

### 243. Max Ulmann: Weitere Mitteilungen über den Lösungs-Zustand technischer Acetyl-cellulose (Cellit) (Osmometrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen polymerer Kohlenhydrate, VIII. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 25. Mai 1935.)

#### 1) Einleitung.

In der letzten Mitteilung ist über Bestimmung osmotischer Drucke auf Grund vergleichender Dampfspannungs-Messungen einer zweiten und dritten Fraktion technischer Acetyl-cellulose (Cellit) in Eisessig berichtet worden. Beide Präparate zeigen übereinstimmend konzentrationsvariable Molekulargewichte: mit abnehmender Konzentration zerfallen die Moleküle stufenweise bis zu der Größe eines Biose-anhydrid-acetates. Unterschiede bestehen in den Konzentrations-Intervallen, in denen die verschiedenen Dispergierungs-Stufen auftreten; die niedriger viscose Fraktion III ist in Eisessig leichter dispergierbar als Fraktion II. Die Untersuchung der höchst viscosen Fraktion I (relat. Viscosität<sup>2)</sup>: 26.25 gegenüber Fraktion II: 8.12 und Fraktion III: 4.32) war wegen ihres Aschen-Gehaltes, der Komplikationen erwarten ließ, zunächst zurückgestellt worden. Da aber für einen vollständigen Vergleich des osmotrischen Verhaltens der Cellit-Fraktion mit den viscosimetrischen Eigenschaften<sup>3)</sup> auch die Kenntnis der Fraktion I wünschenswert ist, wurde in Ergänzung der früheren Messungen an Fraktion II und III auch die asche-haltige Fraktion I untersucht.

Durch in üblicher Weise ausgeführte Elektrodialyse in Wasser ließ sich die Asche aus Fraktion I praktisch vollständig entfernen. Um gleichzeitig den Einfluß des Asche-Gehaltes auf die Dispergierung kennenzulernen, wurden die osmometrischen Untersuchungen an dem asche-haltigen (0.1%<sup>4)</sup>) und dem asche-freien Präparat ausgeführt. Beide Präparate sind durch Leitfähigkeits-Messungen in Eisessig noch näher charakterisiert worden (vergl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

	Asche	Leitfähigkeit in Eisessig: $\kappa = 2.02 \times 10^{-8}$	
		0.45 %	0.50 %
Cellit-Fraktion I, undialysiert .....	0.1 %	$5.2 \times 10^{-8}$	$5.2 \times 10^{-8}$
Cellit-Fraktion I, dialysiert .....	—	$3.4 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-8}$

#### 2) Bestimmung des osmotischen Druckes von Cellit-Fraktion I in Eisessig-Lösung.

Die Arbeitsweise ist die gleiche wie früher; die verschiedenen Konzentrationen wurden durch allmähliches Verdünnen einer Ausgangs-Lösung von 0.5 bzw. 0.6% Substanz in 100 ccm Eisessig (Schmp.  $16.635 \pm 0.005^0$ ) hergestellt. In Tabelle 2 sind die Messungs-Ergebnisse für die undialysierte und in Tabelle 3 die für die dialysierte Fraktion zusammengestellt. Aus den

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: M. Ulmann, B. 68, 134 [1935].

<sup>2)</sup> 2 g in 100 ccm Aceton (enthaltend 2% Wasser) im Capillar-Viscosimeter.

<sup>3)</sup> vergl. K. Hess u. W. Philippoff, B. 68, 688 [1935].

<sup>4)</sup> 0.1% Asche entspricht bei einem Mol.-Gew. von beispielsweise 35 in einer 0.5-proz. Lösung der Gesamt-substanz einem osmotischen Druck von nur 0.25 mm Hg.

