

schmolzen. Die erste Verbindung zeigte nach 3-maligem Umkrystallisieren den Schmp. 102°.

4.600 mg Subst.: 10.870 mg CO₂, 3.95 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.47, H 9.75. Gef. C 64.45, H 9.61.

Aus Wasser krystallisiert diese Substanz in meist sphärisch gruppierten Nadeln mit 1 H₂O, die unscharf gegen 75° schmelzen und über P₂O₅ bei 63° im Vakuum das Wasser leicht wieder abgeben.

4.860 mg Subst.: 10.470 mg CO₂, 4.20 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₃ + H₂O. Ber. C 58.78, H 9.87. Gef. C 58.75, H 9.67.

Das gleiche Hydrat krystallisierte auch aus, als das rohe Oxydationsprodukt in der 10-fachen Menge 0.3-proz. Schwefelsäure bei 30–40° gelöst und die Lösung über Schwefelsäure im Vakuum eingedunstet wurde.

Dioxyd des γ-Terpinens (IV)₂

Man erhält diese Verbindung, wenn man 24 g (0.178 Mol.) γ-Terpinen vom Sdp.₁₇ 72.6° bei 0° in 600 ccm Benzopersäure-Lösung (enthaltend 0.357 Mol. Benzopersäure) einträgt. Nach 2-tägigem Aufbewahren wurde mit konz. Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen das Chloroform abdestilliert. Nach 5-maligem Fraktionieren erhält man 13 g farbloses, dickes Öl vom Sdp.₆ 105–107°, $d_4^{18.5} = 1.0295$, $n_D^{19} = 1.468$, $n_{\beta-\alpha} = 0.00817$; M_D gef. 45.4, ber. 45.08.

Wie die Elementaranalyse zeigt, ist die Verbindung nicht absolut rein, sie enthält noch Spuren von unverändertem Kohlenwasserstoff.

4.160 mg Subst.: 11.035 mg CO₂, 3.795 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 71.37, H 9.59. Gef. C 72.35, H 10.21.

Das Umlagerungsprodukt des Ascaridols zeigt nach Schimmel & Co. Sdp.₄₋₅ 98.5–99.5°, $d_4^{15} = 1.0266$, $n_D^{20} = 1.4655$. Wir fanden sehr ähnliche Werte: Sdp.₄ 98–99°, $d_4^{18.7} = 1.0239$, $n_D^{17} = 1.4653$. M_D gef. 45.3 bis 45.4.

Berlin, 7. Februar 1931; Wissenschaftl.-chem. Laborat. Prof. Rosenheim, Berlin N.

130. Erich Garthe und Kurt Hess: Zur Kenntnis von Molekulargewichts-Bestimmungen in Eisessig (II. Mittel. ¹⁾).

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

(Eingegangen am 2. Februar 1931.)

In der vorangegangenen Mitteilung wurde nachgewiesen, daß sich die Acetate einiger natürlicher Kohlenhydrate (Amylose aus Kartoffelstärke, Cellulose und Inulin) bei Gefrierpunkts-Bestimmungen ihrer Eisessig-Lösungen insofern anomal verhalten, als geringe Mengen von Wasser im Eisessig unwahrscheinlich große Gefrierpunkts-Depressionen²⁾

¹⁾ I. Mittel.: K. Hess, B. 68, 518 [1930]; zugleich 39. Mittel. über Cellulose; 38. Mittel. B. 64, 408 [1931].

²⁾ Cross u. Bevan, Cellulose, London 1918, S. 48. — K. Hess, W. Weltzien u. E. Meßmer, A. 435, 54 [1923]; K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 99 [1926], 455, 81 [1927]; K. Hess, Chemie der Cellulose, S. 408 u. 433.

dieser Lösungen verursachen, die in keinem erkennbaren Verhältnis zur Konzentration der Lösung stehen und die mit der Entfernung des Wassers abnehmen. Bei Cellulose-acetaten wurde dieses Verhalten sowohl für faserige als auch für desorganisierte Formen festgestellt, soweit diese noch quellbar sind. Eine auffallende Ausnahme machen aber die von Hess und Friese³⁾ beschriebenen krystallisierbaren, nicht mehr erkennbar quellbaren Präparate, die trotz eines wesentlich verschiedenen Verhaltens gegenüber Lösungsmitteln infolge der Identität des Röntgen-Diagramms⁴⁾ faseriger Acetyl-cellulose II noch sehr nahe stehen müssen. Lösungen dieser Präparate in Eisessig verhalten sich bei Gefrierpunkts-Bestimmungen normal und weisen bei Konzentrationen zwischen 0 und etwa 0.5% Depressionen auf, die dem Molekulargewicht eines Biosan-acetates entsprechen.

Diese Gefrierpunkts-Depressionen wurden unlängst von K. Freudenberg⁵⁾ bestätigt. Indessen kommt dieser Forscher zu der Feststellung, daß bei den in Frage stehenden Gefrierpunkts-Bestimmungen eine Abhängigkeit zwischen Badtemperatur, Krystallisations-Geschwindigkeit und Gefrierpunkts-Depression in dem Sinne besteht, daß mit steigender Badtemperatur die Krystallisations-Geschwindigkeit der Lösung abnimmt und der scheinbare Gefrierpunkt zunimmt. Dabei soll die beobachtete Krystallisations-Verzögerung eine für das Biosan-acetat abnorme Eigenschaft sein, die eine osmotische Deutung der Depressionen ausschließt⁶⁾; die durch diese Verzögerung bedingte, gegenüber dem reinen Lösungsmittel erhöhte Wärme-Ableitung soll die beobachteten Depressionen im wesentlichen verursachen.

Durch Schmelzpunkts-Diagramme wurde die Krystallisations-Geschwindigkeit in Abhängigkeit von Unterkühlung und Badtemperatur für Biosan-acetat-Lösungen, Cellobiose-acetat-Lösungen und reines Lösungsmittel bestimmt. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die von K. Freudenberg beobachtete große Krystallisations-Verzögerung nicht durch eine besondere Eigenschaft des Biosan-acetates bedingt ist, sondern durch die von Freudenberg getroffene Wahl der Versuchsbedingungen (kleine Unterkühlung bei tiefer Badtemperatur), die, wie bereits Nernst, Abegg und Raoult gezeigt haben⁷⁾, bei Molekulargewichts-Bestimmungen unzulässig sind.

Schmelzpunkts-Bestimmungen

Der Schmelzpunkt des reinen Eisessigs war 16.58° (korr.) (Normal-Thermometer P.T.R. Nr. 411 [1930]). Die Badtemperatur war einerseits in Anlehnung an die Freudenbergsche Versuchs-Führung 15.0⁰⁸), andererseits entsprach sie der Konvergenz-Temperatur (vergl. S. 887).

³⁾ A. 450, 40 [1926]; vergl. auch B. 62, 924 [1929].

⁴⁾ K. Hess u. C. Trogus, B. 61, 1988 [1928]; K. Hess, C. Trogus, W. Osswald u. K. Dziengel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 9 [1930]; K. Hess, Ztschr. angew. Chem. 43, 480 [1930]; Kolloid-Ztschr. 53, 71/72 [1930]; K. Hess u. K. Dziengel (Abhandlung in Vorbereitung).

⁵⁾ K. Freudenberg, E. Bruch u. H. Rau, B. 62, 3078 [1929].

⁶⁾ vergl. dazu bereits die Ausführungen in B. 63, 527 [1930], Anm. 33; in Absatz 2 Zeile 13 dieser Anm. sind die Worte zu streichen: „zwar der obigen Bedingung 2 genügt“ „wird aber“.

⁷⁾ W. Nernst u. R. Abegg, Ztschr. physikal. Chem. 15, 681 [1894], 20, 207 [1896]; F. M. Raoult, Ztschr. physikal. Chem. 27, 617 [1898].

