.0	
32.7	2	—0.54	—0.27	+18.0	
22.2	10	—0.74	—0.074	+18.0	

Tabelle 10. Fortsetzung.

min Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steig- höhe in mm	Destillat.- Geschwindig- keit in mm/Stdn.	Durch- schnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	1	—	—	—	f) c = 0.1216 %, extrapol. osmot. Druck P = 23.2 mm Hg = 0.03053 Atm.; Mol.- Gew. = 958.2 ± 30
56.5	1	—0.93	—0.93	+ 5.0	
55.0	2	—1.56	—0.78	+ 12.0	
52.5	5	—3.00	—0.60	+ 18.5	
71.4	2	—1.74	—0.87	+ 23.2	
39.8	10	—3.02	—0.302	+ 23.2	
66.3	2	—1.56	—0.78	+ 23.2	
—	0.5	—	—	—	g) c = 0.0912 %, extrapol. osmot. Druck P = 27.2 mm Hg = 0.03579 Atm.; Mol.- Gew. = 613.0 ± 7
80.0	2	—1.90	—0.95	+ 27.2	
64.1	4	—2.66	—0.665	+ 27.2	
58.2	2	—1.12	—0.56	+ 27.2	
29.5	10	—0.40	—0.04	+ 27.2	
—	0.5	—	—	—	h) c = 0.07068 %, extrapol. osmot. Druck P = 21.5 mm Hg = 0.02822 Atm.; Mol.- Gew. = 601.0 ± 10
94.5	2	—1.92	—0.96	+ 21.5	
71.0	2	—1.30	—0.65	+ 21.5	
53.7	5	—2.12	—0.424	+ 21.5	
30.4	10	—1.14	—0.114	+ 21.5	
—	1	—	—	—	i) c = 0.03534 %, extrapol. osmot. Druck P = 10.8 mm Hg = 0.01424 Atm.; Mol.- Gew. = 598.2 ± 15
62.4	1	—0.68	—0.68	+ 10.8	
36.3	3	—1.02	—0.34	+ 10.8	
23.4	4	—0.67	—0.168	+ 10.8	
12.4	10	—0.22	—0.022	+ 10.8	
79.0	1	—0.90	—0.90	+ 10.8	
46.7	4	—1.90	—0.475	+ 10.8	
88.5	2	—2.04	—1.020	+ 10.8	

Während die Lösungen von Grenzdextrin-acetat 1 und 2 osmotische Drucke aufweisen, die Molekulargewichten von ganzen Vielfachen von $(C_6)_2$ bzw. $(C_6)_2$ selbst entsprechen, zeigt Fraktion 8 weniger übersichtliche Verhältnisse (vergl. Fig. 7). Zwar ändert sich das Molekulargewicht der Substanz in

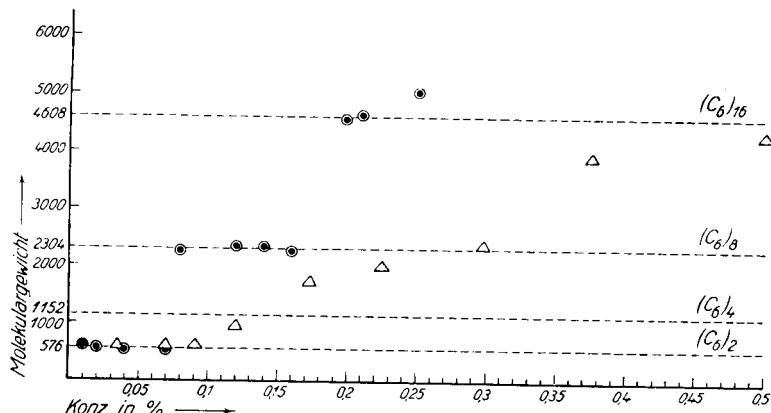


Fig. 7. Molekulgrößen von Grenzdextrin-acetat 2 (○) und einer Vorfraktion (△) in Abhängigkeit von der Konzentration.

0.5-proz. Lösung nach dem Erwärmen zu 4354 ± 50 entsprechend $(C_6)_{16}$ (ber. 4608), aber die 0.37-proz. Lösung zeigt mit 3941 ± 50 einen Mittelwert zwischen $(C_6)_{16}$ und $(C_6)_8$, der sich nach Erwärmen der Lösung auf 50° nicht ändert. Eine 0.299-proz. Lösung spricht mit ihrem Molekulargewicht von 2376 ± 30 für eine Molekülgröße von $(C_6)_8$ (ber. 2304). Erwärmen der Lösung ist ohne Einfluß. Lösungen von 0.22, 0.17 und 0.12 % zeigen osmotische Drucke, die in keinem Fall einem Molekulargewicht entsprechen, das ein Vielfaches von $(C_6)_2$ ist. Die verdünntesten Lösungen, die sofort bei Beginn der Messung einen konstanten osmotischen Druck aufweisen, lassen deutlich erkennen, daß die Grenzaufteilbarkeit von Fraktion 8 trotz der beigemischten Verunreinigung bei derselben Molekülgröße liegt, wie bei dem reinen Präparat. Die Messung ergibt Molekulargewichte von 613, 601 und 598 (vergl. Tabeile 10, g, h, i), während sich 576 für ein Biosan-acetat berechnet. Daraus ist zu folgern, daß die die in Frage stehenden Vorgänge beeinflussende Verunreinigung von Fraktion 8 von gleicher Molekülgröße ist wie das Grenzdextrin-acetat 2 im Falle seiner größten Aufteilung.