Tabelle 2: Cellit-Fraktion I, undialysiert. Abhängigkeit des osmotischen Druckes P bzw. des Mol.-Gew. von der Konzentration: 0.5—0.025%, 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steig-höhe in mm	Destillat.-Geschwindigkeit in mm Hg	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	5	—	—	—	a) $c = 0.5010\%$ intrapol. osmot. Druck $P = 55.6$ mm Hg = 0.07316 Atm. Mol.-Gew. = <b>1644</b> $\pm$ 10
127.6	2	-4.22	-2.110	38.0	
76.2	10	-4.74	-0.474	55.6	
90.0	4	-3.20	-0.800	55.6	
35.7	5	+2.34	+0.468	55.6	
77.8	3	-1.54	-0.513	55.6	
—	2	—	—	—	b) $c = 0.4071\%$ $P = 53.5$ mm Hg = 0.07039 Atm. Mol.-Gew. = <b>1391</b> $\pm$ 10
95.1	3	-3.50	-1.167	45.0	
65.7	2	-0.96	-0.480	45.0	
61.9	12	-2.32	-0.193	53.5	
102.5	3	-3.38	-1.127	53.5	
65.7	15	-4.23	-0.282	53.5	
92.8	2	-1.80	-0.900	53.5	
—	2	—	—	—	c) $c = 0.3562\%$ $P = 65.0$ mm Hg = 0.08553 Atm. Mol.-Gew. = <b>1001</b> $\pm$ 15
112.4	3	-3.30	-1.100	65.0	
75.2	5	-1.22	-0.240	65.0	
58.7	10	+1.46	+0.146	65.0	
—	1	—	—	—	d) $c = 0.2933\%$ $P = 52.2$ mm Hg = 0.06868 Atm. Mol.-Gew. = <b>1027</b> $\pm$ 10
116.9	2	-3.02	-1.510	52.2	
78.0	5	-3.02	-0.604	52.2	
39.7	3	+0.88	+0.293	52.2	
50.5	10	+0.42	+0.042	52.2	
—	1	—	—	—	e) $c = 0.2199\%$ $P = 58.5$ mm Hg = 0.07698 Atm. Mol.-Gew. = <b>685</b> $\pm$ 3
94.0	1.5	-1.96	-1.310	39.0	
94.0	1.5	—	—	—	
94.1	5	-4.26	-0.852	58.5	
79.5	4	-2.02	-0.505	58.5	
41.1	4	+1.66	+0.415	58.5	
—	1	—	—	—	f) $c = 0.1649\%$ $P = 15.8$ mm Hg = 0.02079 Atm. Mol.-Gew. = <b>1909</b> $\pm$ 25
99.3	2	-3.78	-1.890	15.8	
38.9	3	-1.58	-0.527	15.8	
44.9	13	-8.60	-0.661	15.8	
60.3	3	-3.20	-1.067	15.8	
14.5	6	+0.18	+0.030	15.8	
—	1	—	—	—	g) $c = 0.1008\%$ $P = 9.8$ mm Hg = 0.01290 Atm. Mol.-Gew. = <b>1885</b> $\pm$ 40
86.4	2	-3.54	-1.770	9.8	
41.9	3	-2.22	-0.740	9.8	
50.2	4	-3.76	-0.940	9.8	
10.0	10	$\pm 0.00$	$\pm 0.000$	9.8	
—	1	—	—	—	h) $c = 0.0504\%$ $P = 4.6$ mm Hg = 0.006053 Atm. Mol.-Gew. = <b>2003</b> $\pm$ 80
64.0	3	-4.06	-1.353	4.6	
31.3	5	-3.06	-0.610	4.6	
5.0	10	-0.10	-0.010	4.6	
—	1	—	—	—	i) $c = 0.025\%$ $P = 2.4$ mm Hg = 0.003158 Atm. Mol.-Gew. = <b>1908</b> $\pm$ 150
72.0	2	-3.32	-1.660	2.4	
32.9	5	-3.62	-0.724	2.4	
9.9	10	-1.84	-0.184	2.4	

Tabelle 3: Cellit-Fraktion I, dialysiert. Abhängigkeit des osmotischen Druckes P bzw. des Mol.-Gew. von der Konzentration: 0.6—0.039%, 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.-Geschwindigkeit in mm Hg	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	15	—	—	—	a) c = 0.600% intrapol.
87.4	3	—5.66	—1.887	6.0	osmot. Druck P = 6.0 mm
38.7	4	—3.06	—0.765	6.0	Hg = 0.007895 Atm.
25.3	5	—2.22	—0.444	6.0	Mol.-Gew. = <b>18281</b> ± 600
—	1	—	—	—	b) c = 0.500% P = 10.3 mm
76.7	2	—3.50	—1.750	4.8	Hg = 0.01355 Atm.
33.6	1	—0.66	—0.660	4.8	Mol.-Gew. = <b>8874</b> ± 200
30.7	5	—2.26	—0.452	10.3	
11.4	10	—0.26	—0.026	10.3	
65.2	2	—2.42	—1.210	10.3	
—	2	—	—	—	c) c = 0.400% P = 12.0 mm
75.3	3	—4.52	—1.507	8.0	Hg = 0.01579 Atm.
50.0	2	—1.88	—0.940	8.0	Mol.-Gew. = <b>6094</b> ± 100
40.8	4	—2.58	—0.645	12.0	
89.0	1	—1.72	—1.720	12.0	
11.9	10	±0.00	±0.000	12.0	
—	1	—	—	—	d) c = 0.345% P = 22.6 mm
70.8	1	—1.42	—1.420	11.3	Hg = 0.02974 Atm.
69.3	3	—3.58	—1.193	18.8	Mol.-Gew. = <b>2791</b> ± 25
39.9	2	—1.00	—0.500	18.8	
39.9	2	—0.82	—0.410	22.6	
25.6	10	—0.72	—0.072	22.6	
70.0	2	—2.24	—1.120	22.6	
—	1	—	—	—	e) c = 0.281% P = 35.2 mm
86.8	1	—1.40	—1.400	17.5	Hg = 0.04632 Atm.
83.9	2	—1.98	—0.990	35.2	Mol.-Gew. = <b>1459</b> ± 8
55.4	4	—1.64	—0.410	35.2	
15.6	6	+2.42	+0.403	35.2	
—	1	—	—	—	f) c = 0.231% P = 29.5 mm
84.4	2	—2.24	—1.120	29.5	Hg = 0.03882 Atm.
58.7	3	—1.78	—0.593	29.5	Mol.-Gew. = <b>1432</b> ± 10
29.5	10	±0.00	±0.000	29.5	
—	1.5	—	—	—	g) c = 0.188% P = 47.6 mm
89.9	2	—2.70	—1.350	24.5	Hg = 0.06263 Atm.
92.4	2	—1.85	—0.925	47.6	Mol.-Gew. = <b>722</b> ± 5
51.9	1	—2.92	—0.292	47.6	
47.6	10	±0.00	±0.000	47.6	
—	1	—	—	—	h) c = 0.1326% P = 13.4 mm
80.8	2	—1.96	—0.980	34.5	Hg = 0.01763 Atm.
52.5	1	—0.38	—0.380	34.5	Mol.-Gew. = <b>1809</b> ± 30
48.3	2	—1.48	—0.740	13.4	
17.2	10	—0.82	—0.082	13.4	
63.6	3	—2.90	—0.967	13.4	
—	2	—	—	—	i) c = 0.088% P = 8.4 mm
69.2	2	—2.56	—1.280	8.4	Hg = 0.01105 Atm.
21.6	4	—1.12	—0.280	8.4	Mol.-Gew. = <b>1915</b> ± 45
92.3	5	—8.86	—1.772	8.4	
—	1	—	—	—	k) C = 0.039% P = 3.7 mm
60.1	2	—2.40	—1.200	3.7	Hg = 0.004868 Atm.
32.7	4	—2.46	—0.615	3.7	Mol.-Gew. = <b>1927</b> ± 100
5.0	10	—0.30	—0.030	3.7	

Versuchen<sup>5)</sup> geht hervor, daß das van't Hoffsche Gesetz ( $P/c = k$ ) für den ganzen untersuchten Konzentrations-Bereich gilt, wobei sich  $k$  in völliger Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an anderen Lösungen bei bestimmten Konzentrationen stufenweise ändert. Die aus den beobachteten osmotischen Drücken errechneten Molekulargewichte sind in Fig. 1 in Abhän-

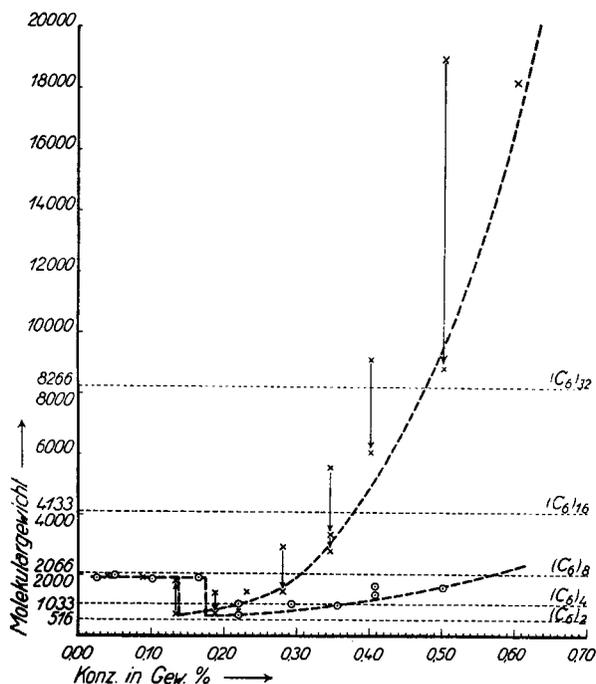


Fig. 1: Molekülgrößen des Cellits in Abhängigkeit von der Konzentration: Fraktion I, dialysiert  $\times$  und undialysiert  $\odot$ .

gigkeit von der Konzentration zusammengestellt, wobei jeweils auch der nach dem Verdünnen einer Lösung gemessene Anfangswert für das Mol.-Gew. angegeben ist (die sich anschließende zeitliche Änderung<sup>6)</sup> ist durch Pfeile angedeutet). Aus Fig. 1 geht zunächst hervor, daß der Aschen-Gehalt einen wesentlichen Einfluß auf die Dispergierung der Fraktion I. ausübt (vergl. die Kurven, die zur Erleichterung des Vergleiches durch die den jeweiligen Endgleichgewichten entsprechenden Punkte gezogen wurden). Bei einer

<sup>5)</sup> Es ist jeweils der Anfangs-Zustand nach dem Verdünnen mitberücksichtigt.

<sup>6)</sup> Gegenüber entsprechenden Änderungen bei den anderen untersuchten Fraktionen oder den Grendextrin-acetaten erfolgt der Übergang von einer Molekülgröße in die andere bei Fraktion I sehr viel schneller als bei Fraktion II und III und bei den beiden Grendextrin-acetaten. Dementsprechend macht sich bei Fraktion I der mit dieser Zustands-Änderung verbundene thermische Effekt (endothermer Vorgang) deutlich bemerkbar. Es werden bei Beobachtung des isothermen Destillations-Vorganges die gleichen Abweichungen vom normalen Verlauf gefunden, wie sie im Falle des Cellobiose-oktacetates beim Übergang  $(C_{12})_2 \rightarrow 2(C_{12})_1$  nachgewiesen worden sind; vergl. M. Ulmann u. K. Hess, B. 66, 495 [1933].

z. B. 0.5-proz. Lösung verhält sich die Molekülgröße des asche-haltigen Präparates zu der Molekülgröße des asche-freien wie 1:5, bei höheren Konzentrationen wird der Unterschied noch größer.

### 3) Deutung der Ergebnisse und Folgerungen.

Zieht man die kurz nach Herstellung der Lösungen bestimmten osmotischen Drucke und die sich daraus errechnenden Molekulargewichte mit heran, so geht aus dem vorliegenden Versuchs-Material bereits deutlich genug hervor, daß auch bei der Fraktion I des Cellits mit abnehmender Konzentration ein stufenweiser Zerfall größerer Moleküle in kleinere auftritt.

Im Gegensatz zu dem Verhalten von Fraktion II und III entsprechen aber die beobachteten Molekulargewichte nicht ganzzahligen Vielfachen der Molekülgröße eines Biose-anhydrid-acetates (d. h. von 517, entsprechend einem Essigsäure-Gehalt der Cellit-Fractionen von 52.8%), sondern es werden statt der für Fraktion II und III beobachteten Stufen  $(C_6)_2$ ,  $(C_6)_4$ ,  $(C_6)_8$ ,  $(C_6)_{16}$  und  $(C_6)_{32}$  zwischenliegende Werte beobachtet. Außerdem sollten im Vergleich zu den bei Fraktion II und III gewonnenen Ergebnissen für die wesentlich höher viscosen Lösungen der Fraktion I Grenzkonzentrationen erwartet werden, die gegenüber den tatsächlich gefundenen in Richtung kleinerer Konzentrationen verschoben sind<sup>7)</sup>. Schließlich fällt auf, daß bei Fraktion I nach Dispergierung zu kleineren Molekül-Einheiten bis zu etwa  $(C_6)_2$  bei weiterer Konzentrations-Erniedrigung, von etwa 0.15% ab, wieder Moleküle von der Größe  $(C_6)_8$  auftreten. Die Lösungs-Verhältnisse sind also bei der Cellit-Fraktion I wesentlich unübersichtlicher als bei der früher untersuchten Fraktion II und III, bzw. den Grenzdextrin-acetaten.

Gegenüber den nur in ganzzahligen Vielfachen von  $(C_6)_2$  auftretenden Dispergierungs-Stufen der Fraktion II und III fällt bei Fraktion I besonders die scheinbar völlig regellose Lage der einzelnen beobachteten Stufen auf. Eine Erklärung für das abweichende Verhalten der Cellit-Fraktion I ergibt sich bei näherer Betrachtung der Größe der Änderung des osmotischen Druckes beim Übergang einer Molekülart in die andere. Während bei Fraktion II und III, sowie den Grenzdextrin-acetaten die Änderungen der Molekülgrößen sich in Änderungen des osmotischen Druckes äußern, die jeweils einer Halbierung der Molekülgröße entsprechen, sind die bei der Fraktion I zu beobachtenden Änderungen des osmotischen Druckes kleiner. Es liegt daher die Annahme nahe, daß in Fraktion I zwei Komponenten enthalten sind, auf die sich die beobachteten Änderungen des osmotischen Druckes in dem Sinne verteilen, daß zunächst nur eine Komponente bei der Verdünnung stufenweise zerfällt, während die Moleküle der anderen Komponente bei der Konzentrations-Verschiebung stabil bleiben.

Die Durchrechnung des vorhandenen Versuchs-Materials ergab, daß für die Komponenten nur das Verhältnis 1:1 in Betracht kommt, jede andere Kombination führt zu wenig wahrscheinlichen Molekülgrößen. Nimmt man an, daß sich beispielsweise in einer 0.5-proz. Lösung von Fraktion I 0.25% eines Stoffes A und 0.25% eines Stoffes B befinden, und unterteilt dementsprechend systematisch die beobachteten osmotischen Drucke, so erhält man für die beiden in Fraktion I enthaltenen Komponenten Molekulargewichte entsprechend Tabelle 4 und 5.

<sup>7)</sup> vergl. B. 68, 143 [1935].

Tabelle 4. Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von undialysiertem Cellit, Fraktion I, Komponente A und B.

g in 100 ccm *)	Osmot. Druck in mm Hg	Osmotischer Druck in mm Hg		Mol.-Gew.	
		A	B	A	B
0.501	55.6	11.0	44.6	4163 ± 75	1027 ± 5
0.407	45.0	9.0	36.0	4134 ± 90 (C <sub>6</sub> ) <sub>16</sub> = 4133	1033 ± 5
	53.5	17.5	36.0	2126 ± 25 (C <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> = 2066	1033 ± 5 (C <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> = 1033
0.356	65.0	32.5	32.5	1001 ± 10	1001 ± 10
0.293	52.2	26.1	26.1	1027 ± 10 (C <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> = 1033	1027 ± 10
0.220	39.0	19.5	19.5	1031 ± 15	1031 ± 15
	58.5	19.5	39.0	1031 ± 15	516 ± 5
0.165	15.8			1909 ± 30	
0.101	9.8			1885 ± 40 (C <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> = 2066	
0 050	4.6			2003 ± 80	
0.025	2.4			1904 ± 150	

Tabelle 5. Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von dialysiertem Cellit, Fraktion I, Komponente A und B.

g in 100 ccm *)	Osmot. Druck in mm Hg	Osmotischer Druck in mm Hg		Mol.-Gew.	
		A	B	A	B
0.600	6.0	0.0	6.0	—	9141 ± 300
0.500	4.8	0.0	4.8	—	9522 ± 400 (C <sub>6</sub> ) <sub>32</sub> = 8266
	10.3	0.0	10.3	—	4437 ± 100
0.400	8.0	0.0	8.0	—	4570 ± 100
	12.0	4.0	8.0	9141 ± 400	4570 ± 100 (C <sub>6</sub> ) <sub>16</sub> = 4133
0.345	11.3	3.6	7.7	8760 ± 500 (C <sub>6</sub> ) <sub>32</sub> = 8266	4096 ± 100
	18.8	3.6	15.2	8760 ± 500	2074 ± 25
	22.6	7.4	15.2	4262 ± 100 (C <sub>6</sub> ) <sub>16</sub> = 4133	2074 ± 25 (C <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> = 2066
0.281	17.5	6.0	11.5	4281 ± 100	2234 ± 40
	35.2	12.0	23.2	2140 ± 35	1107 ± 10
0.231	29.5	9.5	20.0	2223 ± 45 (C <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> = 2066	1056 ± 10 (C <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> = 1033
0.188	24.5	8.0	16.5	2171 ± 55	1053 ± 15
	47.6	16.5	31.1	1053 ± 15 (C <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> = 1033	558 ± 5 (C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> = 517
0.1326	34.5	11.5	23.0	1049 ± 20	525 ± 5
0.1326	13.4			1809 ± 30	
0.088	8.4			1915 ± 45 (C <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> = 2066	
0.039	3.7			1927 ± 100	

Direkt vergleichbar mit den Lösungs-Verhältnissen der Fraktionen II und III sind nur die mit der asche-freien Fraktion I gewonnenen Ergebnisse. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, entsprechen die errechneten Molekulargewichte

\*) Gesamt-konzentration. Für die einzelnen Komponenten sind jeweils die halben Konzentrationen einzusetzen.

sowohl für den Anteil A wie auch für B sehr gut ganzzahligen Vielfachen von  $(C_6)_2$ . Während in der 0.6-proz. Lösung, in welcher jede der beiden Komponenten zu 0.3% gelöst ist, A zunächst noch keinen osmotischen Druck aufweist, was auf einen kolloiden Lösungs-Zustand deutet, besitzt B eine Molekülgröße von etwa  $(C_6)_{32}$ . Mit Erniedrigung der Konzentration verkleinern sich bei A und B die Molekülgrößen gesetzmäßig, indem A niedrigere Grenzkonzentrationen für den Molekül-Zerfall aufweist als B. In Fig. 2 sind die

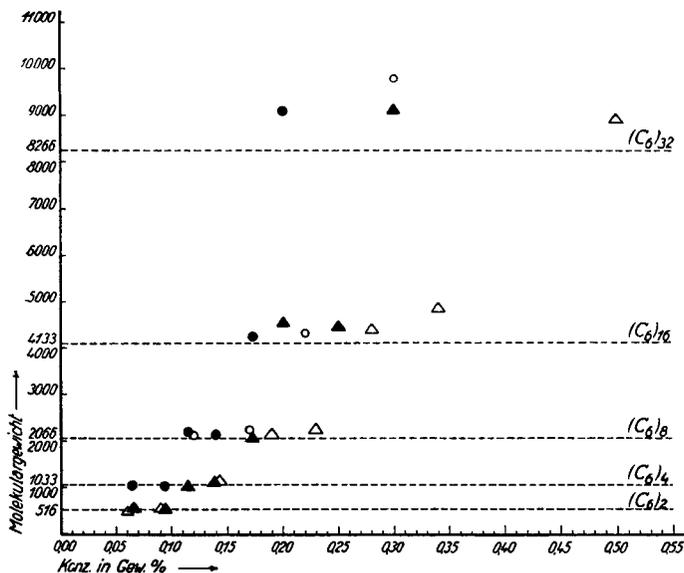


Fig. 2: Molekülgrößen von Cellit in Abhängigkeit von der Konzentration: Fraktion I: Komponente A ●, Komponente B ▲. Fraktion II: ○ und Fraktion III △.

für Komponente A und B der Fraktion I gefundenen Molekulargewichte nach der Konzentration, in der sie sich in der Lösung befinden, aufgetragen. Zum Vergleich sind die für Fraktion II und III früher bestimmten Molekulargewichte mit eingezeichnet. Die Molekülgrößen der Fraktion I steigen am schnellsten bei Konzentrations-Erhöhung an, dann folgt Fraktion II und schließlich Fraktion III.

Durch die Annahme, daß Fraktion I aus zwei Komponenten mit verschiedenem Dispergierungs-Vermögen im Mengen-Verhältnis 1:1 besteht, erledigen sich zwei der gegenüber dem Verhalten von Fraktion II und III zunächst herausfallenden Beobachtungen. Auch Fraktion I besteht aus Molekülen von einer Größe, die ganzzahligen Vielfachen von  $(C_6)_2$  entspricht, und ihre Aufteilbarkeit ist gegenüber Fraktion II und III nach noch geringeren Konzentrationen verschoben.

Auch bei der nicht durch Elektrodialyse gereinigten Fraktion I fügen sich, wie aus Tabelle 4 ersichtlich, die hier gefundenen Molekülgrößen ebenfalls gut den bei den anderen Cellit-Präparaten festgestellten Verhältnissen ein. Die gefundenen Molekulargewichte der Komponenten A und B entsprechen wiederum sehr gut ganzzahligen Vielfachen von  $(C_6)_2$ . A ist schwerer

aufteilbar als B, wie es auch schon die Messungen des dialysierten Präparates zeigten. Deutlich tritt die leichtere Aufteilbarkeit beider Komponenten gegenüber den Komponenten der von den Beimengungen befreiten Fraktion hervor, entsprechend den ursprünglichen Messungsdaten (Fig. 1).

Unverständlich bleibt vorerst noch die Erscheinung, daß Fraktion I bei einer Konzentration (etwa 0.05%), bei der man nach dem Verhalten von Fraktion II und III bei weiterer Verdünnung Konstanz der Molekülgröße bzw. eine mit Änderung der Leitfähigkeit der Lösung verbundene Dissoziation eines Substanz-Essigsäure-Komplexes erwarten sollte, eine Molekül-Vergrößerung in dem Sinne auftritt, daß anstelle der einzelnen Komponenten A und B Moleküle von der Größe  $(C_6)_8$  vorliegen. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der Bildung des Komplexes Substanz-Essigsäure und der Bildung der  $(C_6)_8$ -Moleküle in den etwa 0.05-proz. Lösungen.

Berücksichtigt man, daß die 3 Cellit-Fractionen im Verlaufe nur eines Fraktionierungsganges<sup>9)</sup> erhalten wurden sind, so fallen die einheitlichen Lösungs-Zustände der Fraktion II und III auf, die sich in ihrem Verhalten unmittelbar an die im Laufe weitgehender Fraktionierungs-Operationen in praktisch einheitlichem Zustande gewonnenen Grenzdextrin-acetate anschließen. Es ist daher wichtig, daß nunmehr in der Fraktion I ein Mischpräparat vorliegt, das es ermöglicht, das osmometrische Verhalten für einen derartigen Fall kennenzulernen. Derartige Misch-Präparate zeigen scheinbar unübersichtliche Durchschnitt-Werte, die aber, als Superpositions-Werte der beiden Komponenten gedeutet, sich gut den Beobachtungen bei Fraktion II und III einfügen. Die zunächst unübersichtlichen Durchschnitt-Werte sind durch die verschiedenen Grenzkonzentrationen der beiden Komponenten bedingt, die für die Übergänge einer Molekülart in die andere gelten. Beide Komponenten verhalten sich im wesentlichen so, als ob jede für sich allein in der Lösung vorhanden wäre, eine gegenseitige Beeinflussung liegt offenbar nur bei den niedrigsten Konzentrationen nach Erreichen der  $(C_6)_2$ -Stufe für die eine Komponente vor.

Hrn. Prof. Dr. K. Hess danke ich für das dieser Untersuchung entgegengebrachte fördernde Interesse.

<sup>9)</sup> vergl. B. 68, 135 [1935].