

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 Eisessig<sup>8)</sup>,  $\alpha$ -Amylose in Wasser<sup>9)</sup> 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.<sup>1)</sup>).

[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 Biase-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)

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

<sup>9)</sup> M. Ulmann, Biochem. Ztschr. **251**, 458 [1932].

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

über Permanganat, nachfolgendes Trocknen über Chlorcalcium und nochmaliges Destillieren gereinigt worden. Bei der Prüfung des Acetons in der verwendeten Apparatur auf Einheitlichkeit wurden im Verlaufe längere Zeit durchgeführter isothermer Destillation keine Dampfspannungsdifferenzen beobachtet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt (die beobachteten Meßwerte vergl. in Tab. 2). Infolge der kleinen Dampfspannungsdifferenzen haben die unterhalb 0.5% angegebenen Größen nur bedingten Wert. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Lösungen der Cellit-Fraktion II in Aceton bis 1.25% dem van't Hoff'schen Gesetz (vergl. Fig. 1) gehorchen und eine praktisch konstante Molekülgröße von etwa 75000 zeigen.

Tabelle 1.

Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von Cellit, Fraktion II, in Aceton.

g in 100 g	Osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.	
1.250	3.0	76173 ± 4500	
0.875	2.2	72712 ± 6000	
0.625	1.5	76173 ± 9000	( $C_6$ ) <sub>256</sub> = 66125
0.500	1.0	91400 ± 15000	
0.250	0.7	(82200 ± 20000)	
0.125	0.3	(76173 ± 30000)	

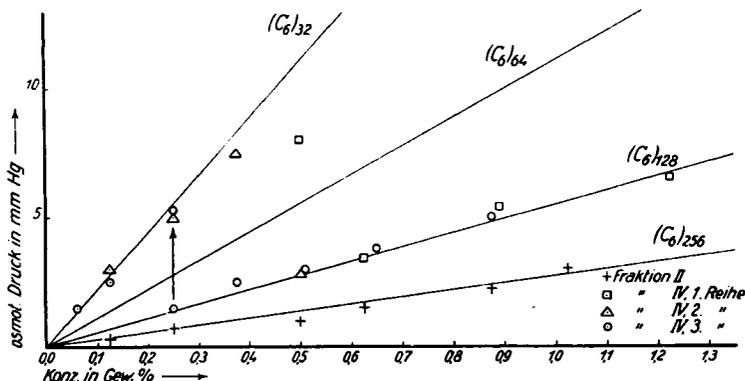


Fig. 1. Abhängigkeit des osmotischen Druckes der Cellit-Fractionen II und IV von der Konzentration.

Cellit-Fraktion IV: Auch Cellit-Fraktion IV löst sich in Aceton nur zu höhermolekularen Komplexen. Gegenüber der hochviscosen Fraktion II besteht aber in der Molekülgröße ein wesentlicher Unterschied. Außerdem wird beim Verdünnen ähnlich wie im Falle der Verwendung von Eisessig ein Molekülzerfall beobachtet. Um diese Erscheinung möglichst sicherzustellen, wurden 3 voneinander unabhängige Meßreihen mit jeweils neu hergestellter Lösung ausgeführt. Die Ergebnisse dieser 3 Versuchsreihen sind

Tabelle 2.

