

Orcin: Der Rückstand der Dampf-Destillation wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda geschüttelt und der Äther verdampft. Der Rückstand wird mit genügend Wasser extrahiert und vom Ungelösten abfiltriert. Die wäßrige Lösung wird wieder ausgesalzen und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird schließlich im Vakuum destilliert, wobei man zwei Fraktionen (A: Sdp.₂ 120–130° und B: Sdp.₂ 140–160°) erhält. Der Vorlauf A (etwa 0.45 g), eine gegen 74° schmelzende, krystallinische Masse, bildet nach dem Umlösen aus Wasser, dann aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 58° und zeigt alle Farbenreaktionen des Orcins; mit wasser-haltigem Orcin keine Schmp.-Depression.

Olivetol: Der Nachlauf B (etwa 0.4 g) verwandelt sich beim Umlösen aus Wasser in farblose Prismen vom Schmp. 40–41°. Im Exsiccator verflüssigt sich die Substanz unter Wasser-Abgabe. An der Luft verfärbt sie sich ziemlich rasch. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht, mit Chlorkalk vorübergehend rot. Eine Mischprobe mit dem Olivetol aus Olivetersäure zeigt keine Schmp.-Depression.

5.08 mg Sbst. (wasser-frei): 13.60 mg CO₂, 3.91 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.28, H 8.96. Gef. C 72.98, H 8.61.

5.60 mg Sbst. (wasser-haltig): 0.52 mg Gew.-Verlust (im Vakuum bei 80°).

C₁₁H₁₆O₂ + H₂O. Ber. H₂O 9.10 Gef. H₂O 9.33.

155. W. Philippoff: Über eine einfache Anordnung zur Messung von kleinen Leitfähigkeiten ($\kappa \approx 10^{-8}$) nicht-wäßriger Lösungen.

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

(Eingegangen am 24. März 1934.)

I. Fragestellung und Wahl der Meßmethode.

Die Möglichkeit, osmotische Drucke von Lösungen sehr geringer Konzentration mit großer Genauigkeit zu bestimmen, die durch die von M. Ulmann im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete Methode¹⁾ gegeben ist, ließ es wünschenswert erscheinen, derartige Lösungen gleichzeitig auch durch ihre Leitfähigkeit zu charakterisieren. Da es sich zunächst um Eisessig-Lösungen²⁾ handelte, wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hess eine Anordnung entwickelt, die den für dieses Lösungsmittel gestellten Anforderungen entspricht. Da dabei einige neue Gesichtspunkte (z. B. die Verwendung von 50 Hz Wechselstrom) befolgt wurden und eine längere praktische Erprobung die Zuverlässigkeit dieser Anordnung erwiesen hat, soll sie im folgenden kurz beschrieben werden.

Die spez. Leitfähigkeit der benutzten wasser-freien Essigsäure vom Schmp. 16.635° ± 0.005³⁾ beträgt etwa 2×10^{-8} . Da nach Vorversuchen⁴⁾ die zu erwartenden Effekte klein sind, war eine möglichst große Empfindlichkeit

¹⁾ M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931], **164**, 318 [1933].

²⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933].

³⁾ Es ist dies der von Hrn. M. Ulmann ermittelte Schmelzpunkt des reinsten Eisessigs (vergl. eine später folgende Mitteilung).

⁴⁾ vergl. K. Hess, B. **63**, 518, 523 [1930]; E. Garthe u. K. Hess, B. **64**, 882 [1931].

der Messung anzustreben. Dies ließe sich grundsätzlich auch mit einer normalen Leitfähigkeits-Apparatur nach Kohlrausch erreichen, wie sie auch für Messungen an Eisessig von mehreren Autoren benutzt worden ist⁵⁾. Bei diesen Messungen handelt es sich aber entweder um die Bestimmung der Eigenleitfähigkeit des Eisessigs oder um Messungen an konzentrierteren Lösungen, bei denen die Leitfähigkeits-Unterschiede verhältnismäßig groß sind. Im vorliegenden Falle kommt es demgegenüber auf eine möglichst empfindliche Messung von Leitfähigkeits-Unterschieden bei sehr verdünnten Eisessig-Lösungen an.

Um in diesem Fall mit der Kohlrauschschen Anordnung messen zu können, ist ein Meßwiderstand von höchstens 10^4 Ohm anzuwenden, der bei einer spez. Leitfähigkeit von 2×10^{-8} eine Widerstandskapazität von 2×10^{-4} erfordert, was erheblich unterhalb der kleinsten, direkt eichbaren Größe (5×10^{-2}) liegt.

Zu den Eichschwierigkeiten kommt die weitere Unannehmlichkeit hinzu, daß unter diesen Umständen auch ein verhältnismäßig großes Meßgefäß notwendig wäre. Ein großes Meßgefäß war nicht erwünscht, weil Serienmessungen an nicht leicht beschaffbaren Substanzen durchgeführt werden sollten.

Die Verwendung von Gleichstrom zur Messung von Elektrolyt-Widerständen, wie sie gelegentlich⁶⁾ ausgeführt wurde, ist unsicher. Bei kleinen Spannungen treten Störungen infolge Polarisations-Effekten auf, bei höheren Spannungen erfolgt eine Abnahme der Leitfähigkeit durch „elektrische Reinigung“⁷⁾. In beiden Fällen kann der gemessene Wert bis zu $1^{1/2}$ Größen-Ordnungen unterhalb des bei Verwendung von Wechselstrom bestimmten Wertes liegen. Bekanntlich ist in vielen Fällen auch der technische Wechselstrom (50 Hz) für Leitfähigkeiten herangezogen worden³⁾ (konduktometrische Titration nach G. Jander und Mitarbeitern). Die besondere Eignung dieser geringen Frequenz für Leitfähigkeitsmessungen ist aber bisher unseres Wissens in der Literatur nicht erörtert worden.

II. Theoretische Grundlagen.

Es wurde die Frage der Frequenz-Auswahl für Leitfähigkeits-Messungen an der bekannten Ersatz-Schaltung⁹⁾ des Leitfähigkeits-Gefäßes untersucht. Bei dieser Schaltung wird das Leitfähigkeits-Gefäß durch

⁵⁾ K. Hopfgartner, *Monatsh. Chem.* **33**, 123 [1912]; P. Walden, *Ztschr. physikal. Chem.* **54**, 158 [1906]; I. Kendall u. P. M. Gross, *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 1426 [1921]; Patten, *Journ. physical Chem.* **6**, 654 [1902]; N. F. Hall u. H. H. Voge, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 239 [1933]; D. A. Mac Innes u. T. Shedlowsky, *Journ. Amer. chem. Soc.* **54**, 1429 [1932]; A. W. Scholl, A. W. Hutchison u. H. C. Chandler, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 3081 [1933]; W. C. Eichelberger u. V. R. LaMer, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 3633 [1933].

⁶⁾ M. Rabinowitsch, *Ztschr. physikal. Chem.* **119**, 59 [1926]; B. P. Bruns, *Ztschr. physikal. Chem.* **118**, 89 [1925]; L. Ebert, Leitfähigkeit in flüssigen Elektrolyten im Handbuch d. experimentell. Physik **12**, 1 [1932], S. 65.

⁷⁾ L. Ebert, l. c., S. 66; E. Baars, *Handb. d. Physik* **13**, 13 [1928], S. 404.

⁸⁾ E. Rother, G. Jander u. O. Pfundt, *Chem. Fabr.* **5**, 9, 19 [1932]; G. Jander u. H. Schorstein, *Angew. Chem.* **45**, 701 [1932]; G. Jander u. O. Pfundt, *Die visuelle Leitfähigkeits-Titration* (Verlag F. Encke, Stuttgart [1929]).

⁹⁾ vergl. bei L. Ebert, l. c., S. 50—54.

einen Ohmschen Widerstand (bedingt durch die Leitfähigkeit κ), eine Parallel-Kapazität C_1 (bedingt durch die Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ) und eine Reihen-Kapazität C_2 (bedingt durch die Polarisations-Effekte) ersetzt. Betrachtet man das statische Feld der Elektroden (bedingt durch ϵ) und das Strömungsfeld (bedingt durch κ), und nimmt man zur Vereinfachung an, daß beide Felder ähnlich und als homogenes Feld von zwei Platten-Elektroden von der Fläche Q im Abstände d aufzufassen sind, so berechnet sich der Widerstand der Meßzelle zu:

$$R = d/Q \times 1/\kappa = C_R/\kappa \text{ Ohm} \quad (1)$$

Die Kapazität der Zelle beträgt: $\epsilon_0 = 1/36 \pi \cdot 10^{11}$

$$C_1 = \epsilon \cdot \epsilon_0 Q/d = 0.0884 \epsilon/C_R \times 10^{-12} \text{ Farad} \quad (2)$$

Die Polarisations-Effekte kann man als Kapazität auffassen, die von der elektrostatischen Doppelschicht an der Elektroden-Oberfläche herrührt und proportional dieser anzusetzen ist:

$$C_2 = P \cdot Q \text{ Farad} \quad (3)$$

Zur Schätzung der Größen-Ordnung von P bei blanken Elektroden wird die bekannte Formel von Kohlrausch zugrunde gelegt¹⁰⁾:

$$R_{\min} = 2500/q \quad (4)$$

welche den kleinsten, mit 0.1% Genauigkeit bei 1000 Hz zu messenden Widerstand angibt.

Der bei Gegenwart der Polarisation gemessene Widerstand beträgt¹¹⁾:

$$R' = R \cdot \sqrt{1 + 1/\omega^2 C_2^2} R^2 \quad (5)$$

Durch Vereinigung von 3, 4 und 5 errechnet sich für P ein Wert von 1.4 μ F/qcm.

Für platinierete Elektroden wird ein Wert von 50–100 μ F/qcm angegeben¹²⁾. Da Vorversuche gezeigt haben, daß im vorliegendem Falle platinierete Elektroden nicht verwendbar sind¹³⁾, wird im folgenden mit dem oben für blanke Platin-Elektroden ermittelten Wert gerechnet.

Der für die gesamte Ersatz-Schaltung zu erwartende Meßfehler ist in folgender Weise geschätzt worden: Der Einfluß der Kapazitäten auf die Größe des Scheinwiderstandes der Zelle wird sicher unter 0.1% liegen, wenn folgende Beziehungen gelten:

$$(2 \cdot \pi \cdot f \cdot R \cdot C_1)^2 = 0.001 \ll 1 \quad (6)$$

$$(2 \cdot \pi \cdot f \cdot R \cdot C_2)^2 = 1000 \gg 1 \quad (7)$$

Setzt man in diese Beziehungen Gleichungen 1, 2 und 3 ein, so ergibt sich bei einem Elektroden-Abstand von 0.2 cm für die Frequenz f , bei der die Messung der Leitfähigkeit κ mit 0.1% Fehler ohne Störung durch die

¹⁰⁾ F. Kohlrausch u. L. Holborn, *Leitvermögen d. Elektrolyte* (Leipzig, 1898), S. 11. ¹¹⁾ E. Baars, *Handbuch d. Physik* **16**, 24, S. 595 [1927].

¹²⁾ vergl. z. B. Ebert, l. c., S. 22. Für Hg-Elektroden: T. Erdely Gruz u. G. G. Kromrey, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **157**, 213 [1931].

¹³⁾ Es ist bekannt, daß bei verdünnten Lösungen und kleinen Leitfähigkeiten Störungen infolge Adsorption des gelösten Stoffes durch das fein verteilte Platin auftreten können; vergl. Ebert, l. c., S. 50; Ostwald-Luther-Drucker, *Physiko-chem. Messungen* (5. Aufl., 1931). S. 606.

Kapazitäten (also nur mit einem Abgleich der Brücke für den Widerstand der Zelle) vorgenommen werden kann:

$$7 \times 10^7 \leq f/x \leq 6/\epsilon \times 10^{10} \tag{8}$$

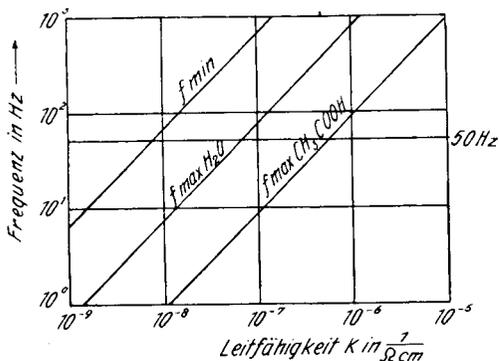


Fig. 1. Frequenz-Bereich.

Aus Figur 1 ergibt sich der Frequenz-Bereich, bei dem die Messung der Leitfähigkeit mit dem angegebenen Fehler von 0.1% durchgeführt werden kann. Bei 50 Hz, also Leitfähigkeiten von 10^{-7} bei wäßrigen Lösungen ($\epsilon = 80$) bzw. 10^{-8} bis 10^{-6} bei Eisessig-Lösungen ($\epsilon = 6.4$), so daß der in Frage stehende Wert $x = 2 \times 10^{-8}$ einwandfrei in den fehlerfreien Bereich fällt.

Bei Verwendung von platinieren Elektroden besteht übrigens die Möglichkeit, den Meßbereich noch um zwei Größen-Ordnungen nach oben zu erweitern, während nach unten hin bei Abgleich der Kapazitäten beliebige kleine Leitfähigkeiten bei jeder Frequenz meßbar sind.

Es soll noch besonders darauf hingewiesen werden, daß die Betrachtungen nur die Größen-Ordnungen angeben und nur für Gefäße gelten, die näherungsweise gleiche elektrostatische Felder und Strömungsfelder haben. Bei Messung von größeren Leitfähigkeiten, bei denen Gefäße anderer Art verwendet werden, trifft die Vorstellung des Platten-Kondensators nicht mehr zu, so daß dieser Fall noch einer besonderen Diskussion bedarf. Außerdem sei darauf aufmerksam gemacht, daß bei der oben durchgeführten Rechnung die Fehler sich zum Teil kompensieren können, so daß die angegebene Fehlergrenze eine Höchstgrenze für den möglichen Fehler bedeutet.

III. Gewählte Schaltung.

Auf Grund von einfachen Überlegungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ist die in Figur 2 dargestellte Brücken-Schaltung gewählt worden, wobei als Nullstrom-Anzeiger wegen besonderer Einfachheit

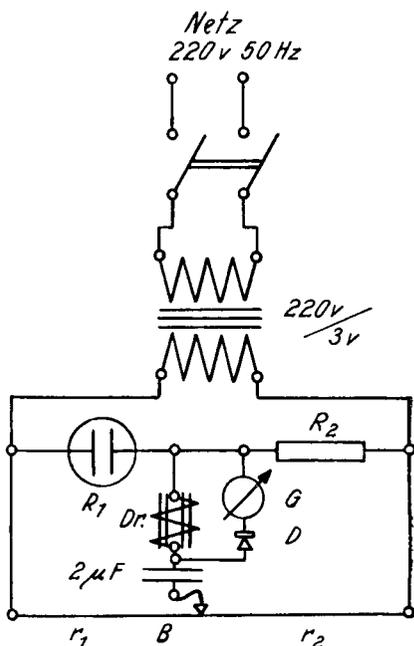


Fig. 2. Schaltungsschema. B Brückendraht, R_1 Leitfähigkeitsgefäß, R_2 Vergleichswiderstand, D Detektor, G Galvanometer, Dr Drossel.

und Empfindlichkeit eine Anordnung mit Krystall-Detektor¹⁴⁾ verwendet wurde.

Für den Krystall-Detektor gilt bekanntlich als Gleichrichter-Charakteristik eine Parabel, so daß kleine Spannungen bzw. Ströme nicht gleichgerichtet werden. Dadurch wird die Einstellung des Minimums ungenau, so daß bei Widerständen von 5×10^4 Ohm noch mit 1 mm Einstell-Genauigkeit der Brücke gerechnet werden kann, während bei 10^6 Ohm das Minimum nur auf etwa ± 20 mm festgelegt werden kann. Um dennoch zu einer scharfen Einstellung zu kommen, wurde folgende Eigenschaft der Brücken-Schaltung benutzt. Bekanntlich ist der Brücken-Strom bei einer Gleichstrom-Brückenschaltung (gültig auch in unserem Falle, weil nur Ohmsche Widerstände im Stromkreis vorliegen):

$$i_0 = J \cdot \frac{R_1 r_2 - R_2 r_1}{r_g (R_1 + R_2 + r_1 + r_2) + (R_1 + r_1) (R_2 + r_2)} \quad (9)$$

Hierbei bedeutet r_g den Galvanometer-Widerstand, R_1 den unbekanntem Widerstand, R_2 den Vergleichs-Widerstand, r_1 und r_2 die zugehörigen Brückendraht-Widerstände und J den gesamten, durch die Schaltung fließenden Strom. Unter Einführung des Brücken-Verhältnisses $x = r_1 / (r_1 + r_2)$ und $x_0 = R_1 / (R_1 + R_2)$ erhält man den Brücken-Strom bei Verstimmung des Gleichgewichtes um Δx zu:

$$i_0 = J \cdot \frac{r}{x_0 R_2} \cdot \Delta x \cdot \left(1 + (1 - 2x_0) \frac{r}{x_0 R_2} \right)^{-1} \quad (10)$$

Dabei ist $r_g \ll R_2$, $r \ll R_2$ (praktisch etwa $r_g = 1000$ Ohm, $R = 10^5$ Ohm, $r = 10$ Ohm).

Im vorliegenden Falle ist die Abhängigkeit des Brücken-Stromes i_0 von der Verstimmung Δx gegeben durch:

$$i_0 = J \cdot (r/x_0 \cdot R_2) \Delta x \quad (11)$$

Es besteht also eine Proportionalität zwischen i_0 und Δx . Praktisch ergeben unter den vorliegenden Verhältnissen gleiche Verschiebungen des Schleifkontaktes aus der Null-Lage heraus gleiche Ströme, unabhängig von der Lage des Minimums auf dem Brücken-Draht. Man kann also gleiche Ausschläge am Anzeige-Instrument rechts und links von der Minimumlage da einstellen, wo die Abhängigkeit von Strom und Verschiebung groß ist. Die Lage des Minimums erhält man als Mittelwert der Einstellungen. Über die erreichte Genauigkeit vergl. unten.

Bezüglich des Meßbereiches hat sich gezeigt, daß Widerstände von 10^6 Ohm bequem mit einem Vergleichs-Widerstand von 1.6×10^5 Ohm zu messen sind. Dieser Vergleichs-Widerstand läßt sich in derselben Schaltung unmittelbar mit einem Normal-Widerstand von 2×10^4 Ohm vergleichen, und infolgedessen leicht kontrollieren, wodurch sich ein genau eingestellter Wert erübrigt.

Als Vergleichs-Widerstand ist ein „Superwatt Dralowid“-Widerstand verwendet worden; also ein Kohlen-Widerstand, der zum Schutz gegen äußere Einflüsse in ein Paraffinölbad eingesetzt wurde. Kontroll-Messungen über längere Zeiträume haben die Konstanz des Widerstandes

¹⁴⁾ vergl. F. L. Hahn, Ztschr. Elektrochem. **36**, 989 [1930]; G. Jander u. H. Mane-gold, Ztschr. allgem. anorgan. Chem. **134**, 283 [1924].

erwiesen. Der Widerstand ist induktions-frei und verursacht höchstens Störungen infolge etwaiger Temperatur-Schwankungen (Temperatur-Koeffizient etwa $1/20\% / 1^{\circ}\text{C}$).

Als Schleifdraht wurde eine Einmeter-Brücke in gestreckter Ausführung verwendet (Widerstand $r = 13.4$ Ohm); als Spannungsquelle diente ein Klingel-Transformator von $3/220$ Volt 50 Hz. Die maximale, an der Brücke angelegte Spannung ist durch die Erwärmung des Brücken-Drahtes begrenzt.

Als Detektor diente ein einfacher Rundfunk-Detektor. Zur Vermeidung von Störungen in der Brücke wurde der Brückenzweig mit Gleichstrom-Sperre, bestehend aus Drosselspule und $2\ \mu\text{F}$ Kondensator versehen. Als Anzeige-Instrument haben wir ein Pyrometer-Millivoltmeter (Zeiger-Instrument!) mit einer Empfindlichkeit von 10^{-7} A/skt verwendet. Dadurch wird eine einfache Einstellung der Brücke mit „visueller Einstellung“ erreicht.

Das Leitfähigkeits-Gefäß bestand aus einer Pipette aus Quarz, in der blanke Platin-Elektroden von 2×4 cm in einem Abstände von 2 mm eingebaut waren. Das Gefäß ist mit einer Füllrichtung (vergl. Fig. 3) versehen, die ein Einfüllen ohne Umgießen an der Luft gestattet.

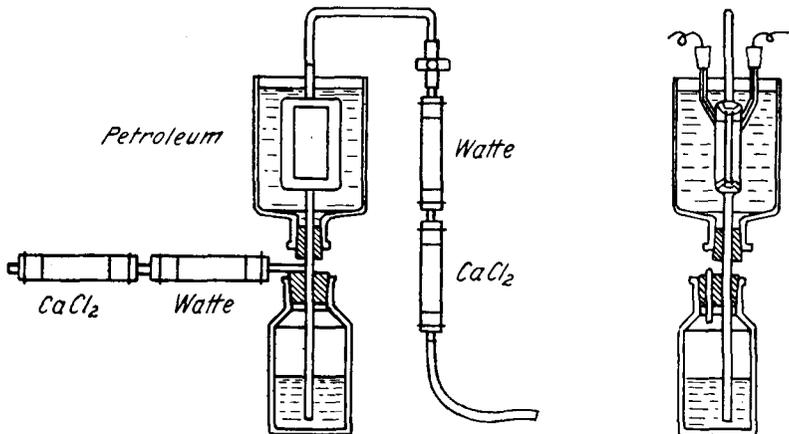


Fig. 3. Leitfähigkeitsgefäß mit Füllrichtung.

Die Widerstands-Kapazität eines solchen Gefäßes beträgt etwa 0.03, so daß die Normal-Lösung von 0.001 Mol. KCl in Wasser mit einer spez. Leitfähigkeit = 0.0012 einen Widerstand von nur 25 Ohm ergibt. Einen derartigen Widerstand kann man mit der üblichen Methode nicht mehr genau messen. Es wurde daher folgendes Verfahren angewendet, das für Gefäße mit bliebig kleiner Widerstands-Kapazität brauchbar ist: Nach Gleichung 2 ergibt sich die Differenz der Kapazität einer leeren und einer mit Flüssigkeit von der $\text{DK} = \epsilon$ gefüllten Zelle zu $\Delta C = (\epsilon - 1) \times 0.0884 / C_R \mu\text{F}$. Bestimmt man die Kapazitäts-Änderungen¹⁵⁾ mit Flüssigkeiten bekannter DK und extrapoliert auf unendliche DK durch Auftragen der jeweils ge-

¹⁵⁾ Mit Hilfe einer Apparatur zur Messung von kleinen DK-Änderungen für Dipol-Untersuchungen.

messenen Kapazität als Funktion von $1/(\epsilon-1)$, so erhält man den wahren Wert für die Widerstands-Kapazität als Abschnitt auf der Ordinate (Fig. 4).

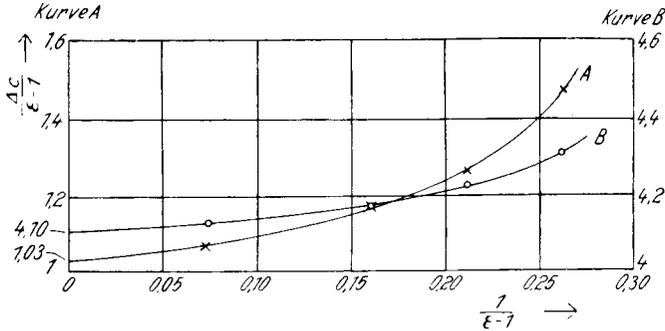


Fig. 4. Eichkurven der Leitfähigkeitsgefäße, ermittelt mit der Kapazitäts-Meßapparatur.

Dieses Verfahren ist die Umkehrung des bekannten „elektrolytischen Troges“ zur Messung von Feldbildern. Um die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens zu beweisen, wurde eine kleine Zelle untersucht, deren Widerstands-Kapazität mit der Normal-Lösung bestimmt wurde. Das Ergebnis zeigt Figur 4. [Mit 0.01-n. KCl-Lösung mit $\kappa_{20} = 0.00128^{16}$] ist $1/C_{R_x} = 1.038 \times 11.3 = 11.72$ gemessen worden, während aus Kapazitäts-Versuchen $1/C_{R_x} = 1.03 \times 11.3 = 11.65$ folgt; vergl. Kurve A.]

IV. Meß-Ergebnisse.

Um die Verwendbarkeit der beschriebenen Anordnung zur Messung von Leitfähigkeiten der Größen-Ordnung 10^{-8} zu prüfen, wurde zunächst

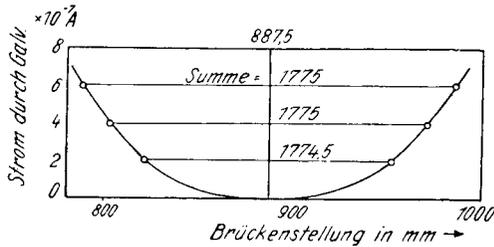


Fig. 5. Einstellkurve.

entsprechend Figur 5 das Null-Instrument auf verschiedene Ausschläge rechts und links vom Minimum eingestellt. Dabei war die Meßzelle mit Eisessig gefüllt und zeigte einen Widerstand von 1.32×10^6 Ohm, entsprechend einer Leitfähigkeit von 1.65×10^{-8} . Die Summen der Ausschläge stimmen auf etwa 1 mm überein, was einer Einstellgenauigkeit von etwa 0.2% entspricht. Darauf wurde die Zelle mit einer Eisessig-Lösung (ein bekanntes Zucker-acetat) gefüllt und der Widerstand im Verlauf von 9 Stdn. kontrolliert. Der Widerstand blieb dabei innerhalb von etwa 2% konstant ($20^0 \pm 0.5^0$).

¹⁶⁾ Kohlrausch u. Holborn, l. c., S. 207.

Weitere Beispiele vergl. in der unten folgenden Mitteilung von Ulmann und Hess.

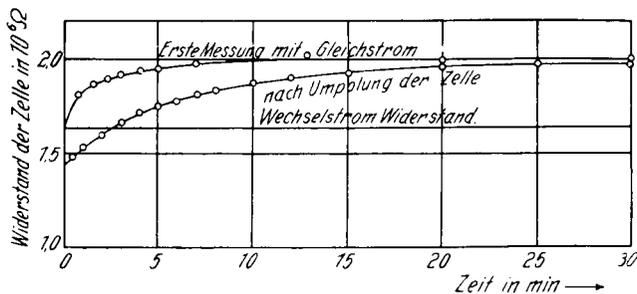


Fig. 6. Versuche mit Gleich- und Wechselstrom.

In Figur 6 ist das Ergebnis bei Verwendung von 4 V Gleichspannung und 3 V Wechselspannung wiedergegeben, woraus hervorgeht, daß bei Gleichstrom Zeit-Effekte bis zu $\frac{1}{2}$ Stde. Dauer auftreten können und außerdem der gemessene Wert um etwa 25 % höher liegt als bei Verwendung von Wechselströmen.

Hrn. Prof. Dr. Kurt Hess möchte ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besonderen Dank aussprechen.

156. Max Ulmann und Kurt Hess: Über den Lösungs-Zustand von Cellobiose- und Maltose-octacetat in Eisessig (Osmometrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen polymerer Kohlenhydrate, V. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 24. März 1934.)

In der III. Mitteilung²⁾ wurde über Zustands-Änderungen berichtet, die nach Beendigung des sichtbaren Auflösungs Vorganges von Cellobiose- und Maltose-acetat in Eisessig bei Lösungen beobachtet werden, deren Konzentrationen (0.7—0.88 %) etwas unterhalb des Sättigungspunktes liegen. Beide Substanzen zeigen zunächst nur kleine osmotische Drucke, die erst allmählich den für die Molekülgröße zu erwartenden Wert erreichen. Der zeitlich verfolgbare Übergang der kleinen Werte für den osmotischen Druck in den zu erwartenden Endwert verläuft nicht kontinuierlich, sondern ist durch das Auftreten eines längere Zeit konstant bleibenden Lösungs-Zustandes charakterisiert, in dem der osmotische Druck einer Auflösung der Substanz bis zu dimeren Molekülen entspricht.

Da im Vergleich mit den Erscheinungen³⁾ an der krystallisierten Acetylcellulose II (Grenzdextrin-acetat)⁴⁾ auch das Verhalten der Substanzen in stark verdünnten Lösungen interessierte, wurde der osmotische Druck von Cellobiose- und Maltose-octacetat auch in Konzentrationen

¹⁾ IV. Mitteil.: K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933].

²⁾ M. Ulmann u. K. Hess, B. **66**, 495 [1933]. ³⁾ vergl. IV. Mitteil., I. c.

⁴⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 52 [1931]; K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, A. **501**, 49 [1933].