



Versetzt man die selbst sehr verdünnte kochende wässrige Lösung des vorigen Salzes mit Chlorbaryum, so fällt dasselbe sofort als ein weissgelber körnig krystallinischer Niederschlag aus.

Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure wird die neue Disulfosäure in eine in silberglänzenden schmalen Blättchen krystallisirende und selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Amidosäure verwandelt, und ganz dieselbe Amidosäure scheint auch bei ihrer Behandlung mit Schwefelammonium zu entstehen.

Einigermassen auffallend ist das Verhalten der Benzolazodiphenyldisulfosäure gegen Kalihydrat. Sie liefert nämlich beim Schmelzen damit, bis zum Aufhören der Gasentwicklung, neben etwas von einer braunen humusartigen Säure, eine phenolartige Substanz, die aus kochendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in sehr kleinen Prismen krystallisirt, die vollkommen farblos sind und demnach höchst wahrscheinlich keinen Stickstoff enthalten. Ich beabsichtige später noch einmal auf dieselbe zurückzukommen.

**280. B. Tollens und F. Mayer: Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse der Raffinose und des Formaldehydes mittelst Raoult's Gefriermethode.**

(Eingegangen am 1. Mai.)

Nachdem besonders durch die Mittheilungen von V. Meyer<sup>1)</sup> und Auwers<sup>2)</sup> die bis vor kurzem wenig beachtete Methode von Raoult<sup>3)</sup>, aus der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen der betr. Substanzen gegenüber dem Erstarrungspunkt des Lösungsmittels das Moleculargewicht dieser Körper zu bestimmen, nach Gebühr gewürdigt worden ist<sup>4)</sup>, haben wir die Methode zur Bestimmung der Moleculargrösse einiger Körper angewandt, welche den sonst gebräuchlichen zu dem genannten Zwecke dienenden Methoden entweder nicht zugänglich sind, oder mittelst jener keine brauchbaren Resultate geliefert haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 536.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 701.

<sup>3)</sup> Die betr. Citate in der Abh. von Auwers.

<sup>4)</sup> s. a. Beckmann, diese Berichte XXI, 766; Hollemann, diese Berichte XXI, 860.

Es sind diese Körper, die Raffinose, deren Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$  zwar mit dem Wassergehalt, sowie allen Reactionen und Zersetzungen übereinstimmt, dagegen nicht zu der Existenz einer Natriumverbindung mit 6—7 pCt. Natrium passt, so dass Rischbieth und Tollens <sup>1)</sup> die verdoppelte Formel  $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$  als die wahrscheinlichere aufgestellt haben, ferner das Hexamethylenamin, welchem nach der Analyse des Chlorhydrates und des Platindoppelsalzes die Formel  $C_6H_{12}N_4$  zukommt, von welchem jedoch keine gut passende Dampfdichtebestimmung bekannt ist <sup>2)</sup>, und endlich das Formaldehyd oder Oxymethylen in wässriger Lösung, bei welchem man die Wahl zwischen  $CH_2O$ ,  $C_2H_4O_2$ ,  $C_3H_6O_3$ , usw. hat.

Wir sind den Angaben von Raoult und auch Auwers möglichst gefolgt und haben den von letzterem in der Göttinger chemischen Gesellschaft vorgezeigten Apparat <sup>3)</sup> angewandt, nur haben wir statt des auf- und abbewegten Rührers einen gebogenen, rotirenden Glasstab benutzt. Letzterer wurde durch eine Wasserturbine, welche Dr. Runkel <sup>4)</sup> vor längerer Zeit uns eingerichtet hatte, und Fadenübertragung in schnelle Umdrehung versetzt. Das Thermometer war ein in  $\frac{1}{10}$  Grade getheiltes, und die Ablesung der Zehntelgrade und Schätzung der Hundertstelgrade liess sich mit Hülfe einer Loupe gut ausführen, indem man die Loupe so hielt, dass die Theilstriche der Skala völlig gerade erschienen.

Eisessig konnten wir nicht als Lösungsmittel anwenden, weil er Dextrose selbst bei 50—60° nur schwer löst, und weil bei Raffinose und Hexamethylenamin die Gefahr der Zersetzung dieser Substanzen nicht ausgeschlossen schien; so haben wir trotz der sich entgegenstellenden Bedenken <sup>5)</sup> Wasser als Lösungsmittel angewandt, (und folglich das Chlorcalciumrohr des Apparates von V. Meyer und Auwers fortgelassen). Wir konnten Wasser anwenden, weil das Verhalten wässriger Lösungen der der Raffinose nahestehenden Kohlenhydrate, Rohrzucker und Milchzucker von Raoult sowohl als auch von uns vergleichend genau studirt worden ist, und weil wir genügend Substanz zur Untersuchung besaßen.

Den Apparat tauchten wir in ein mit viel Wasser, Eis und Kochsalz beschicktes Becherglas, in welchem die Temperatur, besonders innerhalb der an der Oberfläche schwimmenden Eisstücke zwischen — 3 und — 6° C. schwankte, bis unter beständigem Rotiren des Rührers die Temperatur auf  $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$  unterhalb des Gefrierpunktes der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 182.

<sup>2)</sup> Tollens, diese Berichte XVII, 654.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 712. Chemiker-Zeit. 12, No. 21, S. 340.

<sup>4)</sup> s. a. Ebstein, die Zuckerharnruhr, Wiesbaden 1887, 82—84.

<sup>5)</sup> V. Meyer und Auwers, diese Berichte XXI, 706, 1068.

betr. Lösung gefallen war, worauf wir nach Raoult's Vorschrift mittelst eines Glasstabes oder Platindrahtes eine Spur derselben in einer kräftigeren Kältemischung erstarrten Lösung einbrachten.

Der höchste Standpunkt des alsbald steigenden Quecksilberfadens liess sich sehr gut feststellen. Er variirte etwas, je nachdem während des Steigens des Thermometers das Gefriergefäss sich in der Kältemischung befand, oder letztere entfernt worden war.

In Folge dessen haben wir in einigen Versuchen (b) s. u.) während des Steigens des Thermometers das Gefriergefäss nur halb eintauchen lassen, und in anderen Versuchen (c) haben wir nach Einbringung des Pröbchens der gefrorenen Substanz die Kältemischung sofort entfernt, den Apparat schnell abgetrocknet und ein mit Watte ausgesetztes Becherglas darüberschoben, um Erwärmung sowohl als Abkühlung von aussen zu hindern, und dies möchte das empfehlenswertheste Verfahren sein.

Selbstverständlich haben wir stets das Wasser und die betr. Lösungen gleichmässig behandelt<sup>1)</sup>.

Mittelst dieses Apparates haben wir zuerst Rohrzucker, Dextrose, Milchzucker, Essigsäure, also Substanzen, welche mit Ausnahme der Dextrose von Raoult schon untersucht sind, geprüft, um uns mit der Operation vertraut zu machen.

Selbst die zuerst erhaltenen Zahlen (a) waren einigermaassen brauchbar, und die später gewonnenen (b und c) stimmen befriedigend mit den Moleculargrössen überein, wenn man die ältere Raoult'sche Durchschnittszahl<sup>2)</sup> 18.5 für die moleculare Depression in wässrigen Lösungen anwendet, und zum Theil noch besser bei Verwendung der neueren Raoult'schen Zahl 19<sup>3)</sup>.

Substanz	Wasser	Gefrierpunkt- erniedrigung C	Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser A	$\frac{19}{A}$	Molecular- gewicht
Dextrose					$C_6H_{12}O_6$
a) 10 g	80 g	1.34 1.34 1.30 (f. Tag)	} 1.33° $\frac{1.33}{12.5} = 0.1064^\circ$	179	180
b) 8 g	80 g	1.03° (15 Min.) 1.03° (25 » ) 1.04° ( 9 Std.) 1.02° (30 » )			

<sup>1)</sup> Raoult, Ann. chim. phys. [6] 2, 98.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] 28, 143.

<sup>3)</sup> Ebendas. [6] 8, 324.

Substanz	Wasser	Gefrierpunkt- erniedrigung		Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser		$\frac{19}{A}$	Molecular- gewicht
		C		A			
Rohr- zucker							$C_{12}H_{22}O_{11}$
a) 20 g	80 g	1.48 } 1.49 }	1.485°	$\frac{1.485}{25} = 0.0594^\circ$	320	342	
b) 15 g	80 g	1.09° 1.09°		$\frac{1.09}{18.75} = 0.058^\circ$			
Milch- zucker							$C_{12}H_{22}O_{11}$ + $H_2O$
b) 15 g	79.86 g	1.02 } 1.01 } 1.01 }	1.013°	$\frac{1.013}{18.78} = 0.0539^\circ$	353	360	
Essigsäure							
b) 3.12 g	80 g	1.14° 1.14°		$\frac{1.14}{3.9} = 0.292^\circ$	65	60	

## A. Raffinose.

Zur Prüfung der Raffinose dienten zwei Lösungen eines Präparates aus Rest-Melasse von Waghäusel und eine Lösung von Baumwoll-Raffinose.

Raffinose	Wasser	Gefrierpunkt- erniedrigung		Erniedrigung für 1 g Substanz in 100 g Wasser		$\frac{19}{A}$	Moleculargewicht für	
		C		A			$C_{18}H_{32}O_{16}$ + 5 $H_2O$	$C_{36}H_{64}O_{32}$ + 10 $H_2O$
a) 20 g	aus Me- lasse	0.92 (erster Versuch)	0.873°	$\frac{0.873}{25} = 0.0349^\circ$	544	594	1188	
b) 15 g		0.87 } 0.87 } 0.88 }						
		0.59 } 0.60 } 0.61 }						
c) 12 g aus Baumwoll- samen	70 g	0.50 } 0.51 }	0.505°	$\frac{0.505}{17.143} = 0.0295^\circ$	644			
b) » »		0.55 } 0.55 }						$\frac{0.550}{17.143} = 0.032^\circ$

Es ergibt sich folglich unzweifelhaft die besonders von Scheibler vertretene Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$  als die richtigere, und wir stehen nicht an, die doppelt so grosse Formel als weniger wahr-

scheinlich fallen zu lassen, und dies umsomehr, als de Vries<sup>1)</sup> neuerdings auf ganz andere Weise zu derselben kleineren Formel gelangt ist. Das leicht zersetzliche und schwierig zu reinigende Raffinosenatrium mit 6—7 pCt. Natrium, welches Rischbieth und Tollens früher als nicht mit der C<sub>18</sub> enthaltenden Formel vereinbar aufführten, wird nicht die Bedeutung der von uns nach Raoult's Methode erhaltenen Zahlen oder des von de Vries aufgeführten pflanzenphysiologischen Moments haben.

Die sonstigen Eigenschaften der Raffinose, d. h. der Wassergehalt der krystallisirten Substanz, die Existenz von 3 Glycosen darin, die Bildung von 20—21 pCt. Schleimsäure mit Salpetersäure, passen ebensogut zu der kleineren Formel wie zu der grösseren.

### B. Hexamethylenamin.

Weniger entscheidend sind die Versuche mit Hexamethylenamin ausgefallen.

Hexamethylenamin	Wasser	Gefrierpunkts- erniedrigung C	Erniedrigung für 1g Substanz und 100g Wasser A	$\frac{19}{A}$	Moleculargewicht für	
					C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
a) 10 g	80	2.12 } 2.10 } 2.107° 2.10 }	$\frac{2.107}{12.5} = 0.169°$	112	70	140
b) 8.74 g	80	1.79 } 1.77 } = 1.777° 1.77 }	$\frac{1.777}{10.925} = 0.163°$	117		

Man erhält also mit der Zahl 19 ein Moleculargewicht 112—117, während die Formel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> 140 verlangt; somit ergibt sich circa  $\frac{4}{5}$  des berechneten Werthes, und das Resultat ist ähnlich dem von Tollens früher in einem Versuche, die Dampfdichte des Hexamethylenamins zu bestimmen, beobachteten.<sup>2)</sup> Folglich spricht auch nach dem Resultate der Gefriermethode die Wahrscheinlichkeit mehr für die Formel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> als etwa für die halbirtete Formel C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, doch ist noch keine ganz sichere Entscheidung zu treffen.

Wenn man statt der Zahl 19 eine grössere, etwa 22—23, verwendete, würde die Uebereinstimmung des beobachteten Moleculargewichtes mit 140 eine völlige sein, denn  $\frac{22.5}{0.169} = 133$  und  $\frac{22.5}{0.163} = 138$ .

<sup>1)</sup> Comptes rendus 106, 751.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 654.

## C. Formaldehyd. Oxymethylen.

Lösungen von Formaldehyd haben wir durch Erhitzen von Oxymethylen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhalten. Tagelanges Erhitzen auf  $100^{\circ}$  bewirkte nur unvollständige Lösung, indem gallertartige Flocken blieben<sup>1)</sup>, und erst bei  $130$ — $150^{\circ}$  war völliges Verschwinden der eingebrachten Substanz eingetreten.

Die im folgenden zuerst aufgeführten Lösungen wurden einige Tage nach der Herstellung, die letzte einige Stunden nach der Bereitung untersucht.