Vergleicht man das in Fig. 7 zusammengestellte Verhalten für Grenzdextrin-acetat 2 und seine Vorfraktion, so ist ersichtlich, daß die beim Grenzdextrin-acetat 2 klar hervortretenden Verhältnisse (stufenweise Dispergierung zu ganzzahligen Vielfachen von $(C_6)_2$ in Abhängigkeit von charakteristischen Konzentrations-Schwellen) bei der Vorfraktion infolge der dieser nachweislich anhaftenden Verunreinigung für den gesamten Konzentrations-Bereich verzerrt sind.

Wenn es auch noch nicht möglich ist, die Ursache für den gekennzeichneten Unterschied in der Konzentrations-Abhängigkeit des osmotischen Druckes bei beiden Präparaten im einzelnen anzugeben, so geht aus den Versuchen doch hervor, daß in der herangezogenen Methode die Möglichkeit für eine weitgehende Unterscheidung zwischen diesen beiden Präparaten zur Verfügung steht. Dabei ist wiederum weniger die Bestimmung der Molekülgrößen selbst ausschlaggebend, die im großen und ganzen bei den entsprechenden Konzentrationen für beide Präparate der Größenordnung nach annähernd übereinstimmen, als vielmehr die Konzentrations-Abhängigkeit²⁰⁾ und der zeitliche Verlauf der Änderung der Molekülgröße.

Folgerungen.

Während man früher geneigt war, anzunehmen, daß ein Dextrin-Präparat mit höherem Reduktionsvermögen ein kleineres mittleres Molekulargewicht besitzt als ein Dextrin-Präparat mit geringerem Reduktionsvermögen, lehrt der Vergleich von Grenzdextrin-acetat 2 und einer seiner stärker reduzierenden Vorfraktionen, aus der dieses Dextrin durch weitere Fraktionierung abgetrennt werden kann, daß das Wesen des Unterschiedes derartiger Präparate in einer anderen Richtung zu suchen ist: in der Beeinflussung der Depolymerisierung durch Fremdstoffe.

Ein erschöpfendes Bild über die Eigenart der in Frage stehenden Körperlasse wird erst zu erwarten sein, wenn zu den bisher bestimmten Einflüssen auch noch der Einfluß der Natur des Lösungsmittels bestimmt worden ist.

²⁰⁾ Übrigens konnte bereits bei der früheren kryoskopischen Untersuchung ein Unterschied in der Konzentrations-Abhängigkeit bei diesen Präparaten festgestellt werden, vergl. A. 491, 98 [1931].

Wie bereits aus zahlreichen Beispielen bei einfacheren Substanzen hervorgeht, ist auch für diese Körperklasse ein derartiger Einfluß zu erwarten²¹⁾. Hier liegt aber bisher noch nicht genügend Versuchsmaterial vor.

Die nachgewiesene Abhängigkeit der Molekülgroße von Zeit, Konzentration und von der Vorbehandlung der Lösung (Erwärmen und Gefrierenlassen) macht es verständlich, wenn bei Verwendung von Methoden zur Bestimmung von Molekulargewichten, die auf diese Einflüsse keine Rücksicht nehmen, stark schwankende und widersprechende Beobachtungen gemacht worden sind. Aus der voranstehenden Untersuchung geht hervor, daß für eine vollständige Erfassung der Lösungs-Zustände derartiger Substanzen nur solche Methoden brauchbar sind, bei denen im Verlaufe der Messung einerseits unkontrollierbare Konzentrations-Einflüsse (Diffusionsmethoden) und andererseits Temperatur-Änderungen (Kryoskopie und Ebulioskopie) ausgeschlossen sind, und bei denen Beobachtungen über einen genügend langen Zeitraum und einen genügend großen Konzentrations-Bereich möglich sind.

Da bei der herangezogenen Methode alle diese Voraussetzungen erfüllt sind, ist durch sie die Frage nach der Molekülgroße hochmolekularer Substanzen grundsätzlich lösbar geworden. Die Erfahrungen an den herangezogenen Präparaten von Grenzdextrin-acetat 1 und 2, die erwiesen ermaßen im wesentlichen aus Acetyl-cellulose II bestehen, zeigen, daß von einer generellen Entscheidung „hoch- oder niedrigmolekular“ keine Rede sein darf, sondern daß die Lösungs-Bedingungen von ausschlag-gebendem Einfluß auf die Teilchengröße sind. In einer Konzentration von mindestens 0.3% wird man die krystallisierte Acetyl-cellulose wegen des Mangels eines osmotischen Druckes als hochmolekular bzw. als von großer Teilchengröße anzusprechen haben; unterhalb dieser Konzentration liegt dagegen eine Dispergierung bis zu $(C_6)_2$ vor, d. h. zu kleinen Molekülen.

Welcher Art die Kräfte sind, die in dem vorliegenden System die $(C_6)_2$ -Gruppen zu den höheren Aggregaten zusammenschließen, muß vorläufig offen bleiben. Es sei bemerkt, daß die herangezogene Methode grundsätzlich die Möglichkeit bietet, auch in dieser Frage eine Entscheidung herbeizuführen.

²¹⁾ So zeigt z. B. Cellobiose-acetat in Campher den dimeren Lösungszustand: M. Ullmann u. K. Hess, B. **66**, 500 [1933].

Berichtigung.

Jahrg. **67** [1934], Heft 11, S. 1899, 1. Zeile von unten lies „Schmp. 267°; die reine Säure schmilzt bei 270°“ statt „Schmp. 167°; die reine Säure schmilzt bei 170°“.