Cellit-Fraktion II. Abhängigkeit des osmotischen Druckes P bzw. des Mol.-Gew. von der Konzentration: 1.25—0.125 %, 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit in mm/Stdn.	durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	5	—	—	—	
42.7	3	—3.58	—1.193	+3.0	a) $c = 1.25\%$ extrapol. osmot. Druck $P = 3.0$ mm Hg = 0.003947 Atm.; Mol.-Gew. = <b>76173</b> $\pm$ 4500
35.7	3	—2.80	—0.933	+3.0	
62.0	4	—6.74	—1.685	+3.0	
38.4	5	—5.00	—1.000	+3.0	
24.2	8	—4.86	—0.607	+3.0	
54.5	4	—5.90	—1.475	+3.0	
7.7	12	—1.66	—0.138	+3.0	
—	4	—	—	—	
57.3	6	—8.90	—1.482	+2.2	b) $c = 0.875\%$ $P = 2.2$ mm Hg = 0.002895 Atm.; Mol.-Gew. = <b>72712</b> $\pm$ 6000
26.5	4	—2.62	—0.655	+2.2	
6.4	10	—1.14	—0.114	+2.2	
18.5	5	—2.22	—0.444	+2.2	
—	2	—	—	—	
28.0	5	—3.38	—0.676	+1.5	c) $c = 0.625\%$ $P = 1.5$ mm Hg = 0.001974 Atm.; Mol.-Gew. = <b>76173</b> $\pm$ 9000
42.5	2	—2.06	—1.030	+1.5	
7.4	9	—1.36	—0.151	+1.5	
—	3	—	—	—	
27.3	6	—3.88	—0.647	+1.0	d) $c = 0.500\%$ $P = 1.0$ mm Hg = 0.001316 Atm.; Mol.-Gew. = <b>91400</b> $\pm$ 15000
10.2	8	—1.82	—0.227	+1.0	
39.4	2	—1.86	—0.930	+1.0	
3.0	10	—0.44	—0.044	+1.0	
—	2	—	—	—	
34.3	4	—3.12	—0.780	+0.7	e) $c = 0.250\%$ $P = 0.7$ mm Hg = 0.000732 Atm.; (Mol.-Gew. = 82200 $\pm$ 20000)
14.0	6	—1.84	—0.307	+0.7	
4.9	10	—1.00	—0.100	+0.7	
40.4	2	—1.82	—0.910	+0.7	
—	2	—	—	—	
37.5	2	—1.64	—0.820	+0.3	f) $c = 0.125\%$ $P = 0.3$ mm Hg = 0.000395 Atm.; (Mol.-Gew. = 76173 $\pm$ 30000)
10.1	8	—1.62	—0.203	+0.3	
4.7	10	—0.98	—0.098	+0.3	

in den Tabellen 3, 4 und 5 wiedergegeben<sup>2)</sup>. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, gilt das van't Hoff'sche Gesetz innerhalb beider Konzentrationsbereiche der beiden Molekülarten. Von 1.3—0.25% errechnet sich ein Molekulargewicht von etwa 32000, unterhalb dieser Konzentration ein solches von etwa 9000 (vergl. Fig. 2). Es fällt auf, daß für die 3, nach jedesmaliger Neuherstellung der Lösung, beobachteten Meßreihen die Konzentration, bei

<sup>2)</sup> Auf eine Wiedergabe der beobachteten Einzelwerte muß aus Platzmangel verzichtet werden.

der die Molekülgröße sich ändert, etwas verschieden liegt; bei Meßreihe 1 und 2 liegt die kritische Konzentration bei etwa 0.5%, bei Meßreihe 3 bei 0.25%. Dies zeigt, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an früher gemessenen Systemen die Grenz-Konzentration für den Übergang einer Molekülgröße in die andere von gewissen Zufälligkeiten abhängt, wie Übersättigungserscheinungen<sup>3)</sup> oder vom Einfluß von Verunreinigungen<sup>4)</sup>.

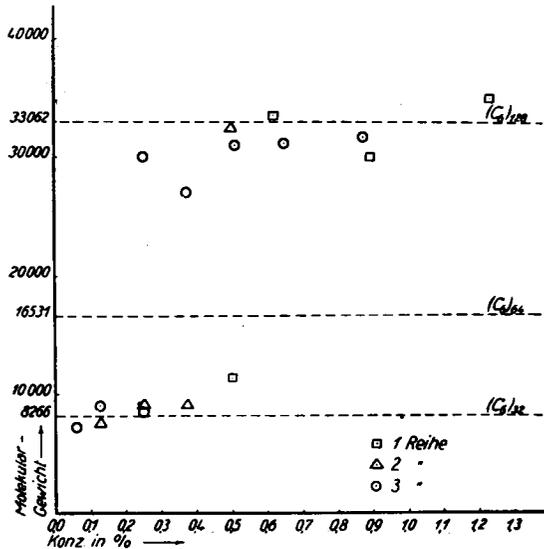


Fig. 2. Molekülgröße von Cellit-Fraktion IV in Aceton, in Abhängigkeit von der Konzentration.