Oxy- methylen	Wasser	Gefrierpunkts- erniedrigung C	Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser A	$\frac{19}{A}$	Molecular- gewicht für $\text{CH}_2\text{O}$
4 g	70.41 g	$\left. \begin{array}{l} 3.03 \\ 3.20 \\ 3.12 \end{array} \right\} 3.12^{\circ}$	$\frac{3.12}{5.681} = 0.549^{\circ}$	35	30
b) 2.853 g	100 g <sup>2)</sup>	$\left. \begin{array}{l} 1.59 \\ 1.59 \\ 1.59 \end{array} \right\} 1.59^{\circ}$	$\frac{1.59}{2.853} = 0.557^{\circ}$	34	
c) 2 g	72.92 g	$\left. \begin{array}{l} 1.53 \\ 1.50 \\ 1.52 \end{array} \right\} 1.52^{\circ}$	$\frac{1.52}{2.743} = 0.554^{\circ}$	34	

Die Zahl 34 zeigt sofort, dass Lösungen von Oxymethylen wenigstens in der Zeit einiger Tage nach erfolgter Lösung Formaldehyd von der einfachen Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  enthalten, denn der Abstand zwischen 34 und 60 oder gar 90, d. h. der zwei- oder dreifachen Formel, ist viel zu gross, als dass es möglich wäre, ihn den Versuchsfehlern zuzuschreiben. Es geht also das polymerisirte Formaldehyd, d. h. das Oxymethylen, nicht nur beim Verdampfen<sup>3)</sup>, sondern auch beim Lösen in der Wärme in einfaches Formaldehyd über, während aber Formaldehyddampf beim Abkühlen wieder Oxymethylen liefert, bleibt das in Wasser gelöste Formaldehyd wenigstens einige Zeit als solches bestehen. Ob es sich nach längerer Zeit wieder polymerisirt, muss die Untersuchung unserer Lösungen nach einigen Monaten ergeben.

<sup>1)</sup> Landwirthsch. Vers.-Stationen 29, 374, 378.

<sup>2)</sup> 43.42 g der obigen Lösung wurden mit 40.72 g Wasser verdünnt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1632.

Jedenfalls ist Raoult's Methode, so subtil sie auch von vornherein zu sein scheint, bei näherer Vertrautheit ganz gut ausführbar, und wir denken zwar selbstverständlich nicht die Methode als solche, wohl aber ihre Anwendung auf verschiedene Kohlenhydrate oder ähnliche Substanzen zu studiren, sowie die oben niedergelegten Zahlen noch zu revidiren, um womöglich noch bessere Uebereinstimmung zu erlangen.

### 281. B. Tollens und W. E. Stone: Ueber die Gährung der Galactose.

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt von B. Tollens.)

Bei wenigen Gegenständen sind die Meinungen so getheilt und haben die Versuche so verschiedene Resultate gegeben wie bei der Frage, ob die Galactose im Stande ist, mit Hefe zu gähren oder nicht.

Nach Pasteur<sup>1)</sup>, Fudakowski<sup>2)</sup>, v. Lippmann<sup>3)</sup>, Stone und Tollens<sup>4)</sup> gährt Galactose mit Bierhefe leicht und vollständig, nach Kiliani<sup>5)</sup>, Koch<sup>6)</sup>, Herzfeld<sup>7)</sup>, Hayduck<sup>7)</sup> und Bourquelot<sup>8)</sup> dagegen gährt sie nicht. Es stehen also 4—5 Beobachtern mit positivem Resultate ebenso viele mit negativem Resultate entgegen.

Für die Gährungsfähigkeit der Galactose spricht ferner die vollständige Vergährung der Raffinose<sup>9)</sup>, welche bei der Hydrolyse und auch wohl zuerst bei der Gährung zu einem Drittel Galactose liefert.

Bourquelot (und theilweise auch Koch) hat nun gesucht, diesen Widerspruch dadurch zu beseitigen, dass er aus den von ihm ange-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. III, 68, 337.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 599; IX, 42, 278, 1602; XI, 1069; Hoppe-Seyler's Med. chem. Unters. 164.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2238, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerfabrikation d. deutsch. Reiches 34, 1384.

<sup>4)</sup> Tagebl. d. Nat.-Vers. Wiesbaden 1887, 87, Chemiker-Zeitung, Tollens, Kurzes Handbuch d. Kohlenhydrate, Breslau 1888, 98.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIII, 1384.

<sup>6)</sup> Pharm. Zeit. f. Russl., 25. Jahrg., 1886, Nr. 47, 764.

<sup>7)</sup> s. o. v. Lippmann's Abhandlung i. d. Ver.-Zeitschr.

<sup>8)</sup> Comptes rendus 106, 283.

<sup>9)</sup> Rischbieth und Tollens, Ann. Chem. 232, 195.