

Die Erfahrungen mit dem Osmometer nach R. O. Herzog und H. M. Spurlin, bei Verwendung der Ultracellfilter der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen, sind durchweg sehr befriedigend. In keinem Fall wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, daß die abweichenden osmotischen Werte durch methodische Störungen bedingt sind. Wird unmittelbar im Anschluß an eine sich in bezug auf die Einstellkurve anomal verhaltende Lösung nach dem Durchwaschen des Osmometers mit dem Lösungsmittel (d. h. bei Verwendung ein und derselben Membran) eine normale Lösung untersucht, so wird auch eine normale Einstellkurve beobachtet.

Es wäre zu begrüßen, wenn auch in anderen Laboratorien der Charakter der Einstellkurven bei der Messung der Druckdifferenzen für die Bewertung der Messungsergebnisse mehr als bisher Berücksichtigung finden würde.

Frl. Lieselotte Odebrecht sei für ihre vorzügliche Hilfe bei der Ausführung der Messungen gedankt.

264. Max Ulmann: Zur Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation bei Verwendung von niedrig siedenden Lösungsmitteln (Pentaacetyl-glucose-Aceton).

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

(Eingegangen am 18. Mai 1936.)

Gegenüber der Membran-Methode bieten die Methoden zur Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation, zumal bei Verwendung der früher¹⁾ entwickelten Apparatur, in der das Fortschreiten der isothermen Destillation mit Hilfe einer porösen Platte (E. Askenasy, G. A. Hulett und W. Nernst) meßbar gestaltet wird, den großen Vorteil, daß mit der Membran zusammenhängende Störungsmöglichkeiten ausgeschaltet sind. Lösung und Lösungsmittel stehen nur durch die Dampf-Phase miteinander in Verbindung. Die theoretischen Grundlagen der Methode mit einer porösen Platte gab W. Nernst²⁾; er empfahl derartige Anordnungen zur Bestimmung osmotischer Druckwerte bzw. Dampfspannungs-Erniedrigungen zu verwenden³⁾. Dem Verfahren ist auch dadurch ein großer Anwendungsbereich gesichert, daß die Möglichkeit besteht, in einem System mit der Zeit vor sich gehende Veränderungen, soweit sie die Dampfspannung des Lösungsmittels beeinflussen, zu verfolgen.

¹⁾ M. Ulmann, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **156**, 419 [1931]; **164**, 318 [1933]; M. Ulmann, *Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe*, 1936, S. 135 ff.

²⁾ W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 2. Aufl. 1898, S. 164; 11.—15. Aufl. 1926, S. 163; vergl. auch G. A. Hulett, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **42**, 353 [1903].

³⁾ Gegenüber der von H. Staudinger gegebenen Darstellung (*B.* **68**, 474 [1935]), durch die der Eindruck erweckt wird, daß die früher verwendete Versuchsanordnung von J. C. W. Frazer u. W. A. Patrick stammt, sei bemerkt, daß nach dem eignen Urteil dieser Forscher die von ihnen verwendete Anordnung zur sicheren Bestimmung osmotischer Drucke verdünnter Lösungen nicht geeignet ist. Vergl. dazu den Hinweis bei M. Ulmann, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **156**, 419, 423 [1931]. Erst durch Heranziehung einer Glasritze als poröse Platte in der angegebenen Anordnung ist die sichere Bestimmung osmotischer Drucke möglich geworden.

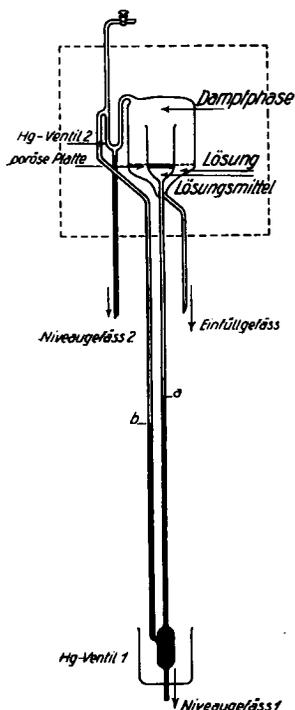


Fig. 1. Anordnung zur Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation bei Verwendung niedrig siedender Lösungsmittel.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeiten notwendige Verwendung von Lösungsmitteln mit relativ hohem Dampfdruck machte eine wesentliche Abänderung der Arbeitsweise mit der früher beschriebenen Apparatur erforderlich. Im nachfolgenden wird das Verfahren beschrieben, nach dem man die Methode der isothermen Destillation unter Verwendung einer porösen Platte für niedrig siedende Lösungsmittel anwenden kann.