Tabelle 3.

Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von Cellit, Fraktion IV, in Aceton. 1. Versuchsreihe.

g in 100 g	Osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.	
1.25	6.5	35157 ± 1000	
0.889	5.4	30097 ± 1000	(C <sub>0</sub> ) <sub>128</sub> = 33062
0.625	3.4	33605 ± 2000	
0.500	8.0	11425 ± 300	(C <sub>0</sub> ) <sub>32</sub> = 8266

Tabelle 4.

Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von Cellit, Fraktion IV, in Aceton. 2. Versuchsreihe.

g in 100 g	Osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.	
0.500	2.8	32645 ± 2500	(C <sub>0</sub> ) <sub>128</sub> = 33062
0.375	7.5	9141 ± 250	
0.250	5.0	9141 ± 350	
0.125	3.0	7618 ± 500	(C <sub>0</sub> ) <sub>32</sub> = 8266

<sup>3)</sup> vergl. die Verhältnisse bei „Hendekamethyl-celotriose“ in Wasser (K. Hess u. M. Ulmann, A. 498, 77 [1932]), bei den Grenz-dextrin-acetaten (K. Hess u. M. Ulmann, A. 504, 81 [1933]; B. 67, 2131 [1934]) und bei Cellit in Eisessig (M. Ulmann, B. 68, 134 [1935]).

<sup>4)</sup> vergl. die Beobachtungen bei den Grenz-dextrin-acetaten (K. Hess u. M. Ulmann, B. 67, 2131 [1934]) und bei Cellit (M. Ulmann, B. 68, 1217 [1935]).

Tabelle 5.

Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von Cellit, Fraktion IV, in Aceton. 3. Versuchsreihe.

g in 100 g	Osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.	
0.875	5.0	31 993 ± 1250	
0.650	3.8	31 271 ± 1500	
0.510	3.0	31 079 ± 2000	$(C_6)_{120} = 33062$
0.375	2.5	27 422 ± 2000	
0.250	1.5	30 470 ± 3500	
0.250	5.3	8 623 ± 300	
0.125	2.5	9 141 ± 600	$(C_6)_{32} = 8266$
0.060	1.5	7 313 ± 900	

Während bei Meßreihe 1 und 2 die Verfolgung des Überganges nicht möglich war, weil in den Lösungen unmittelbar nach dem Verdünnen der neue Lösungszustand bereits vorlag, konnte bei der dritten Meßreihe, wie Tab. 6 zeigt, die Änderung des Lösungszustandes während der Messung beobachtet werden. Sie trat ähnlich wie bei den zahlreich früher beobachteten Fällen in Abhängigkeit von der Zeit auf und äußert sich in einer scheinbar sprungweisen Änderung der Destillationsgeschwindigkeit (vergl. Fig. 3), hervorgerufen durch eine Änderung der Dampfspannung der Lösung.

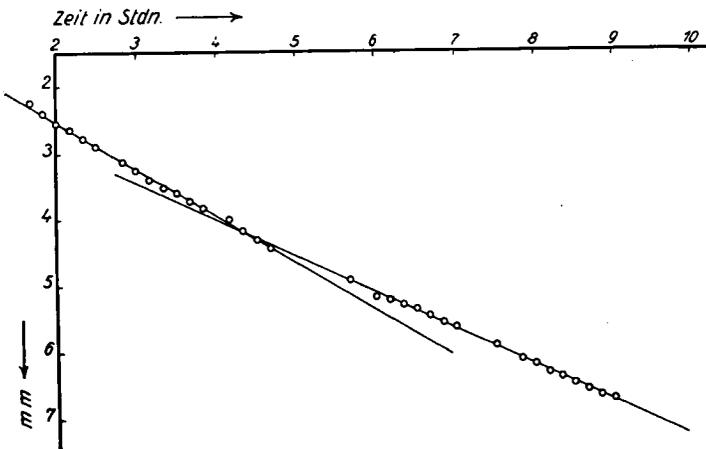


Fig. 3. Verlauf des Destillationsvorganges im Falle der Änderung des Lösungszustandes einer 0.25-proz. Lösung von Cellit-Fraktion IV in Aceton.

