

Die Hydrolyse der Guanylsäure führt nach Bang¹⁾ zu einer rechtsdrehenden, nach Levene²⁾ zu einer linksdrehenden Pentoselösung. Bei der Spaltung der Inosinsäure erzielten Levene und Jacobs bald Rechtsdrehung³⁾, bald Linksdrehung⁴⁾. Die spezifische Drehung der reinsten bisher gewonnenen Ribose ist nach Blanksma und Alberda van Ekenstein⁵⁾ $[\alpha]_D = 14^\circ$, während Levene und Jacobs⁶⁾ 19.44° angeben. Ribosephenylhydrazon schmilzt nach E. Fischer und Piloty⁷⁾ bei $154\text{--}155^\circ$, Levene und Jacobs⁸⁾ fanden für ihr »Ribosephenylhydrazon« einen um 30° niedrigeren Schmelzpunkt, $124\text{--}127^\circ$, u. a. m.

Das natürliche Vorkommen von *d*-Ribose, das in den Leveneschen Arbeiten im wesentlichen aus Drehungsbestimmungen gefolgert ist, die sich zwischen den Werten 0.09° und 0.295° für den Ablenkungswinkel des Zuckers und seiner Hydrazone bewegen, ist demnach durchaus noch nicht sicher. Daß in tierischen Produkten genau wie in pflanzlichen Xylose vorhanden ist, steht außer Zweifel; es kann sich nur darum handeln, ob daneben auch Ribose auftritt; darüber sollen gelegentlich Versuche angestellt werden.

419. Richard Meyer und Kurt Desamari: Zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode.

(Eingegangen am 12. Juli 1909)

Vor etwa Jahresfrist haben wir über einige Versuche berichtet, welche bezweckten, die Konstitution des sogenannten Tribromresochinons von Liebermann und Dittler aufzuklären¹⁾. Dabei erschien es uns vor allem wichtig, das Molekulargewicht dieses Körpers festzustellen, was aber einige Schwierigkeiten bereitete, weil das Tribromresochinon von den meisten Lösungsmitteln verharzt, von Benzol aber, gegen welches es ziemlich widerstandsfähig ist, nur wenig gelöst wird. Die Bestimmungen wurden schließlich in Benzol nach der Siedemethode ausgeführt, und aus den erhaltenen Werten die einfache Formel $C_6H_2O_2Br_3$ abgeleitet.

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **26**, 133 [1899].

²⁾ Diese Berichte **42**, 2102 [1909]. ³⁾ Diese Berichte **41**, 2703 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 2102 [1909]. ⁵⁾ Chemisch Weekblad **5**, 777 [1908].

⁶⁾ Diese Berichte **42**, 2478 [1909]. ⁷⁾ Diese Berichte **24**, 4221 [1891].

⁸⁾ Diese Berichte **42**, 2104 [1909].

⁹⁾ Diese Berichte **41**, 2437 [1908].

Vor kurzem haben nun Th. Zincke und F. Schwabe¹⁾ eine Untersuchung über denselben Körper mitgeteilt, in welcher sie zu dem entgegengesetzten Ergebnisse gelangten. Auch sie bestimmten das Molekulargewicht in Benzol, fanden es aber doppelt so groß als wir, entsprechend der Formel $C_{12}H_2O_4Br_6$. Einen Versuch zur Aufklärung dieses Widerspruchs haben sie nicht gemacht.

Da uns die Abweichungen in den beiderseitigen Versuchsergebnissen unverständlich waren, haben wir die Molekulargewichtsbestimmung des Tribromresochinons wieder aufgenommen. Dabei erhielten wir zu unserer Überraschung zunächst ganz unbrauchbare, in weiten Grenzen von einander abweichende Werte, aus denen weder auf die einfache, noch auf die doppelte Formel geschlossen werden konnte.

Die Lösung des Rätsels ergab sich, als wir bei einem Versuche den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels nach beendeter Molekulargewichtsbestimmung noch einmal bestimmten. Die beiden so erhaltenen Werte waren 79.400° und 79.425° , also eine Differenz von 0.025° . Bei der geringen Konzentration der Lösung ist dieser Unterschied von erheblichem Einfluß auf das Resultat: mit dem ersten Werte berechnete sich das Molekulargewicht 561, mit dem zweiten 841.

Die Veränderung im Siedepunkte des Benzols konnte kaum auf eine andere Ursache zurückgeführt werden, als auf eine Schwankung des Luftdruckes während des Versuchs. Man hat es bisher im allgemeinen nicht für nötig gehalten, bei Molekulargewichtsbestimmungen den Barometerstand zu berücksichtigen²⁾; allenfalls findet sich wohl die Bemerkung, daß man bei unruhigem Wetter besser keine ebullioskopischen Bestimmungen machen soll³⁾. Damit ist man denn auch im allgemeinen ausgekommen, wie die große Zahl der ausgeführten und durchaus richtigen Bestimmungen beweist. Wenn man aber genötigt ist, mit kleinen Siedepunkterhöhungen zu rechnen, so trifft dies nicht zu. Auf Grund der Beziehungen zwischen der Spannkraft der Benzoldämpfe und der Temperatur kann man sich hiervon leicht überzeugen. Nach S. Young⁴⁾ beträgt die Spannung

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei } 90^\circ: 1016.1 \text{ mm} \\ \text{» } 70^\circ: 547.4 \text{ »} \end{array} \right\} \text{Diff. für } 20^\circ = 468.7 \text{ mm.}$$

¹⁾ Diese Berichte **42**, 797 [1909].

²⁾ Vergl. E. Beckmann, Ztschr. für physik. Chemie **4**, 549 [1889]; **6**, 443 [1890]; **18**, 475 [1895].