⁸⁾ Noch tiefere Badtemperaturen zu prüfen, erwies sich als überflüssig.

Einstellung der Unterkühlung: Um beliebig große Unterkühlungen möglichst genau einzustellen und trotzdem reichliche Impfkristalle zur Verfügung zu haben, wird an der Innenwand des Gefriergefäßes oberhalb des Flüssigkeits-Spiegels eine Krystall-Abscheidung dadurch erzeugt, daß man von außen her die betreffende eisessig-feuchte Wandstelle durch Anspritzen mit Äther abkühlt (Gefäß unterhalb des Flüssigkeits-Spiegels mit der Hand schützen), bis ein kräftiger Krystall-Belag gebildet ist. Darauf wird das Gefäß in ein Kältebad von etwa 14° eingestellt und auf die gewünschte Unterkühlung abgekühlt. Nach dem Herausnehmen des Apparates werden durch seitliches Neigen des Apparates unter Umständen bei gleichzeitigem Schütteln Krystalle von dem Wandbelag in die Flüssigkeit gebracht. Nach dem Einstellen in den Thermostaten wird sofort mit dem Rühren begonnen.

1. Badtemperatur 15° .

Lösungen von Biosan-acetat: Das verwendete Biosan-acetat zeigte folgende Eigenschaften: Schmp. $283-287^{\circ}$; $[\alpha]_D^{17} = -18.9^{\circ}$; 62.05% CH_3 .COOH; büschelförmig angeordnete, doppelbrechende Nadelchen. Über den verwendeten Eisessig vergl. S. 891. Um die von Freudenberg angegebenen Störungen in möglichst großem Maße hervortreten zu lassen, wählten wir neben kleinen Konzentrationen auch relativ große. Über die Versuchs-Anordnung vergl. S. 895. In Fig. 1 sind die Schmelzpunkts-Kurven für eine 0.7-proz. Lösung dieses Präparates in Abhängigkeit von der Unterkühlung wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß bei kleinen Unterkühlungen ($0.1-0.2^{\circ}$), wie Freudenberg sie anwendet, eine erhebliche Krystallisations-Verzögerung eintritt, die bei größeren Unterkühlungen ausbleibt. In kurzer Zeit (2-4 Min.) wird hier ein Maximum der scheinbaren Schmelztemperatur erreicht. Dieses Maximum liegt im allgemeinen um so höher, je größer die Unterkühlung war. Nach Überschreiten des Maximums konvergieren die Schmelzpunkts-Kurven zu einem Temperatur-Gleichgewicht mit der Umgebung. Dieses Verhalten ist nicht durch Konzentrations-Verschiebungen infolge Krystall-Abscheidung verursacht, wie besonders ermittelt wurde (vergl. S. 889). Das Verhalten ist in jeder Beziehung normal und nicht durch eine Eigenart der Substanz bedingt. Bei geringer Unter-

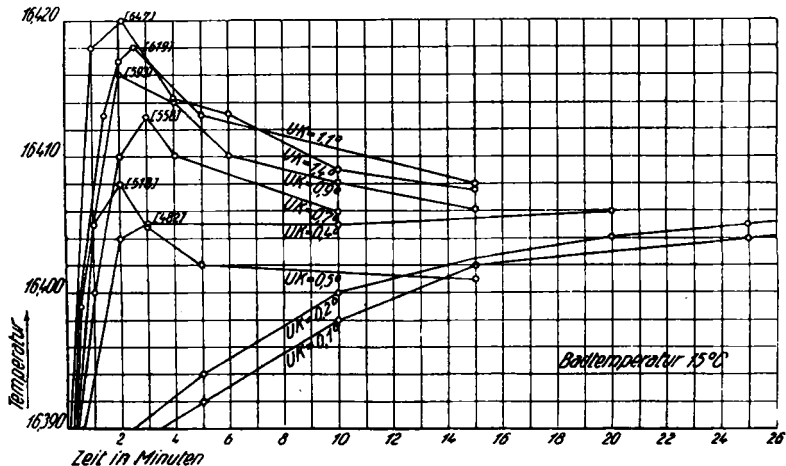


Fig. 1. Krystallisations-Geschwindigkeit und scheinbarer Schmelzpunkt einer 0.7-proz. Eisessig-Biosan-acetat-Lösung in Abhängigkeit von der Unterkühlung bei 15° Badtemperatur.

kühlung erfolgt die Nachlieferung von Schmelzwärme so langsam, daß der Wärme-Austausch mit dem Kühlbade bereits wirksam wird, bevor noch die wahre Schmelztemperatur erreicht ist, und zwar wird, wie die Kurven in Fig. 1 bestätigen, die Annäherung an den wahren Schmelzpunkt um so weniger erreicht, je kleiner die Unterkühlung gewählt wird. Daß es bei sehr kleiner Unterkühlung (vergl. Kurve 1 und 2 in Fig. 1, von unten gerechnet) überhaupt nicht zur Ausbildung eines Maximums kommt, ist ebenfalls leicht verständlich, indem in diesen Fällen das Verhältnis von Krystallisations-Geschwindigkeit zur Abkühlungs-Geschwindigkeit die Ausbildung eines derartigen Maximums verhindert.

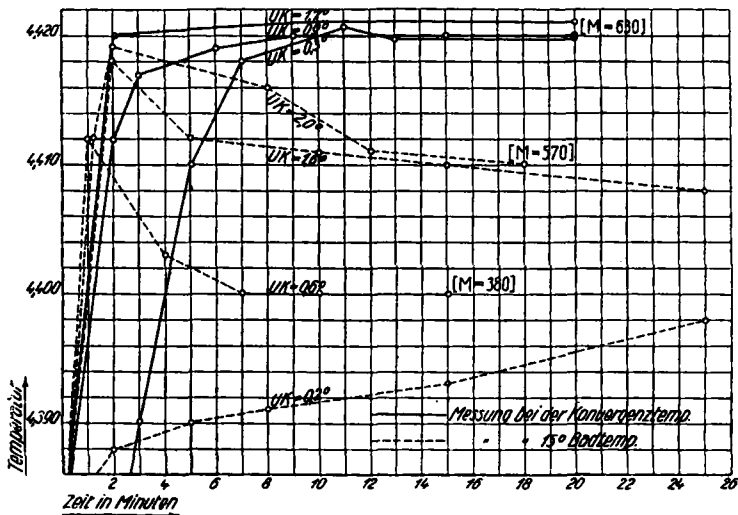


Fig. 2. Krystallisations-Geschwindigkeit und scheinbarer Schmelzpunkt einer 0.3-proz. Eisessig-Biosan-acetat-Lösung in Abhängigkeit von der Unterkühlung bei 15° Badtemperatur und bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur.

Reines Lösungsmittel: In Fig. 3 sind die Verhältnisse für Eisessig wiedergegeben. Danach wird auch für das reine Lösungsmittel eine Abhängigkeit des scheinbaren Schmelzpunktes von der Unterkühlung bei einer Badtemperatur von 15° beobachtet, wobei genau wie im Falle der Lösungen eine merkliche Krystallisations-Verzögerung bei abnorm niederen Unterkühlungen bemerkt wird. Indessen ist diese Krystallisations-Verzögerung nicht so groß wie bei Gegenwart des Biosan-acetates. Das bedeutet nichts Außergewöhnliches, da bekanntlich die Krystallisations-Geschwindigkeit eines Lösungsmittels von der Eigenart der gelösten Substanz abhängt⁹⁾.