### 3) Schlußfolgerungen.

Der Vergleich der Versuchsergebnisse bei den Cellit-Lösungen in Aceton mit denen in Eisessig läßt in Übereinstimmung mit zahlreichen Beobachtungen auf anderen Gebieten einen großen Einfluß des Lösungsmittels auf die Molekülgröße in den Lösungen erkennen. Während Cellit-Fraktion II in Eisessig oberhalb 0.3% zu so großen Komplexen gelöst ist, daß ein osmotischer Druck bei Verwendung von Quecksilber als Manometerflüssigkeit

Tabelle 6.  
Cellit-Fraktion IV, Zustandsänderung der Lösung.

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit in mm/Stdn.	durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	2	—	—	—	c = 0.25 % extrapol. osmot.
33.4	3	—2.15	—0.717	+1.5	Druck P = 1.5 bzw. 5.3 mm Hg
30.0	4	—2.18	—0.545	+5.3	= 0.001974 bzw. 0.006974 Atm.;
11.9	12	—1.84	—0.153	+5.3	Mol.-Gew. = <b>80470</b> ± 3500
37.6	4	—2.94	—0.735	+5.3	bzw. <b>8623</b> ± 300
22.3	7	—2.68	—0.383	+5.3	
11.1	10	—1.22	—0.122	+5.3	
34.5	4	—2.60	—0.650	+5.3	
18.6	6	—1.84	—0.307	+5.3	

praktisch nicht mehr bestimmt werden kann und unterhalb dieser Konzentration stufenweise mit abnehmender Konzentration zu Molekülen von Vielfachen von  $(C_6)_2$  bis zu  $(C_6)_2$  selbst zerfällt, liegen für dasselbe Cellit-Präparat in Aceton bis zu den niedrigsten Konzentrationen nur hochmolekulare Komplexe vor, die bis zu einer Konzentration von 1.25% Molekülgrößen von etwa 75000 entsprechen. Nimmt man gemäß den Feststellungen in Eisessig an, daß die Komplexe sich aus geraden Vielfachen von  $(C_6)_2$  aufbauen, dann entspricht dieser Molekülgröße ein Polymerisationsgrad von  $(C_6)_{236}$  (Mol.-Gew. 66124).

Das Verhalten der niederviscosen Cellit-Fraktion IV zeigt weiterhin, daß in Aceton auch ein Molekülzerfall in Abhängigkeit von der Konzentration auftritt, der grundsätzlich mit dem für Eisessig-Lösungen festgestellten verglichen werden kann, wenn auch in Aceton selbst bei den niedrigsten Konzentrationen die Komplexe wesentlich höhermolekular sind als in den Eisessig-Lösungen entsprechender Konzentration. Für Lösungen in Aceton gilt also offenbar bei den verschieden hochviscosen Cellit-Fractionen eine ähnliche Gesetzmäßigkeit, wie für die Eisessig-Lösungen, für die festgestellt worden ist, daß ein Molekülzerfall bei um so höherer Konzentration erfolgt, je niederviscoser das Präparat ist.

Zusammenfassend ergibt der Vergleich von Eisessig und Aceton, daß Eisessig eine wesentlich größere Dispergierungsfähigkeit für Acetylcellulose besitzt als Aceton, daß aber trotz dieses Unterschiedes bei exakter Messung des osmotischen Druckes eine grundsätzlich ähnliche Abhängigkeit der Molekülgröße von der Konzentration je nach dem verwendeten Präparat beobachtet wird.

Hrn. Prof. Dr. Kurt Hess danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse.