

648. B. Tollens, F. Mayer und H. Wheeler:
Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse von Arabinose und
Xylose (Holzzucker) mittelst Raoult's Gefriermethode.

(Eingegangen am 20. December.)

Zugleich mit den beschriebenen Versuchen über Formaldehyd haben Tollens und Mayer einige andere zur Vergleichung der Moleculargewichte von Arabinose, dem Koch'schen Holzzucker und Dextrose ausgeführt.

Arabinose besitzt bekanntlich nach Kiliani die Formel $C_5H_{10}O_5$, und Brown und Morris ¹⁾ haben in der That für dieselbe ein bedeutend geringeres Moleculargewicht als für Dextrose, nämlich 150.3 gefunden, und Holzzucker (Xylose), welcher, wie schon mitgetheilt, grosse Aehnlichkeit mit Arabinose zeigt, konnte dieselbe Formel besitzen.

Da der Holzzucker von stud. Wheeler hergestellt und in anderer Hinsicht genau untersucht ²⁾ worden ist, — eine Untersuchung, über welche bald näher berichtet werden wird —, so begnügen wir uns jetzt mit der Angabe, dass obige Versuche für Dextrose die Zahl 188.7, für Arabinose 155.1, für Holzzucker 154.1 gegeben haben, dass also für Holzzucker genau dasselbe wie für Arabinose gefunden ist. Hiernach gehören Holzzucker und Arabinose zusammen, sie sind die bisher einzigen Glieder einer Reihe von nach $C_5H_{10}O_5$ zusammengesetzten glycoseartigen Verbindungen, welche Penta-Glycosen genannt werden mögen. Näheres wird in der Abhandlung von Wheeler und Tollens erscheinen.

Die trotz aller Sorgfalt zuweilen etwas differirenden Zahlen der Thermometerablesungen haben uns zu einigen neuen Versuchen über die beste Art der Behandlung des Gefriergefässes während der Eisabscheidung veranlasst, um womöglich die Ursache der auf ± 0.04 bis 0.05^0 steigenden Differenzen zu finden.

Hier hat sich wieder herausgestellt, dass man etwas andere Erstarrungspunkte findet, wenn man das Flüssigkeitsgefäss während der Ausscheidung in der Kältemischung lässt, als wenn man es heraushebt und abtrocknet. Wieder anders sind die Zahlen, wenn man das Gefriergefäss während der Ausscheidung in Eiswasser taucht, und hierbei sowie an der Luft ist schwer, eine wirkliche Constanz zu beobachten, denn

¹⁾ Chem. Centralbl. 1888, S. 891. Journ. of the chem. soc.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2152.

das Thermometer steigt sehr bald von Neuem. Am gleichmässigsten und befriedigendsten gestaltet sich die Beobachtung, wenn man auf die von uns früher angegebene Weise verfährt, nämlich, wenn man das Gefriergefäss nach dem Entfernen der Kältemischung und nach sorgfältigem Abtrocknen in eine Watteumhüllung (ein mit Watte ausgesetztes Becherglas) bringt. Auf diese Weise ist längere Zeit völlige Constanz des Quecksilberstandes zu beobachten.

Stets ist sorgfältig darauf zu achten, dass die Gefriermischung und das als Vergleichung dienende Wasser völlig gleich behandelt werden; wir haben deshalb das Gefriergefäss mit Ringmarke versehen, um stets gleiche Mengen Flüssigkeit darin zu haben.

Wasser zeigte je nach der Arbeitsweise an unserem in Zehntel-Grade getheilten Thermometer z. B. folgende Erstarrungspunkte:

Das Gefriergefäss blieb in der Kältemischung ohne Rühren der letzteren	}	+ 0.38° + 0.41° + 0.40°			
Es wurde in frisches Eiswasser gebracht	}	+ 0.35° + 0.35° + 0.32° + 0.32°	}	0.335°	Das Thermometer zeigt nur sehr kurze Zeit constante Temperatur, und steigt resp. fällt bald wieder
Es blieb an der offenen Luft	}	+ 0.37° + 0.40° + 0.38°	}		
Es wurde in Watteumhüllung gebracht	}	+ 0.39° + 0.40° + 0.40°	}	0.397°	Das Thermometer hält sich lange constant.

Eine der oben aufgeführten Formaldehydlösungen (2.742 g auf 100 g Wasser) gab folgende Zahlen:

Erstarrungspunkte	Depression				
(Wasser = + 0.335°)					
Gefriergefäss in Eiswasser	{	- 1.2° - 1.2°	1.535° 1.535°	1.535°	1.535 2.742 = 0.553°; $\frac{19}{0.553} = 34.4$
(Wasser = 0.397°)					
Gefriergefäss in Watte	{	- 1.24° - 1.22° - 1.21°	1.637° 1.617° 1.607°	1.620°	1.620 2.742 = 0.591°; $\frac{19}{0.591} = 32.1$

Wir möchten folglich zur Anwendung der Watteumhüllung rathen.

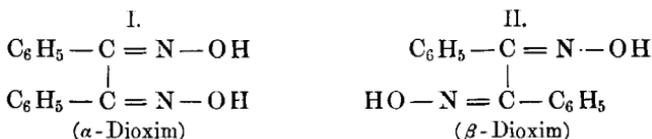
Kleine Differenzen sind übrigens, wie man sieht, ohne grossen Einfluss auf die aus dem Erstarrungspunkt zu ziehenden Schlüsse, denn ein Fehler von $\pm 0.05^\circ$ würde bei Anwendung von 2.5 - 3 g

Substanz auf 100 g Wasser und einer Gefrierpunktsdepression von $1.5-2^{\circ}$ nur Differenzen von 2—3 Einheiten im Moleculargewicht hervorbringen, Differenzen, welche nicht im Stande sind, die Entscheidung z. B. zwischen 30, 60 oder 90 zu beeinflussen.¹⁾

649. Karl Auwers und Victor Meyer:
Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Benzildioxime²⁾.
 (Eingegangen am 21. December.)

Einleitung.

Vor einiger Zeit theilten wir³⁾ eine Reihe von Versuchen über die beiden isomeren Dioxime des Benzils mit, aus denen wir den Schluss zogen, dass die genannten Körper die nämliche Constitution besitzen und nur durch die Art ihrer Configuration unterschieden sind, was wir durch die Symbole:



ausdrückten. Diese Formeln wurden aufgestellt, indem wir die van't Hoff'schen Anschauungen durch die Annahme modificirten, dass die freie Rotation zweier Kohlenstoffatome um die Axe der verbindenden Valenz nicht ausschliesslich durch den Eintritt doppelter oder dreifacher Bindung zwischen denselben verhindert werde, sondern dass auch bei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen unter gewissen Umständen diese freie Rotation aufgehoben, und so das Bestehen stereochemisch isomerer Körper ermöglicht werden kann.

Seit dem Erscheinen unserer Abhandlung hat sich eine erhebliche Anzahl von Fachgenossen — sowohl öffentlich wie in privaten Mittheilungen — über die von uns angeregte Frage geäußert. Zustimmung ist uns von verschiedenen Seiten zu Theil geworden, aber auch an

¹⁾ Raoult selbst führt an einer Stelle (Ann. chim. phys. [5] 20, 220) an, dass er den Erstarrungspunkten der Mischungen von Alkohol und Wasser nur eine Genauigkeit von 0.1° beigemessen hat.

²⁾ Der Königl. Gesellschaft der Wissensch. zu Göttingen mitgetheilt am 21. December 1888.

³⁾ Diese Berichte XXI, 784.