

darauf mit 20 ccm 90-proz. Methanol geschüttelt, wobei fast der gesamte Farbstoff in die untere Schicht ging. Das Benzin war nurmehr schwach gelb gefärbt und zeigte Banden bei 483, 449  $\mu$  (Carotin). Diese Lösung wurde entfernt und die dunkelrote Methanol-Lösung, deren Farbstoff ein breites Band mit dem Maximum bei 490  $\mu$  erkennen ließ, mit frischem Benzin überschichtet. Durch vorsichtigen Zusatz von etwas Wasser konnte dann der gesamte Farbstoff violett-metallisch glänzend in der Zwischenschicht ausgefällt werden. Nach kurzem Stehen wurde abgenutscht und mit etwas heißem Methanol gewaschen. Durch Auflösen in Pyridin und Zusatz von etwas Wasser wurden 2,5 mg Krystalle des Ovo-esters in Form von Rhomboedern, die oft schwalbenschwanz-artige Zwillinge bildeten, erhalten. Der Schmp. lag bei 245–248<sup>0</sup> nach G. Klein.

Die Krystalle sind gut löslich in Pyridin, Dioxan und Chloroform, sehr schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Bei der Verteilungsprobe geht der Ovo-ester in die alkohol. Schicht. Durch Verdünnen mit Wasser läßt er sich in das Benzin treiben. Dies gelingt auch nach Zusatz von Alkali. Er besitzt demnach im Gegensatz zum Astacin noch keine sauren Eigenschaften. Nach Verseifung des Ovo-esters wurden aus Pyridin-Wasser Krystalle erhalten, die nach Krystallform, Schmelzpunkt und Verteilungsverhalten mit Astacin identisch waren.

Für die weitere Bearbeitung des Astacins ist der Umstand günstig, daß der Farbstoff nach den angegebenen Verfahren auch aus dem Panzer gekochter Tiere unschwer krystallisiert zu erhalten ist. Hrn. A. L. Woff haben wir für viele wertvolle Ratschläge zu danken.

**104. Max Ulmann und Kurt Hess:  
Über Zustands-Änderungen in Lösungen von Cellobiose, Maltose  
und „Cellotriose“. (Osmometrische Untersuchungen an verdünnten  
Lösungen polymerer Kohlenhydrate, III. Mitteil.<sup>1)</sup>.)**

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

(Eingegangen am 11. Februar 1933.)

Ungeklärte Erscheinungen im Verhalten der natürlichen Polysaccharide und ihrer Abbauprodukte gegenüber Lösungsmitteln stellen die Aufgabe, die bisherigen Erfahrungen über Lösungsvorgänge bei den einfachen organischen Substanzen und im besonderen bei den bekannten Zuckern zu erweitern.

An verdünnten Lösungen der „Hendekamethyl-celotriose“ in Wasser wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß der Lösungs-Zustand dieser Substanz von Substanz-Konzentration,  $p_H$  der Lösung<sup>2)</sup> und Temperatur<sup>3)</sup> abhängt. Die bei Änderung dieser Bedingungen erfolgende Änderung der mittleren Molekülgröße verläuft unter Umständen, z. B. im Falle der Molekül-Verkleinerung, so langsam, daß der Vorgang kinetisch verfolgt werden kann. Für den zeitlichen Verlauf der Reaktion ist eine S-förmige Kurve charakteristisch.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: M. Ulmann, Biochem. Ztschr. **251**, 458 [1932]; II. Mitteil.: K. Hess u. M. Ulmann, A. **498**, 77 [1932].

<sup>2)</sup> vergl. II. I. c.

<sup>3)</sup> M. Ulmann u. K. Hess, B. **66**, 68 [1933].

Im folgenden wird über Erscheinungen bei Cellobiose-acetat und Maltose-acetat in Eisessig-Lösung berichtet, die sich eng an die Beobachtungen bei den Cellotriose-Lösungen anschließen. Die Bestimmung der osmotischen Drucke der Lösungen erfolgte wieder nach der Methode der isothermen Destillation<sup>4)</sup>.

#### Osmometrische Messungen in Eisessig.

Cellobiose-octacetat: Schmp. des Präparates: 221—222<sup>0</sup>, des Eisessigs 16.6<sup>0</sup>. Tabelle 1 enthält die an 0.47- und 0.55-proz. Lösungen bei 20<sup>0</sup> bestimmten osmotischen Drucke. Beginn der Messung 2 Stdn. nach Beendigung des sichtbaren Auflösungs-Vorganges. Bei diesen Konzentrationen entspricht das gefundene Mol.-Gew. 679 bzw. 708 dem theoretisch zu erwartenden Wert (678.3).