W. C. Eichelberger⁴⁾ hat bereits mit niedrig siedenden Flüssigkeiten unter Verwendung einer der Apparatur von Frazer und Patrick entsprechenden Anordnung gearbeitet. Abgesehen von den Schwierigkeiten, die die Versuchsanordnung der amerikanischen Forscher an sich bietet⁵⁾, waren dabei infolge der Benutzung von Hochvakuum weitere zusätzliche, sehr umständlich zu handhabende Vorrichtungen notwendig.

Es hat sich ergeben, daß bei Verwendung niedrig siedender Lösungsmittel in der früher beschriebenen Apparatur Hochvakuum überhaupt nicht erforderlich ist, sondern daß gewöhnliches Vakuum (Wasserstrahlpumpe) genügt. Durch Fortfall des Hochvakuums ergibt sich eine wesentliche Vereinfachung der Apparatur und ihrer Handhabung. In Fig. 1 ist die für diesen Zweck geeignete Versuchsanordnung schematisch wiedergegeben.

Das Inbetriebsetzen der Apparatur, die sich in einem guten Thermostaten befindet, erfolgt naturgemäß anders als in den Fällen, wo im Hochvakuum gearbeitet werden muß. Nachdem bei gesenkten Niveaugefäßen 1 und 2 die Apparatur mit einer Wasserstrahlpumpe trocken gepumpt ist, läßt man mit Hilfe des Einfüllgefäßes⁶⁾ etwa 80 ccm Aceton in den Raum um die Filternutsche (Lösungsmittelgefäß) einsteigen und kühlt gleichzeitig das offene Hg-Ventil 1 mit Eis. Nachdem sich darin eine genügende Menge Aceton angesammelt hat, wird dieses durch Heben des Niveaugefäßes 1 unter die poröse Platte bzw. durch die Platte hindurchgedrückt. Das dabei in das linke Glasrohr übergetretene Aceton wird durch Senken und erneutes Heben von Niveaugefäß 1 ebenfalls zur Platte gebracht. Das Gefäß oberhalb der Platte ist etwa bis zur Hälfte mit Aceton zu füllen. Nachdem das überschüssige Aceton aus dem Lösungsmittelgefäß wieder ins Einfüllgefäß zurückgesaugt ist, wird bei tiefgestelltem Niveaugefäß 1 (so daß Hg-Ventil 1 offen ist) der Destillationsraum direkt an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Die Acetondämpfe werden abgepumpt, hierbei kühlt sich das Aceton im Gefäß über der Platte stark ab; der Partialdruck des Acetons sinkt so stark, daß im Destillationsraum praktisch Wasserstrahlpumpen-Vakuum herrscht. Nach Abschalten der Wasserstrahl-

⁴⁾ W. C. Eichelberger, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2025 [1931].

⁵⁾ Man vergl. dazu J. C. W. Frazer, Colloid Symposium Monogr. **7**, 259, 273 [1930].

⁶⁾ Form des Einfüllgefäßes vergl. bei M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419, 425 [1931].

pumpe wird Quecksilber durch Heben von Niveaugefäß 1 an die Platte gepreßt und etwa 1 Stde. daran belassen. Bei nachfolgendem Senken des Niveaugefäßes folgt dem absinkenden Quecksilber Aceton aus dem Raum über der Platte nach. Dabei wird Haften des Acetons am Quecksilber sicher erreicht, wenn durch Kühlung des Hg-Ventils 1 dafür gesorgt war, daß die Quecksilberoberfläche vor dem Drücken gegen die poröse Platte mit einer dünnen Acetonschicht bedeckt ist. Nach dem Einstellen des Hg-Meniscus etwa in der Mitte des Capillarrohres (bei a) wird das im Gefäß über der Platte befindliche überschüssige Aceton vorsichtig abgepumpt oder durch Kühlen in das Einfüllgefäß abdestilliert. Ist auf der porösen Platte kein Flüssigkeitsspiegel mehr zu erkennen, beginnt der Meniscus schnell zu steigen. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Differenz zwischen a und b nicht zu groß wird, damit ein nicht zu starker Zug auf das Aceton unter der Platte ausgeübt wird. Im allgemeinen trägt eine Filterplatte der Feinheit 5 (Schott u. Gen., Jena) bei Zwischenschaltung von Aceton eine Hg-Säule von 400 mm. Nach völligem Temperatenausgleich, währenddem auch Hg-Ventil 2 geschlossen bleibt, wird die zu untersuchende Lösung durch das Einfüllgefäß in das Lösungsmittelgefäß eingebracht, worauf mit den Messungen begonnen werden kann.

Die Beobachtung der Quecksilber-Meniscen sowie die Auswertung der gewonnenen Meßdaten erfolgt in gleicher Weise wie bei der Hochvakuum-Apparatur. Auch bei Verwendung von gewöhnlichem Vakuum ergibt sich Proportionalität zwischen Destillationsgeschwindigkeit und der Höhe der von der porösen Platte getragenen Hg-Säule, woraus hervorgeht, daß auch unter dieser Bedingung der osmotische Druck von Lösungen nach der Methode der isothermen Destillation durch Bestimmung der Destillationsgeschwindigkeit ermittelt werden kann (Interpolieren auf Destil-

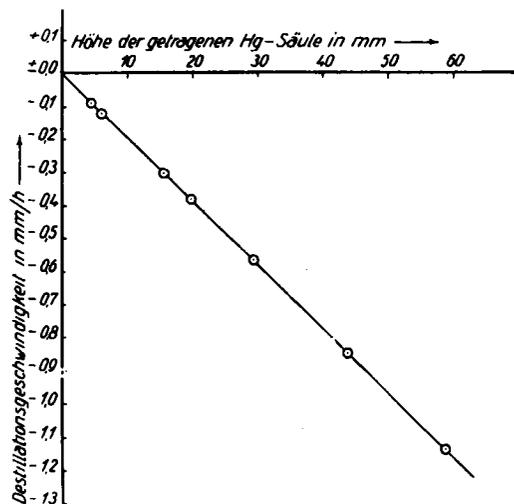


Fig. 2. Destillationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Höhe der von der porösen Platte getragenen Quecksilbersäule (Blindversuch).

Tabelle 1.
Verhalten von reinem Aceton in der Apparatur, 20°.
(Blindversuch.)

mm Hg bei 0°	Versuchsdauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit in mm/Stde.	durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg
29.3	3	-1.70	-0.567	±0.0
19.7	10	-3.82	-0.382	±0.0
43.6	3	-2.56	-0.853	±0.0
15.5	5	-1.50	-0.300	±0.0
4.6	10	-0.94	-0.094	±0.0
58.5	2	-2.28	-1.140	±0.0
6.2	8	-0.98	-0.122	±0.0

lationsgeschwindigkeit Null). In Fig. 2 (vergl. auch Tab. 1) ist als Beispiel für diese Abhängigkeit der Destillation von der Höhe der getragenen Hg-Säule ein Blindversuch (Lösungsmittel unter der Platte und im Lösungsgefäß) wiedergegeben.

Aus der Tatsache, daß, wie Fig. 2 zeigt, die Kurve durch den Nullpunkt geht, folgt die Brauchbarkeit des verwendeten Acetons. Läge der Schnittpunkt der Kurve rechts (bzw. links) vom Nullpunkt, so wäre daraus zu schließen, daß das Aceton im Lösungsgefäß eine niedrigere Dampfspannung als das Aceton unter der porösen Platte besitzt (bzw. eine höhere). Es ist zu empfehlen, sich vor Verwendung eines neuen Lösungsmittel-Präparates jedesmal durch eine derartige Nullpunktsbestimmung von seiner Brauchbarkeit zu überzeugen. Ferner hat sich ein derartiger Kontrollversuch auch immer dann als nützlich erwiesen, nachdem neues Lösungsmittel zur Neueinstellung des Quecksilber-Meniscus unter die poröse Platte gebracht worden war.

Pentaacetyl-glucose-Aceton: Zur weiteren Kontrolle der Anordnung wurde der osmotische Druck von Pentaacetyl-glucose (Schmp. 112°) in Aceton in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Diese Substanz war früher bereits in Eisessig untersucht worden⁷⁾, wobei sich gezeigt hatte, daß nur unterhalb von 0.2% das van't Hoff'sche Gesetz ($P/c = K$) gilt, oberhalb dieser Konzentration werden osmotische Drucke gemessen, die auf Assoziationserscheinungen hinweisen. In Aceton ist das van't Hoff'sche Gebiet noch kleiner. Nur bis zu einer Konzentration von 0.025% errechnen sich aus den bestimmten osmotischen Drucken Molekulargewichte, die der Pentaacetyl-glucose (Mol.-Gew. 390.2) entsprechen. Oberhalb dieser Konzentration ist das ermittelte Mol.-Gew. wesentlich größer (vergl. Fig. 3). In Tab. 2 sind die Messungsergebnisse zusammengestellt.

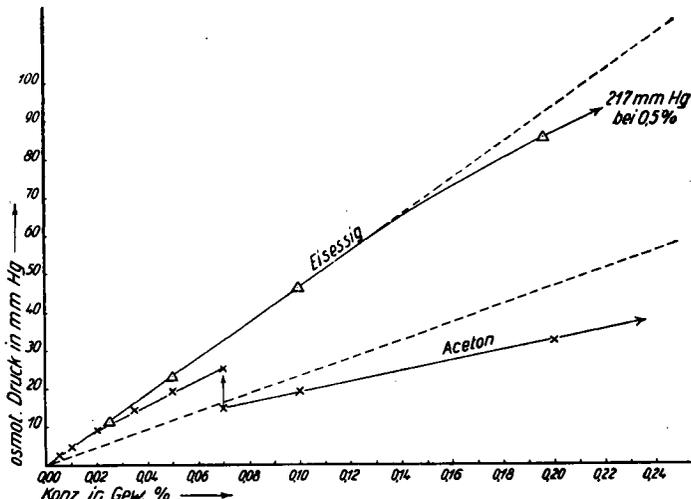


Fig. 3. Abhängigkeit des osmotischen Druckes der Lösungen von Pentaacetyl-glucose von der Konzentration.

⁷⁾ M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **164**, 318 [1933].

Tabelle 2.
Pentaacetyl-glucose (Mol.-Gew. 390.2) in Aceton. 20°.

Höhe der getragenen Hg-Säule in mm bei 0°	Versuchsdauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit in mm/Stde.	durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
79.5	2	-1.84	-0.920	+32.4	a) $c = 0.200\%$, extrapol. osmot. Druck $P = 32.4$ mm Hg = 0.04263 Atm.; Mol.-Gew. = 1128 ± 6
53.1	5	-2.02	-0.404	+32.4	
32.0	10	± 0.00	± 0.000	+32.4	
43.0	8	-1.66	-0.207	+32.4	
53.6	2	-1.34	-0.670	+19.2	b) $c = 0.100\%$, $P = 19.2$ mm Hg = 0.02526 Atm.; Mol.-Gew. = 948 ± 5
42.0	4	-1.76	-0.440	+19.2	
45.5	5	-2.54	-0.508	+19.2	
24.1	10	-0.92	-0.092	+19.2	
49.3	2.5	-1.68	-0.672	+14.7	c) $c = 0.070\%$, $P = 14.7$ mm Hg = 0.01934 Atm.; Mol.-Gew. = 870 ± 10 bzw. $P = 25.3$ mm Hg = 0.03329 Atm.; Mol.-Gew. = 506 ± 4
38.9	4	-1.86	-0.465	+14.7	
21.5	10	-1.02	-0.102	+16.2	
25.4	10	-0.52	-0.052	+22.7	
45.4	2	-0.76	-0.380	+25.3	
72.9	2	-1.80	-0.900	+25.3	
3.0	2	+0.84	+0.420	+25.3	
41.8	3	-1.28	-0.427	+19.0	
62.5	2	-1.64	-0.820	+19.0	d) $c = 0.050\%$, $P = 19.0$ mm Hg = 0.02494 Atm.; Mol.-Gew. = 481 ± 5
23.9	10	-0.94	-0.094	+19.0	
40.7	4	-1.98	-0.495	+14.4	e) $c = 0.035\%$, $P = 14.4$ mm Hg = 0.01895 Atm.; Mol.-Gew. = 444 ± 6
46.8	6	-3.66	-0.610	+14.4	
10.0	10	+0.82	+0.082	+14.4	
47.3	3	-2.20	-0.733	+ 9.1	f) $c = 0.020\%$, $P = 9.1$ mm Hg = 0.01197 Atm.; Mol.-Gew. = 402 ± 10
34.5	3	-1.46	-0.487	+ 9.1	
14.0	12	-1.12	-0.093	+ 9.1	
48.4	2	-1.68	-0.840	+ 4.6	g) $c = 0.010\%$, $P = 4.6$ mm Hg = 0.00605 Atm.; Mol.-Gew. = 397 ± 20
26.7	4	-1.70	-0.425	+ 4.6	
33.0	3	-1.64	-0.547	+ 4.6	
50.0	2	-1.82	-0.910	+ 2.5	h) $c = 0.005\%$, $P = 2.5$ mm Hg = 0.00329 Atm.; Mol.-Gew. = 366 ± 30
23.6	4	-1.62	-0.405	+ 2.5	
8.5	10	-1.14	-0.114	+ 2.5	
6.9	10	-0.86	-0.086	+ 2.5	
35.6	4	-2.54	-0.637	+ 2.5	

Die Neigung der Pentaacetyl-glucose zu Assoziation ist also in Aceton erheblich größer als in Eisessig. Bei der Lösung in Aceton wurde noch die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß nach dem Verdünnen der 0.1-proz. Lösung auf 0.07% nach dem Einstellen des dieser Konzentration entsprechenden osmotischen Druckes im Verlaufe von etwa 20 Stdn. eine

zeitlich verfolgbare Änderung des Lösungszustandes erfolgt, wobei sich der osmotische Druck etwa verdoppelt. Die Erscheinung dürfte wohl dadurch zu deuten sein, daß oberhalb 0.1% assoziiert vorliegende Doppelmoleküle infolge der Verdünnung mit endlicher Geschwindigkeit in teilweise assoziierte Einfachmoleküle übergehen.

Entsprechende Beobachtungen sind früher auch bei anderen einfachen Zuckern: Cellobiose- und Maltose-octacetat in Eisessig⁸⁾, α -Amylose in Wasser⁹⁾ gemacht worden. Der stufenweise Zerfall höherer Molekülaggregate beim Verdünnen der Lösungen scheint demnach auch bei einfachen Stoffen eine weiter verbreitete Erscheinung zu sein.

265. Max Ulmann: Über die Molekülgröße technischer Acetylcellulose (Cellit) in Aceton (Osmometrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen polymerer Kohlenhydrate, IX. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 18. Mai 1936.)

1) Einleitung.

Nachdem in vorangehenden Untersuchungen mit Hilfe der Methode der isothermen Destillation gezeigt werden konnte, daß technischer Cellit in Eisessig in Abhängigkeit von der Konzentration bis zu verschiedenen Stufen der Molekülgröße dispergiert wird, war es von Interesse, das Verhalten des Cellits in anderen Lösungsmitteln kennenzulernen. Ein Vergleich verschiedener Fraktionen von Cellit in Eisessig hatte ergeben, daß niedriger viscoser Fraktionen früher, d. h. schon bei höheren Konzentrationen, in kleinere Bruchstücke zerfallen. So zeigt beispielsweise eine Lösung von Cellit-Fraktion III schon in 0.1-proz. Lösung Moleküle von der Größe eines Biöse-anhydrids. Es ist zu erwarten, daß sich diese quantitativen Verhältnisse bei Cellit mit dem Lösungsmittel ändern. Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Ergebnisse in Eisessig-Lösungen mit dem Verhalten von Cellit in einem neutralen Lösungsmittel. Es wurde zunächst Aceton gewählt, zumal dieses Lösungsmittel auch für Cellit besonders charakteristisch ist. Die Bestimmung der Molekülgröße von Cellit in Aceton nach osmotischen Methoden unter Verwendung von selektiv permeablen Membranen hatte je nach Präparat zu Molekülgrößen von etwa 10—80000 geführt. Als Versuchsmaterial wurden in der vorliegenden Arbeit die gleichen Cellit-Fraktionen herangezogen, die bei den Untersuchungen in Eisessig benutzt worden waren.

2) Bestimmung der osmotischen Drucke von Cellit-Fraktion II und IV in Aceton-Lösung.

Cellit-Fraktion II: Die Konzentrationen wurden wieder durch Verdünnen einer Ausgangslösung hergestellt. Das verwendete Aceton war durch Destillation von gutem technischen Aceton (I.-G. Farbenindustrie)

⁸⁾ M. Ulmann u. K. Hess, B. **66**, 495 [1933].

⁹⁾ M. Ulmann, Biochem. Ztschr. **251**, 458 [1932].

¹⁾ VII. u. VIII. Mitteil.: M. Ulmann, B. **68**, 134, 1217 [1935].