Lösungen von Cellobiose-acetat: In diesem Sinne zeigt z. B. auch Cellobiose-acetat bei niedrigen Unterkühlungen eine ähnlich große Krystallisations-Verzögerung wie Biosan-acetat (vergl. Fig. 4). Eine Kry-

⁹⁾ R. A. Abegg, Ztschr. physikal. Chem, 20, 226 (1896).

stallisations-Verzögerung wird von etwa 0.5° Unterkühlung ab nicht mehr bemerkt.

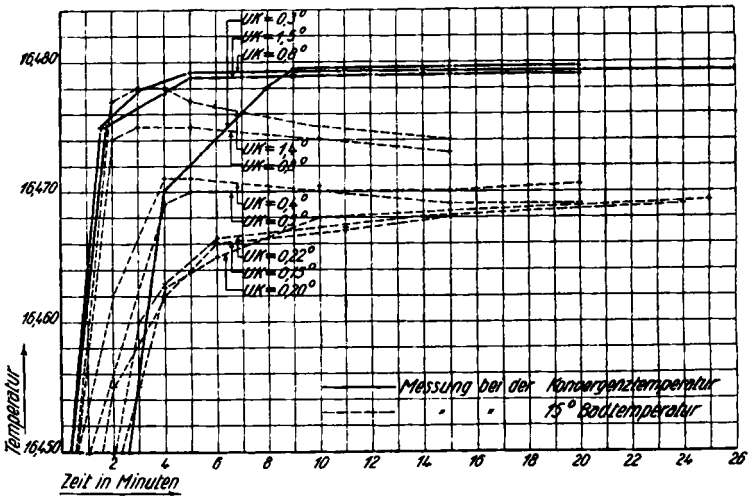


Fig. 3. Krystallisations-Geschwindigkeit und scheinbarer Schmelzpunkt von Eisessig in Abhängigkeit von der Unterkühlung bei 15° Badtemperatur und bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur.

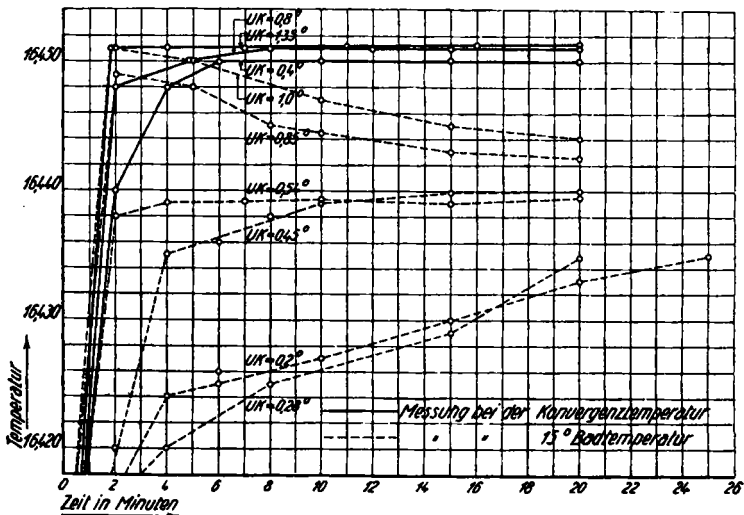


Fig. 4. Krystallisations-Geschwindigkeit und scheinbarer Schmelzpunkt einer 0.47-proz. Eisessig-Cellobiose-acetat-Lösung in Abhängigkeit von der Unterkühlung bei 15° Badtemperatur und bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur.

Durch die Schmelzpunkts-Kurven der Figg. 1-3, die im übrigen nur einen kleinen Ausschnitt eines wesentlich umfangreicheren Versuchsmaterials wiedergeben, ist einwandfrei bewiesen, daß das von Freudenberg

irrtümlich als anomal bezeichnete Verhalten der Biosan-acetat-Lösungen durch die Wahl unzulässiger Versuchs-Bedingungen verursacht worden ist.

Es ist grundsätzlich möglich, bei Kenntnis der Konvergenz-Temperatur die bei niedriger Badtemperatur gefundenen scheinbaren Schmelzpunkte nach der von Nernst gegebenen Formel (K!) zu korrigieren. Die Anwendung eines Dewar-Gefäßes, durch das der Wärme-Abfluß weitgehend vermieden werden kann, ist bei Vermeidung weiterer Korrekturen nur dann zulässig, wenn auf Rühren (Rührwerk) verzichtet werden kann. Will man diese Umstände vermeiden, so muß man der bewährten unerläßlichen Gepflogenheit folgen, die Badtemperatur so einzustellen, daß die Konvergenz-Temperatur mit der Schmelzpunkts-Temperatur zusammenfällt, so daß der Wärme-Abfluß möglichst ausgeschaltet ist.

2. Messungen unter Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur.

Bestimmung der Konvergenz-Temperatur: Der mit Eisessig beschickte Gefrierapparat wurde 1° über der Badtemperatur (ca. 16.5° , entsprechend dem Schmp. des Eisessigs von 16.58°) erwärmt. Nach dem Einstellen in das Bad wurde unter den Bedingungen der Schmelzpunkts-Messung (konstante Magnet-Temperatur [17°], konstante Raum-Temperatur [17.5°], 54 Rührer-Hube in der Min.) der zeitliche Verlauf des Wärme-Austausches registriert. Nach 2—3 Stdn. war das Wärme-Gleichgewicht erreicht, d. h. die Temperatur-Differenz zwischen Bad- und Gefrierapparat blieb konstant (Tabelle 1). Dieselbe Operation wurde nach Einstellung des Gefrierapparates 1° unterhalb der Badtemperatur wiederholt. In beiden Fällen führte die Konvergenz-Bestimmung zu übereinstimmenden Werten (Tabelle 1). Streuung $\pm 0.005^{\circ}$.

Tabelle 1. Bestimmung der Konvergenz-Temperatur im Hochvakuum.

Bad C°	Gefrier- gefäß C°	Differenz Bad- Gefriergefäß	Zeit in Stdn.	Magnet- C°	Raum C°
16.47	17.35	—0.88	0	16.5	17.5
16.49	16.427	+0.063	1	16.7	17.3
16.512	16.422	+0.090	$2\frac{3}{4}$	16.8	17.5
16.530	16.437	+0.093	4	16.6	17.4
16.542	16.449	+0.093	5	16.5	17.3
16.565	16.471	+0.094	$7\frac{1}{2}$	16.5	17.4
Konvergenz-Temperatur 0.093° unter Badtemperatur					
16.654	15.30	+1.354	0	17.5	17.5
16.665	16.540	+0.125	1	16.8	17.5
16.679	16.580	+0.099	2	16.7	17.5
16.709	16.610	+0.099	$5\frac{1}{4}$	16.8	17.5
16.719	16.622	+0.097	$6\frac{1}{2}$	16.9	17.5
16.730	16.632	+0.097	8	16.8	17.5

Konvergenz-Temperatur = 0.097° unter Badtemperatur.

Durchschnitt der Konvergenz-Temperatur = 0.095° unter Badtemperatur.

Der Wert für die Konvergenz-Temperatur lag auffallenderweise immer um ca. 0.1° tiefer als die Badtemperatur. Dies ist durch die Ausdehnung der Quecksilberkugel des

Thermometers infolge des Vakuums im Gefriergefäß bedingt¹⁰⁾. In Bestätigung dieser Annahme wurde die Konvergenz-Temperatur nach Ausgleich gegen den Luftdruck zu $0.005 \pm 0.002^\circ$ über der Badtemperatur gefunden. Der Einfluß der Rührwärme bei dem von uns benutzten Apparat ist demnach sehr gering.

Es wurde ferner die Abhängigkeit der Konvergenz-Temperatur von der Magnet- und Raum-Temperatur bestimmt. Bei einer Magnet-Temperatur von 20.0° betrug die Konvergenz-Temperatur $+0.010^\circ$, bei einer Magnet-Temperatur von $16.0^\circ + 0.005^\circ$. Bei einer Magnet-Temperatur von 15.0° betrug die Konvergenz-Temperatur -0.027° . Schwankungen der Magnet-Temperatur von $\pm 0.2^\circ$ um 17.0° ließen dagegen keinen Einfluß auf die Konvergenz-Temperatur erkennen. Die Schwankungen der Raum-Temperatur von $\pm 0.2^\circ$ um 17.5° , wie sie bei den Versuchen praktisch in Frage kamen, hatten ebenfalls keinen erkennbaren Einfluß auf die Konvergenz-Temperatur.

Bestimmung des Schmelzpunktes bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur: Wir haben die Schmelzpunkts-Kurven von Eisessig, Biosan-acetat-Lösung und Cellobiose-acetat-Lösung in Abhängigkeit von geringen Schwankungen um die Konvergenz-Temperatur bestimmt. I in Fig. 5 entspricht reinem Lösungsmittel, II einer 0.3-proz. Biosan-Lösung,

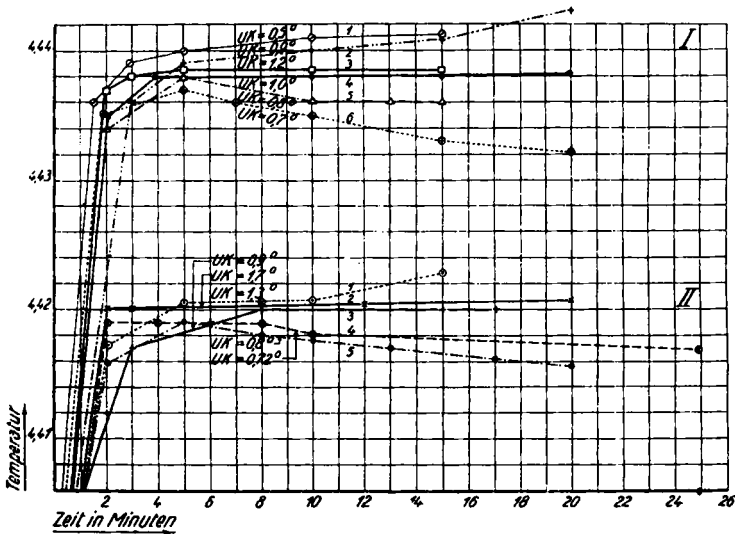


Fig. 5. Abhängigkeit der Schmelzpunkts-Kurven von Eisessig (Kurven I) und einer 0.3-proz. Eisessig-Biosan-acetat-Lösung (Kurven II) von Schwankungen der Badtemperatur um die Konvergenz-Temperatur. I₁ 0.05° über KT. I₂ 0.1° über KT. I₃ bei KT. I₄ bei KT. I₅ 0.05° unter KT. I₆ 0.1° unter KT. II₁ 0.05° über KT. II₂ und II₃ bei KT. II₄ 0.05° unter KT. II₅ 0.1° unter KT.

III in Fig. 6 einer 0.5-proz. Lösung von Cellobiose-acetat. Daraus geht hervor, daß Badschwankungen von $\pm 0.05^\circ$ schon um wenige Tausendstel Grad divergierende und inkonstante Werte liefern. Es ist deshalb notwendig, die Bad-Temperatur bis auf $\pm 0.02^\circ$ konstant zu halten. Dies gelingt bei Anwendung eines großen Thermostaten (vergl. Fig. 9, S. 894/5) und bei einem geringen Unterschied zwischen Bad- und Raum-Temperatur sehr leicht. Die aus den Kurven bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur

¹⁰⁾ Smith u. Menzies, Journ. Amer. chem. Soc. 32, 905 (1910).

hervorgehende Konstanz des Schmelzpunktes während langer Zeit (vergl. in Figg. 2 bis 6 die ausgezogenen Kurven) beweist, daß wir tatsächlich praktisch ohne jeden Wärme-Abfluß arbeiten. Bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur ergeben sich dann sowohl für den Schmelzpunkt des Lösungsmittels als auch für den der Lösung nach schnellem Temperatur-Anstieg jeweils übereinstimmende und unabhängig von der Unterkühlung (vergl. unten) während genügend langer Zeit völlig konstant bleibende Werte, die nur innerhalb der Ablesefehler ($\pm 0.001^{\circ}$) schwanken.

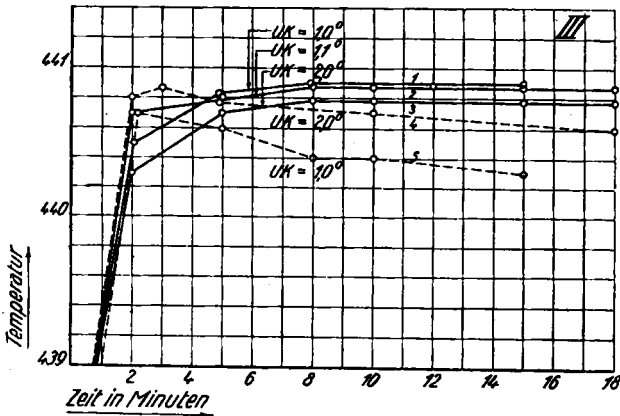


Fig. 6. Abhängigkeit der Schmelzpunkts-Kurven einer 0.47-proz. Eisessig-Celluloseacetat-Lösung (Kurven III) von Schwankungen um die Konvergenz-Temperatur. III_{1, 2, 3} bei K.T. III_{4, 5} 0.1° unter K.T.

Es sei bemerkt, daß durch strenge Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur nicht etwa eine willkürliche Schmelzpunkts-Einstellung verursacht ist. Daß dabei tatsächlich der wahre Schmelzpunkt angezeigt wird, geht z. B. aus dem Kurven-Verlauf in Fig. 2 hervor. Trotzdem hier die Bad-Temperatur erheblich unterhalb der Konvergenz-Temperatur liegt, wird bei genügend großer Unterkühlung als Schmelzpunkts-Maximum ein Wert erreicht, der mit dem konstanten Wert bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur übereinstimmt. Die Realität der Gefrierpunkts-Depressionen geht außerdem einwandfrei daraus hervor, daß sie in derselben Größe auftreten, unabhängig, ob man die Konvergenz-Temperatur bei der Messung streng einhält, oder ob man 0.02° oberhalb der Konvergenz-Temperatur (also innerhalb der zulässigen Schwankung der Bad-Temperatur) mißt, d. h. unter denselben Bedingungen, unter denen das reine Lösungsmittel gemessen wurde.

Unabhängigkeit des Schmelzpunktes von der Unterkühlung: Aus Figg. 2, 3 und 4 geht hervor, daß bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur ein Einfluß der Unterkühlung auf den Schmelzpunkt nicht mehr zu berücksichtigen ist. Daß dieses nicht nur für das reine Lösungsmittel, sondern auch für die Lösungen gilt, liegt an den großen Verdünnungen bzw. den sehr kleinen Depressionen. Legt man die bekannte Formel für die Abhängigkeit der Konzentrations-Änderungen der Lösungen infolge auskristal-

lisierenden Lösungsmittels von der Unterkühlung zugrunde¹¹⁾, so kommt man bei der größten, von uns angewandten Unterkühlung von 2° bei den größten, von uns gewählten Konzentrationen von 1% zu einem absoluten Konzentrations-Unterschied von 0.021%. Dieser würde einer Depression von 0.0005° entsprechen, ein Wert, der weit innerhalb der Fehlergrenze liegt, und der außerdem ein extremer Fall ist.

Über die Abscheidungsform der Eisessig-Krystalle in Lösung und Lösungsmittel: Sowohl bei dem reinen Lösungsmittel als auch im Falle der Lösungen krystallisiert bei der oben beschriebenen Arbeitsweise das Lösungsmittel in Krystall-Flittern innerhalb der Lösung aus. Es besteht kein Unterschied zwischen Lösungsmittel und Lösung in dem Sinne, daß sich im Falle der Lösung die Eisessig-Krystalle an der Wand in großen Flittern abscheiden, während sie aus der Lösung in Form eines „sandig aussehenden Pulvers“¹²⁾ erscheinen. Die aus der Lösung sich abscheidenden Krystalle sind zwar etwas kleiner als die aus reinem Eisessig abgeschiedenen, die Lösungen von Biosan-acetat unterscheiden sich darin aber nicht von Lösungen anderer Substanzen, wie z. B. Cellobiose-acetat, Dinitro-benzol u. a. Es ist bekannt, daß der Habitus von Krystallen von der Zusammensetzung des Mediums abhängt, aus der diese abgeschieden werden¹³⁾. Um einwandfreie Bestimmungen auszuführen, ist es notwendig, die Bildung eines Krystall-Belages an der Gefäßwand, wie ihn Freudenberg als charakteristisch für reinen Eisessig angibt, zu vermeiden, da ein solcher Wandbelag den Wärme-Austausch stört¹⁴⁾. Im Hinblick auf die Darlegungen von Freudenberg erübrigt es sich vielleicht auch nicht, darauf hinzuweisen, daß man solche Wandbeläge nicht nur beim reinen Lösungsmittel, sondern auch bei der Lösung häufig beobachten kann, und zwar dann, wenn die Badtemperatur erheblich tiefer (z. B. bei 15°) als der Schmelzpunkt liegt, oder wenn das Gefriergefäß im Luftmantel-Gefäß nicht gut zentriert ist^{14 a)}.

Fehlerquellen: Die größte beobachtete Streuung bei den Schmelzpunkts-Bestimmungen betrug $\pm 0.0020^\circ$, war aber im allgemeinen $\pm 0.001^\circ$. Als Fehlerquellen dafür kommen die geringen Schwankungen von Raum-, Bad- und Magnet-Temperatur in Frage. Auf Grund der vorangehenden Feststellungen (Schwankungen der Raum-Temperatur $17.5 \pm 0.20^\circ$, Magnet-Temperatur $17.0 \pm 0.20^\circ$, Schwankungen der Bad-Temperatur $\pm 0.02^\circ$) ist der wahrscheinliche Fehler sicher nicht größer als die beobachtete Streuung. Die Faden-Korrektur des Thermometers ist unter den angegebenen Temperatur-Verhältnissen (Schmp. 16.5° , Raum-Temperatur 17.5°) außerordentlich gering, sie entspricht einer Größenordnung von 10^{-4} und kommt für die Depressionen nicht in Frage. Die Einstellung des Thermometers war sehr schnell erreicht. Trägheits-Messungen ergaben, daß der Quecksilber-

¹¹⁾ Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, 5. Aufl., S. 388.

¹²⁾ K. Freudenberg, B. **62**, 3081 [1929].

¹³⁾ P. Niggli, Allgemeine Mineralogie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 641 [1924].

¹⁴⁾ F. M. Raoult, Ztschr. physikal. Chem. **27**, 641 [1898].

^{14a)} Da in letzter Zeit wiederholt auf die Möglichkeit hingewiesen worden ist, daß kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen durch Auskrystallisieren einer Mischphase fehlerhaft werden, sei bemerkt, daß ein derartiger Fehler infolge Konzentrations-Verringerung bei Berücksichtigung der üblichen Unterkühlungs-Korrektur zu größeren statt zu kleineren Molekulargewichten führt (man vergl. im übrigen dazu E. Beckmann, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 609 [1897]).

faden sich innerhalb 1—2 Min. gleichmäßig einstellte, unabhängig davon, ob um $1\frac{1}{2}^{\circ}$ erwärmt oder abgekühlt wurde.

Der Einfluß des Luftdruckes konnte unberücksichtigt bleiben, da stets das Vakuum bei den Messungen des Lösungsmittels und der Lösung konstant war. Dies geht aus der Konstanz der scheinbaren Konvergenz-Temperatur vor und nach den Messungen hervor, die nach den obigen Feststellungen infolge der Ausdehnung der Quecksilberkugel merklich auf Druck-Schwankungen reagiert.

Ein toter Gang des Thermometers wurde nicht beobachtet. Um eine Hysterese des Thermometers möglichst unwirksam zu machen, wurde die Apparatur vor jeder Messung mindestens 16 Stdn. im thermo-konstanten Raum (17.5°) belassen.

Kryoskopische Bestimmungen der Lösungen von Hexaacetyl-biosan in Eisessig.

Das verwendete Biosan-Präparat, büschelförmig angeordnete doppelbrechende Nadelchen, zeigte folgende Eigenschaften: Schmp. $286-290^{\circ}$; $[\alpha]_D^{25} = -18.6^{\circ}$; 61.9% $\text{CH}_3\text{.COOH}$.

Trocknung: Das Präparat wurde in allen Fällen bis zur Konstanz im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet. K. Freudenberg nimmt an, daß auch ein Lösungsmittel-Gehalt der Präparate an der Ausbildung der Depression teilnimmt. Als Verunreinigung kommen in diesem Sinne Wasser, Methanol und Chloroform in Frage. Eine nach der Trocknung der Präparate geflissentlich zugesetzte Menge Wasser, Methanol oder Chloroform wurde bei erneuter Trocknung restlos abgegeben. Größere Einwagen der Substanz zeigten weder bei der Zeisel-Bestimmung einen ins Gewicht fallenden Methoxyl-Gehalt, noch einen ins Gewicht fallenden Chlor-Gehalt bei der Halogen-Bestimmung^{14b)}. Daß die beobachteten Depressionen tatsächlich nicht auf die Beimengung dieses Lösungsmittel-Gehaltes zurückgeführt werden können, wird schließlich durch die Beobachtung bewiesen, daß von einer Konzentration von etwa 0.4% ab keine Depressions-Zunahmen mehr beobachtet werden (vergl. dazu S. 892/3). Wären derartige Beimengungen an der Ausbildung der Depressionen beteiligt, so müßten die Depressionen bei Steigerung der Konzentration weiterhin zunehmen.

Herstellung der Lösung: Bei der Reinigung des Eisessigs wurden die früheren Erfahrungen benutzt. Geht man von einem Eisessig vom Schmp. 16.0° (korr.) aus, und friert ihn in der früher angegebenen Weise etwa 10-mal unter möglichster Vermeidung von Luft-Feuchtigkeits-Zutritt aus, so steigt der Schmelzpunkt auf $16.58-16.60^{\circ}$ (korr.) an. Dieser Schmelzpunkt blieb unverändert auch nach Destillation über Bortriacetat in geschlossener Apparatur. Eine Nachprüfung des Schmelzpunktes des früher benutzten Eisessigs (Präparat III), der in einer Stöpselflasche in einem Exsiccator über Schwefelsäure (etwa 2 Jahre) aufbewahrt worden war, mit dem Normal-Thermometer ergab den Wert 16.575° (korr.). Die Leitfähigkeit dieses Eisessigs war 5.07×10^{-8} .

Das Präparat löste sich in Eisessig langsam bei Zimmer-Temperatur, ohne dabei eine merkliche Quellung, wie sie z. B. Faser-acetat oder die nach den bekannten Methoden dargestellten desorganisierten Acetate aufweisen. Die Substanz wurde, wie früher, auf mehrere kleine Platin-Schiffchen (Mikroform) verteilt und nacheinander in die Lösung gebracht. Die gemessenen

^{14b)} 0.9865 g Sbst.: 0.0050 g AgJ, d. i. 0.07% OCH_3 , würde als Methanol bei Berücksichtigung der größten von uns angewandten Biosan-Konzentration von etwa 1% , einer Gefrierpunkts-Depression von 0.0009° entsprechen. — 0.5469 g Sbst.: 0.00092 g AgCl, d. i. 0.046% CHCl_3 , würde einer Gefrierpunkts-Depression von 0.0002° entsprechen.

Konzentrationen lagen zwischen 0.03 und 1.2%. Für jede einzelne Bestimmung wurden mindestens 3 Schmelzpunkts-Kurven ermittelt, die bei Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur gut übereinstimmten, wie aus dem in den Figg. 2 und 5 zusammengestellten Versuchsmaterial hervorgeht. Wegen Platzmangels müssen wir auf die zahlenmäßige Wiedergabe der Bestimmungen verzichten.

Größe der Gefrierpunkts-Depression: In Fig. 7 sind aus 5 verschiedenen Bestimmungs-Serien die Schmelzpunkts-Werte des reinen Lösungsmittels und der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Dabei gibt die Länge der eingezeichneten Vertikal-Linien die beobachtete Streuung der Werte wieder. Wie aus dieser Figur hervorgeht, ist die Proportionalität von Depression und Konzentration bis zu einer Konzentration von ca. 0.4% entsprechend dem van't Hoff'schen Gesetz erfüllt. Von dieser Konzentration ab aber bleibt die Depression konstant. Ähnlich wie es früher bei anderen Präparaten dieser Art beobachtet worden war¹⁵⁾. Das Verhalten würde durch die Annahme verständlich werden, daß die Löslichkeits-Grenze des Biosan-acetates in Eisessig bei 16.5° bei etwa 0.4% liegt, während oberhalb dieser Konzentration das Präparat nur in grober Dispersion von der Lösung aufgenommen wird.

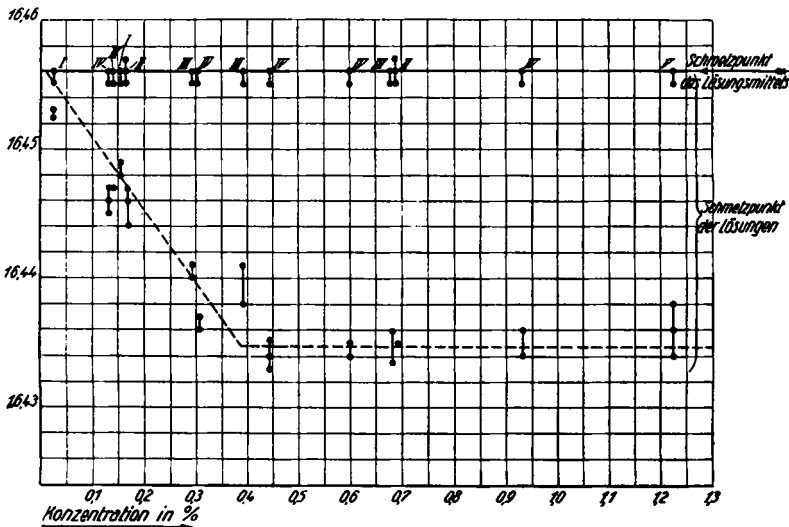


Fig. 7. Schmelzpunkts-Bestimmung von Eisessig-Biosan-acetat-Lösungen verschiedener Konzentration.

¹⁵⁾ B. 63, 526 [1930]. — Vergleicht man die in Fig. 8 dieser Mitteilung wiedergegebenen Werte für das früher verwendete Präparat, das, wie wir angegeben haben, noch nicht den Reinheitsgrad der neuen Präparate besaß, so fällt auf, daß die Konzentration, bei der die maximale Depression beobachtet wird, bei dem unreineren Präparat größer ist. Da die Verunreinigungen des früheren Präparates im wesentlichen in einer Beimengung sehr geringer Mengen von Cellobiose-acetat bestehen, kann man annehmen, daß die echte Löslichkeit des Biosan-acetates durch die Gegenwart der Fremdschubstanz entsprechend vergrößert wird.

Die maximale Depression beträgt 0.022° , wobei es gleichgültig ist, ob man die Konzentration allmählich durch sukzessive Zugabe von Substanz ändert, oder ob man eine hohe Konzentration durch einmalige Zugabe von viel Substanz herstellt, wie z. B. bei der Konzentration von 1.2%.

Streuung der Depressionen: Die maximale Depression von 0.022° war im allgemeinen konstant. Bei höheren Konzentrationen beobachteten wir anfangs etwas größere Werte, die sich aber nach einiger Zeit auf den konstanten Wert erniedrigten (vergl. in Fig. 7). Wahrscheinlich ist diese Feststellung, die sich im übrigen mit früheren Beobachtungen deckt, darauf zurückzuführen, daß bei höheren Konzentrationen zur Erreichung völliger Lösung auf 40° erwärmt werden mußte. Hierdurch könnte ein durch Hysterese bedingter toter Gang des Thermometers hervorgerufen sein, der mit der Zeit verschwindet. Irgendwelche andersartigen unregelmäßigen Schwankungen der Depressionen mit der Zeit, wie sie früher bemerkt worden sind¹⁶⁾, wurden nicht beobachtet. Die früheren Schwankungen der Depressionen sind auf eine damals noch nicht genügend beachtete Konstanthaltung der Raum-Temperatur zurückzuführen.

Die Streuung der Depressionen ist immerhin nicht unerheblich. Sie überschreitet aber nicht den Wert von $\pm 0.0025^{\circ}$, der sich dann errechnet, wenn man einerseits die Differenz des niedrigsten Streuwertes des Schmelzpunktes von reinem Lösungsmittel und des höchsten Streuwertes des Schmelzpunktes der Lösung bildet, andererseits umgekehrt die Differenz des höchsten Streuwertes des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittels und des niedrigsten Streuwertes des Schmelzpunktes der Lösungen. In diesen also für den ungünstigsten Fall berechneten Streubereich der Depressionen fallen nicht nur die Meßwerte einer Bestimmung, sondern auch die Werte aus verschiedenen Messungs-Serien.

Luft-Einfluß: Arbeitet man nicht im Vakuum, sondern bei Luft-Gegenwart, so liegen bei Einhaltung aller bei kleinen Depressionen notwendigen Vorsichtsmaßregeln die Verhältnisse grundsätzlich genau so, wie bei Abwesenheit von Luft. Die früher von uns zuerst an quellbaren Cellulose-acetaten beobachteten und von anderen Fachgenossen wiederholt bestätigten großen Unterschiede der Depressionen bei Luft-Gegenwart und bei Luft-Abwesenheit wurden für das Biosan-acetat nicht beobachtet. Bei höheren Konzentrationen nimmt die im Vakuum konstant bleibende Depression von 0.021° bei Luft-Gegenwart mit zunehmender Konzentration gemäß Tabelle 2 etwas zu¹⁷⁾. Die Verwendung einer Vakuum-Apparatur ist daher für Präzisionsmessungen nach wie vor zu empfehlen, zumal sich eine solche Apparatur für Dauerbeobachtungen besonders eignet.

Tabelle 2. Gefrierpunkts-Messungen an Eisessig-Biosan-acetat-Lösungen bei An- und Abwesenheit von Luft.

Konzentration	0.3%	0.45%	0.65%	1.00%
Gefrierpunkts-Depression im Vakuum	0.016—0.019	0.021	0.021	0.020—0.022
Gefrierpunkts-Depression bei Luft-Gegenwart	0.019	0.023	0.024	0.028

¹⁶⁾ K. Hess u. H. Friese, A. 450, 44, 52/53 [1926].

¹⁷⁾ vergl. dazu F. M. Raoult, Ztschr. physikal. Chem. 27, 648 [1898].

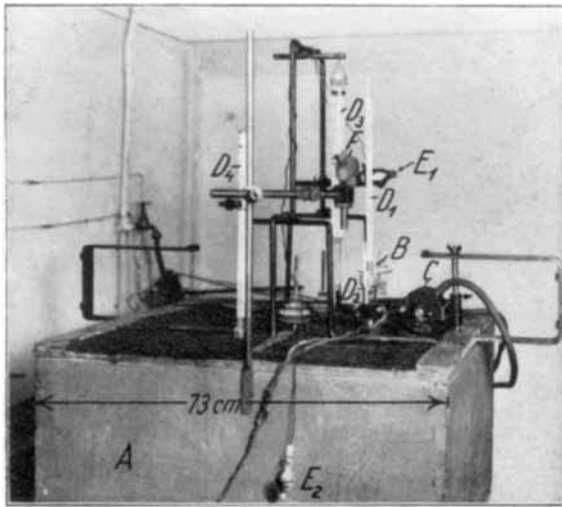


Fig. 9.

Messungen in wäßrigem Eisessig: Um den Einfluß von Wasser auf die Ausbildung der Gefrierpunkts-Depressionen bei Biosan-acetat-Eisessig-Lösungen kennenzulernen, wurde der Eisessig mit 0.33% Wasser versetzt (Gefrierpunkts-Depression 0.704° , entspr. Molgew. = 18.1, statt 18.0). Die Messung der Depressionen bei verschiedenen Konzentrationen an Biosan-acetat in diesem wäßrigen Eisessig¹⁸⁾ wurde wie oben ausgeführt und ergab die in Tabelle 3 angeführten Depressionen.

Tabelle 3. Gefrierpunkts-Depressionen von Biosan-acetat in wäßrigem Eisessig.

Konzentration in %	0.15	0.27	0.39	0.54	0.90
Depression in C°	0.010	0.015	0.015	0.015	0.015

Die Depressionen bei Gegenwart von Wasser sind danach auf keinen Fall größer, sondern sind sogar etwas kleiner gefunden als in absol. Eisessig^{18 a)}.

Cellulose-acetat: In Fig. 8 sind die unter den gleichen Bedingungen wie beim Biosan-acetat gemessenen Depressionen des Cellulose-acetates

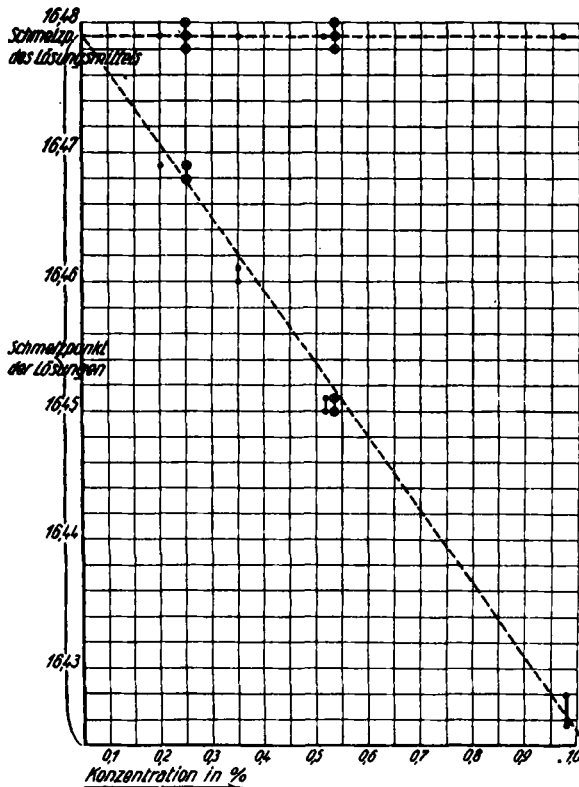


Fig. 8. Schmelzpunkts-Bestimmungen von Eisessig-Cellulose-acetat-Lösungen verschiedener Konzentration.

¹⁸⁾ Dabei Einhaltung einer möglichst konstanten Unterkühlung zur Vermeidung von Konzentrations-Verschiebungen des Wassers infolge Ausfrierens des Lösungsmittels.

^{18a)} Dadurch erledigt sich die in der vorangegangenen Mitteilung (Anmerk. 33) geäußerte Vermutung, daß die von Freudenberg beobachtete Krystallisations-Verzögerung durch einen größeren Wasser-Gehalt des Eisessigs mit bedingt sein könnte.

zusammengestellt. Die maximale Streuung der Depressionen ist hier $\pm 0.0015^0$ größenordnungsmaßig dieselbe wie im Falle des Biosan-acetates. Die für das Biosan-acetat beobachteten Streuungen sind also durch systematische Fehler bedingt.

Konzentrations-Bestimmung: Die Gesamt-Konzentration einer Bestimmungsserie wurde nach beendeter Messung durch Abdampfen einer eingewogenen Menge der Endlösung im Wägegöläschen aus dem Verdampfungsrückstand berechnet. Die Werte stimmten auf $\pm 0.5\%$ (absolut) überein. Die Einzel-Konzentrationen ließen sich dann leicht aus der gefundenen Gesamt-Konzentration und den einzelnen Einwagen errechnen.

Apparatur: Das Gefriergefäß entsprach dem früher beschriebenen¹⁹⁾. Der Eisenring des Rührers, der früher durch Emaillierung gegen den Eisessig geschützt war, war diesmal mit einer Platinhülle umgeben. Das Thermometer war ein auf 0.005^0 geteiltes Normalthermometer (P.T.R. 411 [1930]) mit einem Meßbereich von $15.5-17.5^{020)}$. Die Anordnung ergibt sich aus Fig. 9. Darin bedeutet A einen 120 l fassenden Thermostat mit energisch wirkendem doppeltem Rührwerk, B das Gefriergefäß, C den mit strömendem Wasser gekühlten Magneten. D₁ das Normalthermometer, D₂ das in einer Bohrung der einen Magnet-Backe befindliche Thermometer zur Messung der Magnet-Temperatur (Skala-Einteilung 0.5^0). D₃ großes Raum-Thermometer, D₄ Thermometer zur Messung der Badtemperatur (Beckmann-Thermometer, Einteilung in 0.01^0). E₁ Taschen-Batterie zur Beleuchtung des Normal-Thermometers, E₂ Kontakt dazu, F Ablesungs-Fernrohr. Die Messungen wurden im temperatur-konstanten Raum (17.5^0) ausgeführt. Die Badtemperatur wurde durch Hinzufügen kleiner Eisstückchen oder geringer Mengen warmen Wassers eingestellt. Die eingestellte Temperatur blieb genügend lange auf wenige 0.01^0 konstant, so daß ein anfangs eingebauter Footescher²¹⁾ Thermo-Regulator für kaltes Wasser keineswegs Vorteile bot.

Zusammenfassung und Folgerungen.

Durch die vorangehenden Versuche sind für die verwendete Apparatur die Fehlerquellen für die beobachteten Depressionen der Eisessig-Lösungen des Biosan-acetates erschöpfend nachgeprüft. Bei dem Vergleich der Krystallisations-Geschwindigkeit der Lösungen und des Lösungsmittels durch Schmelzpunkts-Diagramme in Abhängigkeit von Badtemperatur und Unterkühlung ergibt sich für das Biosan-acetat ein normales Verhalten; eine Krystallisations-Verzögerung der Lösungen, die größer als bei Lösungen bekannter Substanzen ist, wird nicht beobachtet. Das benutzte Untersuchungs-Verfahren stellt „kein eigens für Biosan-acetat zugeschnittenes Verfahren“²²⁾ dar, sondern ist mit dem von Raoult, Nernst und Abegg für Präzisions-Messungen bei absolut kleinen Depressionen ausgearbeiteten Verfahren identisch. Die Depressionen sind nicht durch Lösungsmittel-Reste oder durch Gegenwart von Wasser bedingt. Ein Wasser-Gehalt des Eisessigs

¹⁹⁾ K. Hess u. G. Schultze, A. 455, 93 [1927].

²⁰⁾ Vor jeder Ablesung des Thermometers durch leichtes seitliches Klopfen erschüttern.

²¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 33, 740 [1900].

²²⁾ Der angegebene Durchschnittswert errechnet sich nicht aus der angegebenen maximalen Streuung, sondern ist der tatsächliche Mittelwert aus zahlreichen Bestimmungen, bei der jeweils angegebenen Konzentration. Für ein Biosan-acetat errechnet sich 576, für Cellobiose-acetat 678.

²³⁾ K. Freudenberg u. E. Bruch, B. 63, 533 [1930]. Auch die in dieser Erwiderung angegebenen Schwankungen des scheinbaren Molekulargewichtes sind auf die unzulässige Versuchsführung zurückzuführen.

(z. B. von 0.3%) hat im Gegensatz zu dem Verhalten membranisierter quellbarer Acetyl-cellulosen²⁴⁾ keinen wesentlichen Einfluß auf die Depressionen. Früher beobachtete kleinere Schwankungen der Depressionen der Biosan-acetat-Lösungen finden in trivialen Ursachen ihre Erklärung.

In Tabelle 4 sind die aus den gefundenen Depressionen errechneten Molekulargewichte unter Berücksichtigung der auf S. 893 angegebenen Streuung zusammengestellt. Das entsprechende Molekulargewicht eines Biosan-acetates gilt für Konzentrationen bis etwa 0.4%. Diese Grenze entspricht möglicherweise einer Sättigungs-Konzentration des molekular-löslichen Biosan-acetates. Darüber sind weitere Versuche im Gang.

Der Auffassung der festgestellten Depressionen als reelle Wirkung osmotisch wirksamer Moleküle von der Größe eines Biosan-hexacetates stehen jedenfalls bisher keine experimentellen Tatsachen entgegen. Aus den kinetischen Meßversuchen von K. Freudenberg²⁵⁾ und W. Kuhn²⁶⁾ über die Hydrolyse des Biosans muß man entnehmen, daß hierdurch eine Entscheidung über die Frage, ob ein Biosan oder ein langkettiges Dextrin vorliegt, nicht herbeigeführt worden ist, weil, wie eindeutig aus Fig. 3²⁵⁾ dieser Abhandlung hervorgeht, die theoretisch für die Hydrolyse eines Biosans zu erwartende Reaktionsgeschwindigkeit praktisch mit der für ein Ketten-Molekül abgeleiteten zusammenfällt²⁷⁾ (in beiden Fällen gleiche Konstanten).

Tabelle 4. Streuung der Molekulargewichte von Biosan-acetat (Unterkühlungs-Methode.)

Konzentrat. %	$C^0 \times 10^{-3}$		Molekulargewichte		
	Max.- Wert	Min.- Wert	Max.- Wert	Min.- Wert	Durchschnitts- wert ²²⁾ .
0.034	3.5	2	670	380	520
0.134	11	8	650	470	520
0.138	9	8	670	590	590
0.141	8	6	920	690	690
0.157	13	8	760	470	610
0.283	16	14	750	660	660
0.295	20	18	630	570	605
0.445	23	20	870	750	820

Tabelle 4a. Streuung der Molekulargewichte von Cellobiose-acetat (Unterkühlungs-Methode.)

0.156	10	10	607	607
0.193	12	9	856	627
0.302	19	18	655	621
0.477	29	28	663	641
0.481	30	27	695	626
0.931	53	51	712	685

²⁴⁾ Eine Nachprüfung an faserigem Triacetat mit 0.3% Wasser enthaltendem Eisessig hat die früheren Ergebnisse (I. Mitteilung) auch unter strenger Berücksichtigung der Konvergenz-Temperatur in vollem Maße bestätigt.

²⁵⁾ B. 63, 15/16 ff. [1930].

²⁶⁾ B. 63, 1503 [1930].

²⁷⁾ Über die Stichtaltigkeit kinetischer Messungen zur Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen vergl. K. H. Meyer, H. Hopf u. H. Mark, B. 62, 1103 [1929], und W. Kuhn (l. c. S. 1508).

Eine weitere Präzisierung der Versuchs-Bedingungen ist mit Hilfe der beschriebenen Anordnung nicht mehr möglich. Will man die Genauigkeit der Bestimmung um eine oder mehrere Größenordnungen steigern, so sind grundsätzlich andere Versuchs-Anordnungen, wie z. B. die auf Richards, Untersuchungen zurückgehende Ausgleichmethode²⁸⁾, heranzuziehen.

Zum Schluß weisen wir darauf hin, daß auch in den zahlreichen anderen Fällen im Gebiete der Polysaccharide und ähnlicher Substanzen, in denen nur kleine Depressionen ermittelt werden, bei Anwendung der Unterkühlungs-Methode zunächst die alten Erfahrungen für Präzisionsmessungen berücksichtigt werden sollten, bevor eine grundsätzliche Ablehnung der klassischen Methoden für die Ermittlung der Molekulargewichte bei der in Frage stehenden Körperklasse erfolgt.

131. Eugen Bamann und Paul Laeverenz: Über den Einfluß der Spaltprodukte auf das optische Auswählen einer Esterase. (VI.¹⁾ Mitteil. „Über asymmetrische Ester-Hydrolyse durch Enzyme“ in der von R. Willstätter, R. Kuhn und E. Bamann begonnenen Untersuchungsreihe.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 30. Januar 1931.)

Als wir vor einigen Jahren begannen, die stereochemische Spezifität der ester-spaltenden Enzyme zu untersuchen, sahen wir eine Hauptaufgabe darin, die grundlegenden Arbeiten früherer Forscher in reaktionskinetischen Beziehungen zu ergänzen. Auf diesem Wege ist es auch sehr bald gelungen, einen sehr merkwürdigen Befund der Erklärung zugänglich zu machen, die Feststellung nämlich, daß durch Leber-Esterase des Schweines bei der Spaltung des racemischen Mandelsäure-äthylesters die rechtsdrehende Komponente, bei Versuchen dagegen, in denen die optisch aktiven Ester einzeln als Substrate angewandt wurden, die linksdrehende Komponente rascher verseift wird. Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs zwischen dem Verhalten des Racemates und dem der optischen Komponenten ergab sich aus dem Verhältnis der Affinitäten des Enzyms zu den optischen Antipoden und dem der Zerfalls-Geschwindigkeiten der Reaktions-Zwischenprodukte: „Obwohl der Links-Ester allein schneller gespalten wird als der Rechts-Ester, wird bei der Hydrolyse des Gemisches der Rechts-Ester bevorzugt, weil seine Affinität zur Esterase diejenige des Antipoden 3,2-fach übertrifft, während das Verhältnis der Hydrolysen-Geschwindigkeiten nur 1,6 : 1 zugunsten der Esterase-Linksester-Verbindung beträgt.“²⁾ Die Berücksichtigung der beiden genannten Einflüsse auf der Grundlage des Massenwirkungs-Gesetzes führte im Falle der Esterase aus Schweine-Leber zu einer annähernden Übereinstimmung der errechneten und experimentell gefundenen Werte, wohl deshalb, weil sich die Werte für

²⁸⁾ Th. W. Richards, Ztschr. physikal. Chem. **44**, 563 (1903); I. Ebert u. J. Lange, Ztschr. physikal. Chem. (A) **149**, 389 [1930].

¹⁾ Fortsetzung der II. und III. Mitteil. dieser Reihe: E. Bamann, B. **62**, 1538 [1929]; E. Bamann u. P. Laeverenz, B. **63**, 394 [1930].

²⁾ R. Willstätter, R. Kuhn u. E. Bamann, I. Mitteil., B. **61**, 886 [1928].