Tabelle 1: Cellobiose-octacetat in Eisessig; 20<sup>0</sup>.

Höhe der getragenen. Hg-Säule in mm bei 0 <sup>0</sup>	Versuchs- Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.- Geschwindig- keit in mm/Stdn.	
70.0	4	+ 4.98	+ 1.245	c = 0.4680 %; extra-
108.1	4	+ 1.60	+ 0.400	poliert. osmot. Druck
121.5	13	+ 1.32	+ 0.102	P = 126.0 mm Hg
43.9	2	+ 3.64	+ 1.820	= 0.1658 Atm.
97.8	3	+ 1.88	+ 0.626	Mol.-Gew. = <b>679.0</b>
98.6	5	+ 3.40	+ 0.680	c = 0.5505 %; intra-
179.9	5	— 2.95	— 0.590	poliert. osmot. Druck
151.4	2	— 0.29	— 0.145	P = 142 mm Hg =
46.7	5	+ 7.50	+ 1.500	0.1868 Atm.
115.2	10	+ 4.18	+ 0.418	Mol.-Gew. = <b>708.7</b>

Bei höheren Konzentrationen treten andere Verhältnisse auf: Hier stellt sich ein konstanter Lösungs-Zustand erst nach Verlauf mehrerer Stunden ein. Tabelle 2 und 3 enthalten die Versuchs-Ergebnisse für eine 0.70- und eine 0.88-proz. Lösung. Die 0.70-proz. Lösung ist bei 18—19<sup>0</sup> hergestellt worden. Erste Beobachtung des osmotischen Druckes 4 Stdn. nach klarer Auflösung der Substanz. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist der osmotische Druck anfangs sehr klein, die Substanz also noch nicht zu den Einzelmolekülen dispergiert. Der osmotische Druck steigt aber schnell an, um nach 9 Stdn. einen Haltepunkt zu erreichen, der einem bimolekularen Lösungs-Zustand entspricht. Im weiteren Verlauf steigt der osmotische Druck wieder und wird nach 2 Stdn. konstant. Er entspricht dann in erster Näherung der monomolekularen Lösung, bleibt aber ein wenig hinter dem dafür theoretisch zu erwartenden Wert zurück.

Die 0.88-proz. Lösung war bei ca. 25<sup>0</sup> hergestellt und mit Eiswasser auf 20<sup>0</sup> gekühlt worden. Als nach 1 Stde. mit den Messungen begonnen wurde (vergl. Tabelle 3) lag die dimere Stufe schon vor. Nach einer Induktions-Periode von 2 Stdn. begann der osmotische Druck zu steigen und entsprach nach 10 Stdn. (von Beginn der Lösung ab gerechnet) dem der monomolekularen Stufe, ohne diese aber ebenso wie oben ganz zu erreichen.

<sup>4)</sup> M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931]. Beschreibung der für Lösungen in Eisessig geeigneten Apparatur erfolgt demnächst an anderem Orte.

Tabelle 2: Zeitlicher Verlauf der Änderung des mittleren Molekulargewichts von Cellobiose-octacetat in Eisessig; 0.7024-proz. Lösung, 20°.

Höhe der getragenen Hg-Säule in mm bei 0°	Versuchs- Dauer in Stdtn.	Steighöhe in mm	Destillat.- Geschwindig- keit in mm/Stdtn.	Durch- schnittl. osmot. Druck in mm Hg	Mol.- Gew.
—	4	—	—	—	—
104.0	1	—1.20	—1.20	18.0	7133.8
104.0	1	—0.80	—0.80	45.0	2853.5
104.0	1	—0.80	—0.80	45.0	2853.5
104.0	1	—0.34	—0.34	79.0	1625.4
104.0	1	—0.18	—0.18	90.0	1426.8
104.0	4	—0.60	—0.15	92.5	1388.2
104.0	1	± 0.00	± 0.00	104.0	1234.7
104.0	1	+ 0.45	+ 0.45	128.5	999.3
104.0	6	+ 4.98	+ 0.830	164.5	780.6
112.0	3	+ 2.18	+ 0.727	164.5	780.6
32.0	3	+ 5.52	+ 1.840	164.5	780.6
65.1	2	+ 2.76	+ 1.380	164.5	780.6
196.9	4	—1.80	—0.450	164.5	780.6

Tabelle 3: Zeitlicher Verlauf der Änderung des mittleren Molekulargewichts von Cellobiose-octacetat in Eisessig; 0.8795-proz. Lösung, 20° (Fig. 1, I).

Höhe der getragenen Hg-Säule in mm bei 0°	Versuchs- Dauer in Stdtn.	Steighöhe in mm	Destillat.- Geschwindig- keit in mm/Stdtn.	Durch- schnittl. osmot. Druck in mm Hg	Mol.- Gew.
—	1	—	—	—	—
33.5	2	+ 1.90	+ 0.95	119.5	1345.5
33.5	1	+ 1.00	+ 1.00	123.0	1307.2
75.1	1	+ 0.62	+ 0.62	131.5	1222.7
75.1	1	+ 0.78	+ 0.78	147.0	1093.7
60.0	1	+ 1.18	+ 1.18	168.0	957.1
60.0	1	+ 1.37	+ 1.37	185.0	869.1
99.3	1	+ 1.06	+ 1.06	196.0	820.3
148.9	1	+ 0.60	+ 0.60	204.0	788.2
169.3	1	+ 0.40	+ 0.40	206.0	780.5
180.8	11	+ 3.00	+ 0.273	206.0	780.5
103.9	2	+ 2.22	+ 1.11	206.0	780.5
136.1	1	+ 0.77	+ 0.77	206.0	780.5

Tabelle 4: Maltose-octacetat in Eisessig; 20°.

Höhe der getragenen Hg-Säule in mm bei 0°	Versuchs- Dauer in Stdtn.	Steighöhe in mm	Destillat.- Geschwindig- keit in mm/Stdtn.	
49.1	3	+ 3.38	+ 1.126	c = 0.44087 %: intra- poliert. osmot. Druck P = 119.0 mm Hg = 0.1566 Atm. Mol.-Gew. = 677.3
68.8	2	+ 1.62	+ 0.810	
144.0	3	—1.22	—0.406	

Aus Fig. 1, I geht hervor, daß sich der Verlauf des Zerfalles  $(C_{12})_2 \rightarrow 2(C_{12})_1$  durch eine S-förmige Kurve wiedergeben läßt. Es sind hier, wie in

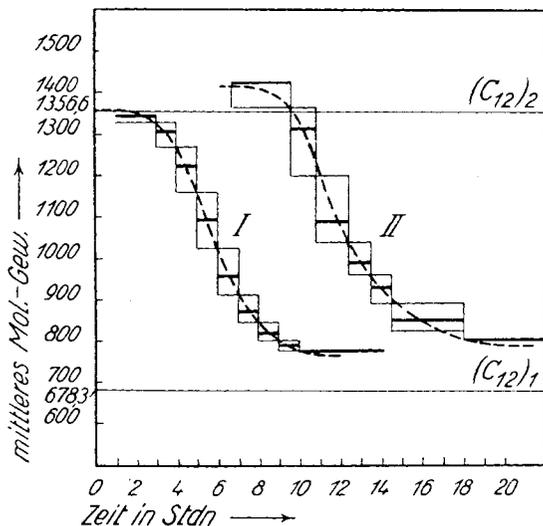


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der Umwandlung dimer  $\rightarrow$  monomer; I. Cellobiose-octacetat, II. Maltose-octacetat.

den früheren Fällen, die aus den gemessenen osmotischen Drücken sich ergebenden mittleren Molekulargewichte nach der Zeit aufgetragen. Maltose-octacetat: Schmp. des Präparates<sup>5)</sup> 156–157°. Eine 0.44-proz. Lösung in Eisessig ergab die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte, die dem theoretischen Mol.-Gew. von 678.3 entsprechen. Dagegen zeigte eine 0.88-proz. Lösung (vergl. Tabelle 5) noch nach 6 Stdn. einen wesentlich geringeren osmotischen Druck als zu erwarten war. Ähnlich wie bei Cellobiose-acetat, nahm der osmotische Druck mit der Zeit zu, wies einen Haltepunkt bei dem dimeren Lösungs-Zustand auf, und fiel schließlich nach Verlauf von 8 Stdn. auf eine dem monomolekularen Lösungs-Zustand fast entsprechende Größe ab. Auch in diesem Fall ist der Übergang  $(C_{12})_2 \rightarrow 2(C_{12})_1$  durch eine S-förmige Kurve charakterisiert (vergl. Fig. 1, II).

Tabelle 5: Zeitlicher Verlauf der Änderung des mittleren Molekulargewichts von Maltose-octacetat in Eisessig; 0.88175-proz. Lösung, 20° (Fig. 1, II).

Höhe der getragenen Hg-Säule in mm bei 0°	Versuchsdauer in Min.	Destillat-Geschwindigkeit in mm/Stdn.	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.
—	360	—	—	—
68.0	40	+ 0.52	100	1611.9
68.0	170	+ 0.70	113	1426.5
29.3	80	+ 1.50	123	1310.5
50.1	100	+ 1.65	148	1089.2
50.1	60	+ 1.85	163	988.9
50.1	60	+ 2.00	173	931.7
92.2	210	+ 1.56	190	848.4
142.2	240	+ 0.95	201	802.0
83.9	120	+ 1.90	201	802.0
114.5	120	+ 1.41	201	802.0
167.7	240	+ 0.52	201	802.0

<sup>5)</sup> Hergestellt nach P. Brigl u. P. Miste, Ztschr. physiol. Chem. **126**, 120 [1923].

Thermischer Effekt beim Übergang  $(C_{12})_2 \rightarrow 2(C_{12})_1$ . Im folgenden wird über die Versuche berichtet, die darauf hindeuten, daß diese Umwandlung ein endothermer Vorgang ist.

Wird aus einer Lösung von Cellobiose-acetat in Eisessig nach Eintritt des monomolekularen Lösungs-Zustandes die Substanz in üblicher Weise isoliert, so resultiert das Ausgangsmaterial, welches bei erneuter Lösung anfangs wieder die dimere Stufe gibt. Aber schon Abkühlen der Eisessig-Lösung bis zum teilweisen Auskrystallisieren des Lösungsmittels genügt, um die monomere Stufe in die dimere überzuführen.

Die oben beschriebene 0.88-proz. Lösung von Cellobiose-octacetat wurde außerhalb der Apparatur 2 Stdn. mit Eiswasser gekühlt, dann durch vorsichtiges Erwärmen der Eisessig zum Schmelzen gebracht und nachdem die anfänglich trübe Lösung klar geworden war, diese wieder in die Apparatur eingeführt. Alle 5—10 Min. wurde darauf die Geschwindigkeit, sowie die Richtung<sup>6)</sup> der isothermen Destillation bestimmt. In Fig. 2 sind 2 derartige Versuche wiedergegeben. Bei Versuch I beträgt die Höhe der Hg-Säule unter der porösen Platte 184.0 mm, bei Versuch II 115.5 mm. Beide Kurven lassen etwa 2 Stdn. nach Beginn des Schmelzens des Eisessigs einen Knick erkennen. Aus der Destillations-Geschwindigkeit vor dem Knickpunkt ergibt sich bei jedem Versuch ein osmotischer Druck, der dem dimeren Lösungs-Zustand, und nach dem Knickpunkt ein osmotischer Druck, der annähernd dem monomeren Zustand entspricht. Es fällt auf, daß die Umwandlung  $(C_{12})_2 \rightarrow 2(C_{12})_1$  unter diesen Umständen in so kurzer Zeit erfolgt gegenüber der etwa 10 Stdn. dauernden Umwandlung in Fig. 1, Kurve I.

Im rechten Ast der Kurve I der Fig. 2 beobachtet man nun eine Unregelmäßigkeit, die auch in Kurve II angedeutet ist. Erwartungsgemäß hätten die beobachteten Werte annähernd auf der gestrichelten Kurve liegen müssen. Aus dieser Abweichung folgt, daß die Destillations-Geschwindigkeit von der Platte zur Lösung eine zusätzliche Steigerung erfahren hat. Diese dürfte ihre Ursache in einer mit dem Zerfall des Komplexes  $(C_{12})_2$  auftretenden negativen Wärme-Tönung haben<sup>7)</sup>. Diese Folgerung wird durch weitere Versuche bestätigt.

Eine teilweise kristallisierte Cellobiose-acetat-Eisessig-Lösung (z. B. 0.88-proz.) wird durch schnelles Auftauen auf eine über Raum-Temperatur liegende Temperatur gebracht und dann der Wärme-Austausch mit der Umgebung beobachtet. Dabei erfolgt der Temperatur-Ausgleich nicht stetig, sondern zeigt nach einer bestimmten Zeit eine deutlich erkennbare Beschleunigung. Die Abhängigkeit des zeitlichen Auftretens dieser negativen Wärme-Tönung und ihrer Größe von verschiedenen Versuchs-Bedingungen (Dauer des Einfrierens der Lösung, Art des Auftauens u. a.) läßt sich noch nicht genau übersehen, so daß vorläufig von der Wiedergabe von Einzelheiten dieses thermischen Effektes abgesehen wird.

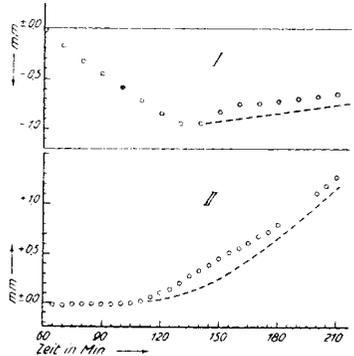


Fig. 2. Änderung des Destillations-Vorganges beim spontanen \*) Übergang des dimeren in den monomeren Lösungs-Zustand.

\*) Ablese-Genauigkeit  $\pm 0.01$  mm.

<sup>6)</sup> Richtung von der Platte zur Lösung oder umgekehrt.

<sup>7)</sup> Temperatur-Störungen im Thermostaten können ein ähnliches Abweichen der beobachteten Punkte von der theoretischen Kurve bewirken, doch tritt im Gegensatz zum oben beschriebenen Fall nach erneuter Temperatur-Konstanz ein völliger Ausgleich der Abweichungen ein.

## Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher.

Da K. Freudenberg<sup>8)</sup> als maßgebendes Lösungsmittel für die Bestimmung der Molekülgröße der „Hendekamethyl-cellobiose“ schmelzenden Campher angibt, so wurden zum Vergleich auch Mol.-Gew.-Bestimmungen von Cellobiose-acetat und Maltose-acetat in Campher ausgeführt. Aus Tabelle 6 geht hervor, daß unter den Bedingungen der Schmelzpunkts-Bestimmung Cellobiose-acetat bimolekular, Maltose-acetat monomolekular ist. Cellobiose-acetat verhält sich demnach in Campher analog wie „Cello-triose-methylat“, indem es in diesem Lösungsmittel den höher polymeren Lösungs-Zustand zu erkennen gibt.

Tabelle 6: Mol.-Gew.-Bestimmungen in Campher (Schmp. 178.1°).

				gef.	ber.
Cellobiose-octacetat	6.66 mg in	105.32 mg	(6.33%)	$\Delta = 1.9^0$	1332 678.3
Cellobiose-octacetat	8.39 „ „	104.47 „	(8.03%)	$\Delta = 2.4^0$	1334 678.3
Cellobiose-octacetat	9.19 „ „	105.90 „	(8.68%)	$\Delta = 2.5^0$	1389 678.3
Maltose-octacetat	15.41 „ „	187.02 „	(8.24%)	$\Delta = 4.3^0$	766 678.3
Maltose-octacetat	8.29 „ „	105.3 „	(7.87%)	$\Delta = 4.3^0$	732 678.3
Hendekamethyl-cellobiose	6.66 „ „	103.4 „	(6.44%)	$\Delta = 4.1^0$	628 658.4

## Folgerungen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß auch bei der Auflösung von Cellobiose-octacetat und Maltose-octacetat kompliziertere Vorgänge vorliegen, als bisher angenommen worden ist. Beide Zucker-Derivate lösen sich in Eisessig zunächst zu einer dimeren Form auf, welche erst im Verlaufe längerer Zeit in die monomere Form übergeht. Bei diesem Übergang ergibt sich eine strenge Analogie mit dem Verhalten der „Hendekamethyl-cellobiose“ in Wasser in dem Sinne, daß sich auch hier die Umwandlung des höher molekularen Zustandes in den niedermolekularen gemäß eines S-förmigen Kurvenverlaufes<sup>9)</sup> vollzieht. Während bei der wäßrigen „Cellobiose“-Lösung die Bedingungen bekannt sind, unter denen dieser Zucker in der trimeren Stufe beständig ist, bleibt es vorläufig unbekannt, unter welchen Verhältnissen bei den beiden untersuchten Zucker-acetaten die dimere Form in Eisessig unverändert bleibt.

Offenbar hängt auch hier die höher polymere Form von der Natur des Lösungsmittels ab, wie aus dem Vergleich der Mol.-Gew.-Bestimmungen von Cellobiose-acetat in Eisessig und Campher hervorgeht. Dabei ist freilich zu berücksichtigen, daß die Bestimmungen in Campher gegenüber denen nach der osmometrischen Methode insofern unsicher sind, als die Bestimmung sich nur auf den Zustand im Augenblick des Schmelzens der Mischung bezieht und unbekannt bleibt, wie sich dieser Zustand mit der Zeit ändert. Zur Beurteilung des Molekulargewichts unbekannter Substanzen ist es demzufolge nicht nur erforderlich, Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln vorzunehmen, sondern auch dabei Methoden zu verwenden, die eine zeitliche Änderung des Lösungs-Zustandes festzustellen gestatten. Im

<sup>8)</sup> K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. **494**, 41, 58 [1932].

<sup>9)</sup> vergl. auch die Verhältnisse beim  $\alpha$ -Dextrin von F. Schardinger: M. Ulmann, Biochem. Ztschr. **251**, 458 [1932].

besonderen vermögen Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher bei Zuckern durchaus kein für Konstitutionsfragen<sup>10)</sup> eindeutiges Bild zu liefern.

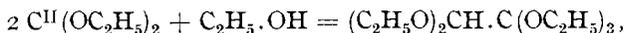
Nachdem erwiesen ist, daß die Depolymerisations-Vorgänge bei verschiedenartigen Lösungen von Cellobiose, Maltose, „Cellotriöse“ und  $\alpha$ -Dextrin übereinstimmend durch S-förmige Kurven charakterisiert sind, liegt die Annahme nahe, daß in allen 4 Fällen die dem Kurvenverlauf zugrundeliegenden Vorgänge ähnlicher Natur sind. Es ist zu erwarten, daß die aufgedeckten Erscheinungen auch für andere Fälle zutreffen, und daß daher derartigen Vorgängen für die Kohlenhydrat-Chemie eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Bei der Erweiterung des Versuchsmaterials soll besonders auf die Frage Rücksicht genommen werden, ob die je nach den Lösungsbedingungen stabile oder instabile polymere Form in einem Zusammenhang mit dem „Krystall-Molekül“<sup>11)</sup> steht.

**105. Helmuth Scheibler und Anton Schmidt: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, VI. Mitteil.: Über Tri-[kohlenoxyd-diäthylacetal]-äthylalkoholat (Heptaäthoxy-propan) und über den Reaktions-Verlauf der „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ des Diäthoxy-essigesters.**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. März 1933.)

Diäthoxy-essigester erleidet unter der Einwirkung von Natriumäthylat bei 50–60° eine eigenartige Spaltung, bei der Kohlenoxyd-diäthylacetal (Diäthoxy-methylen), eine Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoffatom, entsteht<sup>1)</sup>. Die ungewöhliche Reaktionsfähigkeit dieser Methylenverbindung erschwert ihre Darstellung in reinem Zustand; doch ließen sich mehrere Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals unter den Einwirkungsprodukten von Natriumäthylat auf Diäthoxy-essigester isolieren<sup>2)</sup>. Genauer charakterisiert sind Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester (Pentaäthoxy-äthan), das sich aus 2 Mol. Kohlenoxyd-acetal und 1 Mol. Äthylalkohol bildet:



und eine aus 1 Mol. Kohlenoxyd und 2 Mol. Kohlenoxyd-diäthylacetal zusammengesetzte Verbindung, wahrscheinlich Tetraäthoxy-cyclopropa-

<sup>10)</sup> W. N. Haworth, E. L. Hirst u. O. Ant-Wuorinen, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2368; es sei außerdem darauf hingewiesen, daß bei der Benutzung von Campher und ähnlichen Substanzen für Mol.-Gew.-Bestimmungen die Möglichkeit von Verbindungs-Bildung zwischen Lösungsmittel und Substanzen berücksichtigt werden muß; vergl. Hess, Trogus u. Tomonari in Ztschr. physikal. Chem. (B) **16**, 351, 374, **17**, 241 [1932].

<sup>11)</sup> Über diesen Begriff vergl. z. B. K. Weissenberg, Ztschr. physikal. Chem. (A) **139**, 529 [1928]. <sup>1)</sup> H. Scheibler, B. **59**, 1022 [1926].

<sup>2)</sup> H. Scheibler, W. Beiser u. W. Krabbe, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 131 [1932].