

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

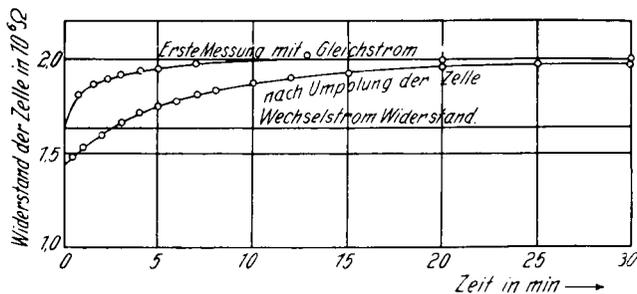


Fig. 6. Versuche mit Gleich- und Wechselstrom.

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].

unterhalb der angegebenen Werte gemessen⁵⁾. Tabelle I enthält die mit Cellobiose-acetat (Schmp. 221–222⁰) ausgeführten Bestimmungen⁶⁾. Es handelt sich dabei um drei Versuchs-Reihen (a, b, c). Die Konzentrationen wurden durch fortgesetztes Verdünnen einer Ausgangs-Lösung hergestellt. Zur

Tabelle I. Cellobiose-octacetat in Eisessig; 20⁰.

Höhe der getragenen Hg-Säule in mm bei 0 ⁰	Versuchs-Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.-Geschwindigk. in mm/Stdn.	
—	4	—	—	a) c = 0.492 %, intrapol. osmot. Druck P = 130.0 mm
110.5	4	+2.26	+0.565	Hg = 0.17105 Atm.
72.5	2	+3.36	+1.680	Mol.-Gew. = 692 ± 2
133.1	10	−0.88	−0.088	
—	1	—	—	b) c = 0.3578 %, intrapol. osmot. Druck P = 106.0 mm
55.3	3	+1.54	+0.513	Hg = 0.1395 Atm.
162.6	3	−1.70	−0.567	Mol.-Gew. = 617 ± 2
126.0	10	−1.98	−0.198	
46.0	2	+1.26	+0.610	
—	1	—	—	a) c = 0.287 %, intrapol. osmot. Druck P = 95.5 mm
122.7	2	−1.55	−0.775	Hg = 0.12553 Atm.
72.5	4	+2.22	+0.555	Mol.-Gew. = 550 ± 2
95.0	10	±0.00	±0.000	
—	1	—	—	c) c = 0.234 %, intrapol. osmot. Druck P = 85.0 mm
37.2	3	+1.74	+0.580	Hg = 0.1118 Atm.
143.1	4	−2.82	−0.705	Mol.-Gew. = 503 ± 2
114.5	4	−1.42	−0.355	
—	1	—	—	b) c = 0.2013 %, intrapol. osmot. Druck P = 78.0 mm
48.7	4	+1.62	+0.405	Hg = 0.1026 Atm.
157.0	3	−3.20	−1.067	Mol.-Gew. = 472 ± 3
88.4	10	−1.32	−0.132	
—	1	—	—	c) c = 0.1514 %, intrapol. osmot. Druck P = 69.0 mm
149.0	2	−1.96	−0.980	Hg = 0.09079 Atm.
24.8	2	+1.05	+0.525	Mol.-Gew. = 401 ± 3
101.8	5	−1.96	−0.392	
—	1	—	—	c) c = 0.1170 %, intrapol. osmot. Druck P = 62.5 mm
93.6	4	−1.50	−0.375	Hg = 0.08224 Atm.
75.0	3	−0.52	−0.173	Mol.-Gew. = 342 ± 3
40.1	4	+1.04	+0.260	
127.0	5	−3.82	−0.764	
—	1	—	—	b) c = 0.0755 % intrapol. osmot. Druck P = 40.0 mm
85.0	3	−1.84	−0.613	Hg = 0.05263 Atm.
59.5	5	−1.32	−0.264	Mol.-Gew. = 345 ± 4
16.7	10	+3.26	+0.326	
40.1	10	±0.00	±0.000	
—	1	—	—	a) c = 0.0656 % intrapol. osmot. Druck P = 35.0 mm
80.4	2	−2.30	−1.150	Hg = 0.04605 Atm.
56.3	4	−2.14	−0.535	Mol.-Gew. = 342 ± 4
25.0	4	+1.82	+0.255	
35.1	10	±0.00	±0.000	

⁵⁾ Versuchs-Anordnung vergl. M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) 156, 419 [1931], 164, 318 [1933].

⁶⁾ Schmp. des Eisessigs 16.635 ± 0.005⁰.

leichteren Übersicht sind auch die aus den osmotischen Drücken sich errechnenden Molekulargewichte angeführt (theoret. Wert 678.3). In Fig. 1 ist das Ergebnis für beide Acetate⁷⁾ wiedergegeben.

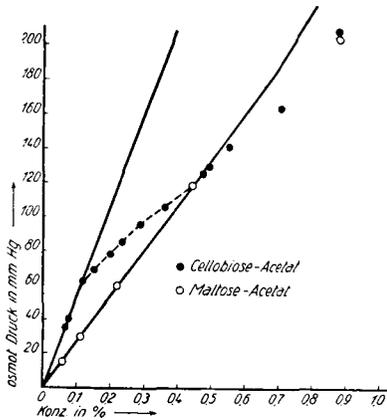


Fig. 1. Osmotischer Druck von Maltose-octacetat und von Cellobiose-octacetat.

Danach unterscheiden sich Cellobiose- und Maltose-octacetat typisch dadurch voneinander, daß die Lösungen von Cellobiose-acetat unterhalb von etwa 0.5 % nicht mehr dem van't Hoff'schen Gesetz ($P/c = K$) gehorchen, während dieses bei Maltose-acetat bis zu den geringsten Konzentrationen gilt. Der osmotische Druck in Cellobiose-acetat-Eisessig-Lösungen nimmt unterhalb 0.5 % mit abnehmender Konzentration zwar ab (vergl. die gestrichelte Kurve der Figur 1), aber weniger stark als zu erwarten ist. Erst von etwa 0.13 % ab, ist die Druck-Abnahme wieder proportional der Konzentration.

Aus diesen Beobachtungen muß gefolgert werden daß in Lösungen von Cellobiose-acetat zwischen 0.5 und 0.13 % die Zahl der den osmotischen Druck bedingenden Moleküle sich in unerwarteter Weise stetig vergrößert (bis auf das Doppelte der zu erwartenden Zahl), während Maltose-acetat sich völlig normal verhält.

Es sei besonders hervorgehoben, daß die vorstehend beschriebene Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration von grundsätzlich anderer Art ist, als wie sie in höher konzentrierten Lösungen bald nach der Auflösung beobachtet wird. Während nach Beendigung des sichtbaren Auflösungs Vorganges von Cellobiose-acetat und Maltose-acetat die molekularen Änderungen innerhalb der Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, erfolgt die Einstellung eines Lösungs-Gleichgewichtes bei den verdünntesten Cellobiose-acetat-Lösungen mit großer, bei den gegebenen Versuchs-Bedingungen nicht meßbarer Geschwindigkeit. Außerdem ändert sich der osmotische Druck der Lösung kontinuierlich mit der jeweiligen Konzentration, ohne daß charakteristische Werte, die, wie im Gebiet der höheren Konzentrationen, auf die Ausbildung charakteristischer Stufen hinweisen, auftreten⁸⁾.

Werden die verdünnten Cellobiose-acetat-Lösungen, die einen abnorm großen osmotischen Druck aufweisen, aus welchem sich Molekulargewichte bis zu der halben Größe eines Cellobiose-acetat-Moleküles errechnen würden, eingengt, oder wird die Substanz durch Eingießen der Eisessig-Lösung in Wasser wiedergewonnen, so erhält man das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. In den verdünnten Lösungen ist also keine Spaltung hydrolytischer

⁷⁾ Die Messungs-Ergebnisse für Maltose-acetat (0.2—0.05 %) vergl. M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **164**, 318 [1933], S. 324; vergl. auch die III. Mitteil., 1. c.

⁸⁾ vergl. z. B. auch das Verhalten des α -Dextrins von F. Schardinger in Wasser: M. Ulmann, Biochem. Ztschr. **251**, 458 [1932], sowie das Verhalten der kristallisierten Acetyl-cellulose II in Eisessig (vergl. IV. Mitteil., 1. c.).

oder acetolytischer Art eingetreten. Die die Erhöhung des osmotischen Druckes bedingende Erhöhung der Zahl der osmotisch wirksamen Anteile muß daher auf eine andere Ursache zurückgeführt werden.

A. Hantzsch und K. S. Caldwell⁹⁾ haben in einer Untersuchung über abnorm große Ionen-Beweglichkeiten auf eine Anzahl von Fällen hingewiesen, bei denen in organischen Lösungsmitteln (beispielsweise auch in Eisessig) ein kleineres Molekulargewicht gefunden wird als der Theorie entspricht. Durch Leitfähigkeits-Messungen wird von diesen Autoren wahrscheinlich gemacht, daß diese Erscheinung durch Bildung eines dissoziierenden Komplexes zwischen Substanz und Lösungsmittel verursacht ist¹⁰⁾. Ähnliche Erscheinungen behandeln auch die Arbeiten von H. Meerwein und Mitarbeitern¹¹⁾ über die Vergrößerung der Ionisations-Fähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung.

Es lag nahe, auch im Falle der Lösung von Cellobiose-acetat in Eisessig die Bildung eines Komplexes zwischen Substanz und Lösungsmittel anzunehmen, der bei kleineren Konzentrationen in Ionen dissoziiert. Unter diesen Umständen sollte der unerwarteten Erhöhung des osmotischen Druckes eine Änderung der Leitfähigkeit in dem betreffenden Gebiet parallel gehen, während bei Maltose-acetat, das sich osmometrisch normal verhält, ein Leitfähigkeits-Effekt nicht zu erwarten ist.

Die Leitfähigkeits-Messungen wurden mit der in der vorangehenden Mitteilung¹²⁾ beschriebenen Anordnung ausgeführt. Die Meß-Ergebnisse sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt. Wie aus Figur 2 und 3 trotz einer gewissen Streuung der Meßwerte deutlich hervorgeht, verhalten sich die

Tabelle 2. Leitfähigkeit von Maltose-octacetat in Eisessig.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
g in 100 ccm	κ	$\kappa - \kappa_0$	g in 100 ccm	κ	$\kappa - \kappa_0$
0.8973	2.05×10^{-8}	0.35×10^{-8}	0.7154	2.15×10^{-8}	0.50×10^{-8}
0.7691	2.15	0.45	0.5564	2.15	0.50
0.5982	2.25	0.55	0.4173	2.15	0.50
0.4591	2.20	0.50	0.3130	2.15	0.50
0.3365	2.25	0.55	0.2276	2.15	0.50
0.2447	2.15	0.45	0.1138	2.20	0.55
0.1223	2.25	0.55	0.0569	2.00	0.35
0.0000	1.70	0.00	0.0000	1.65	0.00

⁹⁾ A. Hantzsch u. K. S. Caldwell, Ztschr. physikal. Chem. **58**, 575 [1907].

¹⁰⁾ vergl. auch die zahlreichen Erfahrungen von P. Walden, z. B. in P. Walden: Das Leitvermögen der Lösungen [1924].

¹¹⁾ H. Meerwein und Mitarbeiter, Schriften Königsberg. Gelehrt. 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. **134**, 51 [1932]; B. **66**, 411 [1933].

¹²⁾ W. Philippoff, B. **67**, 811 [1934].

Tabelle 3. Leitfähigkeit von Cellobiose-octacetat in Eisessig.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
g in 100 ccm	κ	$\kappa - \kappa_0$	g in 100 ccm	κ	$\kappa - \kappa_0$
0.7967	2.30×10^{-8}	0.50×10^{-8}	—	—	—
0.6829	2.35	0.55	—	—	—
0.5311	2.35	0.55	0.2340	3.20×10^{-8}	1.10×10^{-8}
0.3983	2.50	0.70	0.1170	2.95	0.85
0.2987	2.75	0.95	0.0580	2.70	0.60
0.1493	2.75	0.95	0.0000	2.10	0.00
0.0000	1.80	0.00	—	—	—
3. Messungsreihe			4. Messungsreihe		
0.7286	2.75×10^{-8}	0.42×10^{-8}	0.6429	2.95×10^{-8}	0.50×10^{-8}
0.5667	2.90	0.57	0.5000	3.15	0.70
0.4250	2.90	0.57	0.3750	3.20	0.75
0.3187	3.15	0.82	0.2812	3.45	1.00
0.2318	3.20	0.87	0.2045	3.30	0.85
0.1159	3.10	0.77	0.1022	3.35	0.90
0.0579	3.00	0.67	0.0511	3.20	0.75
0.0289	2.90	0.57	0.0000	2.45	0.00
0.0000	2.33	0.00	—	—	—

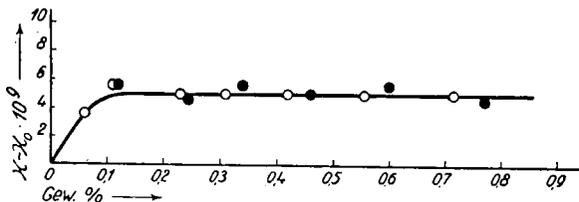


Fig. 2. Leitfähigkeit von Maltose-octacetat.

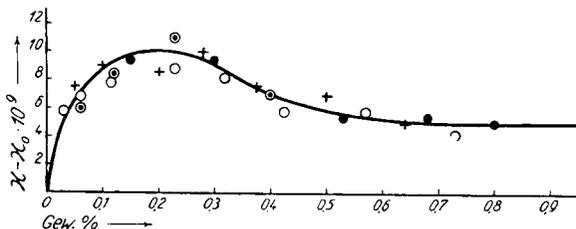


Fig. 3. Leitfähigkeit von Cellobiose-octacetat.

Lösungen von Maltose- und Cellobiose-acetat grundsätzlich verschieden (vergl. auch Fig. 4).

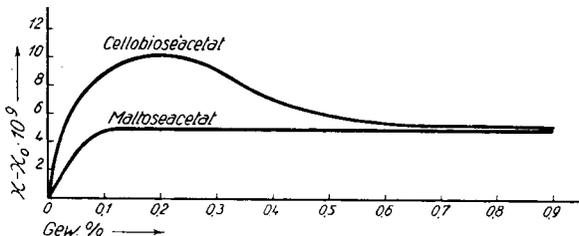
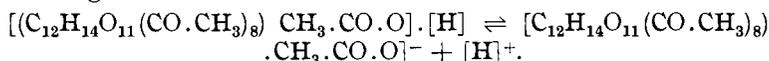


Fig. 4. Vergleich der Leitfähigkeiten von Maltose-octacetat und Cellobiose-octacetat.

Während bei Maltose zwischen 0.8–0.1% die Leitfähigkeit des reinen Eisessigs ($\kappa = 1.7 \times 10^{-8}$) eine von der Konzentration der Substanz unabhängige, geringe Erhöhung aufweist, zeigt Cellobiose von etwa 0.5% ab eine von der Konzentration wesentlich abhängige Leitfähigkeit. Die Erscheinung steht in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß Cellobiose-acetat mit Eisessig einen Komplex bildet, der unterhalb 0.5% merklich dissoziiert und der, wie aus der Bestimmung des osmotischen Druckes hervorgeht, bei etwa 0.1% praktisch vollkommen dissoziiert ist, etwa gemäß der Formulierung:



Den Lösungen von Maltose-acetat in Eisessig entsprechend, verhalten sich übrigens auch verd. Lösungen von Glucose-pentacetat in Eisessig, wie es auf Grund der osmotischen Bestimmung an Glucose-acetat¹³⁾ erwartet werden konnte (vergl. Tabelle 4 und Figur 5).

Tabelle 4. Leitfähigkeit von Pentacetyl-glucose in Eisessig.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
g in 100 ccm	κ	$\kappa - \kappa_0$	g in 100 ccm	κ	$\kappa - \kappa_0$
0.7747	2.30×10^{-8}	0.40×10^{-8}	0.6880	2.60×10^{-8}	0.46×10^{-8}
0.6018	2.40	0.50	0.5351	2.80	0.66
0.4513	2.40	0.40	0.4013	2.75	0.61
0.3385	2.55	0.65	0.3010	2.85	0.71
0.2462	2.50	0.60	0.2189	2.90	0.76
0.1231	2.65	0.75	0.1094	2.85	0.71
0.0615	2.50	0.60	0.0547	2.80	0.66
0.0000	1.90	0.00	0.0300	2.69	0.55
—	—	—	0.0000	2.14	0.00

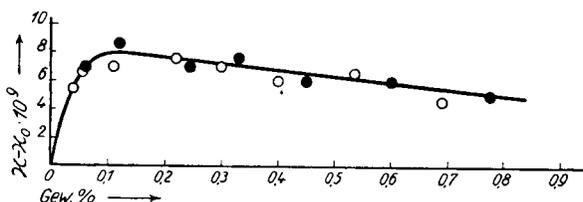


Fig. 5. Leitfähigkeit von Pentacetyl-glucose.

Es sei bemerkt, daß der bei verd. Cellobiose-acetat-Eisessig-Lösungen durch osmometrische Untersuchungen aufgefundene und durch Leitfähigkeits-Messungen eindeutig als Elektrolyt-Dissoziation nachgewiesene Effekt im Falle des früher untersuchten Grenz-dextrin-acetates 2 nicht auftritt¹⁴⁾. Auch dieses Ergebnis zeigt, daß der bei Cellobiose-acetat in verdünnten Lösungen beobachtete osmotische Effekt ganz anderer Natur ist, als der früher mehrfach in wäßrigen Lösungen, sowie in Eisessig nachgewiesene stufenweise Zerfall größerer Molekül-Einheiten.

¹³⁾ M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) 164, 318 [1933].

¹⁴⁾ Ausführliche Mitteilung erfolgt demnächst.