³⁾ Th. Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie **1**, 103. Vergl. aber Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, 2. Aufl. S. 307; ferner Baroni, Gazz. chim. Ital. **23**, I, 263; II, 249 [1893].

⁴⁾ Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tab., 3. Aufl., S. 143.

Daraus berechnet sich zwischen 70° und 90° für eine Änderung des Barometerstandes von 1 mm eine Siedepunktänderung von $20/468.7 = 0.0427^{\circ}$. Der im obigen Versuch beobachteten Siedepunktdifferenz von 0.025° würde danach eine Barometeränderung von $0.025/0.0427 = 0.58$ mm entsprechen, welche offenbar in der Zeit zwischen den beiden Siedepunktbestimmungen eingetreten war.

Bei Körpern mit geringer Löslichkeit und hohem Molekulargewichte werden aber auch so geringfügige Veränderungen des Luftdruckes nicht zu vernachlässigen sein.

Wir glaubten zuerst diesen Verhältnissen genügend Rechnung tragen zu können, wenn wir jedesmal den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels vor und nach der Siedepunktbestimmung der Lösung bestimmten und aus beiden Werten das Mittel nahmen. Aber offenbar setzt dies voraus, daß der Barometerstand sich während des ganzen Versuchs proportional der Zeit ändert, und außerdem, daß die zwischen der ersten und zweiten Bestimmung und die zwischen der zweiten und dritten verstrichenen Zeiten nahezu gleich sind. Die letztere Bedingung hat man in der Hand, während es hinsichtlich der ersten ohne Beobachtung des Barometerstandes an jeder Kontrolle fehlt. Bei dem obigen Versuche scheinen beide Voraussetzungen annähernd eingetroffen zu sein. Denn das Mittel aus beiden Werten für das Molekulargewicht (561 und 841) 711 kommt dem für die Formel $C_{12}H_2O_4Br_6$ berechneten Werte 690 ziemlich nahe.

Viel sicherer wird man aber gehen, wenn man sich nicht auf Vermutungen über den Verlauf der Luftdruckschwankungen verläßt, sondern diese selbst ermittelt und mit ihrer Hilfe das Resultat korrigiert. Das ist auch einfacher, weil dann die zweite Siedepunktbestimmung des Lösungsmittels unterbleiben kann. Nur genügt hierfür nicht ein gewöhnliches Quecksilberbarometer, an dem höchstens halbe Millimeter geschätzt werden können. Wir bedienten uns eines empfindlichen Aneroidbarometers, wie es für Höhenmessungen benutzt wird, an welchem Zehntelmillimeter direkt abgelesen und Hundertstel gut geschätzt werden konnten¹⁾.

Es wurden nun die folgenden Bestimmungen ausgeführt, wobei — abgesehen von der Barometerbeobachtung — genau wie früher angegeben²⁾ verfahren wurde.

¹⁾ Ein solches Instrument wurde mir von meinem Kollegen Prof. Hohenner, Vorstand des geodätischen Instituts an der Techn. Hochschule freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlich danke.
R. Meyer.

²⁾ Diese Berichte **41**, 2443 [1908]. — Das benutzte Thermometer war in $\frac{2}{40}$ Grade geteilt; $\frac{1}{400}^{\circ}$ konnte noch gut geschätzt werden.

I. Tribromresochinon in Benzol¹⁾.

$C_6H_2O_4Br_3$. Ber. M 345. $C_{12}H_2O_4Br_6$. Ber. M 690.

1) 0.4720 g Sbst.: 26.22 g Benzol; in 100 g Benzol 1.800 g Sbst. — Direkt beobachtete Erhöhung $\delta = 0.090^\circ$. Barom. Diff.: $db = +0.50$ mm²⁾.

Da 1 mm Druckdifferenz eine Änderung des Siedepunktes von 0.0427° bewirkt, so beträgt die Korrektion in diesem Falle: $0.50 \cdot 0.0427 = 0.0213^\circ$. Demnach ist die korrigierte Siedepunkterhöhung: $\mathcal{A} = 0.090 - 0.0213 = 0.0687^\circ$ ³⁾. Daraus berechnet sich $M = 684$ (aus dem nicht korrigierten $\delta = 0.090$: $m = 522$).

2) 0.3911 g Sbst.: 22.58 g Benzol; in 100 g Benzol 1.732 g Sbst. $\delta = 0.075^\circ$; $db = +0.20$ mm. $\mathcal{A} = 0.0665^\circ$. $M = 680$ ($m = 603$).

3) 0.4086 g Sbst.: 25.33 g Benzol; in 100 g Benzol 1.613 g Sbst. $\delta = 0.071$; $db = 0$. $\mathcal{A} = 0.071$. $M = 593$ ($m = 593$).

4) 0.4492 g Sbst.: 22.70 g Benzol; in 100 g Benzol 1.979 g Sbst. $\delta = 0.085^\circ$; $db = +0.40$ mm. $\mathcal{A} = 0.0679^\circ$. $M = 760$ ($m = 608$).

5) 0.4494 g Sbst.: 22.47 g Benzol; in 100 g Benzol 2.000 g Sbst. $\delta = 0.085^\circ$; $db = +0.15$ mm. $\mathcal{A} = 0.0786^\circ$. $M = 664$ ($m = 614$).

6) 0.4292 g Sbst.: 22.37 g Benzol; in 100 g Benzol 1.918 g Sbst. $\delta = 0.095^\circ$; $db = +0.28$ mm. $\mathcal{A} = 0.0830^\circ$. $M = 603$ ($m = 528$).

7) 0.3819 g Sbst.: 20.89 g Benzol; in 100 g Benzol 1.828 g Sbst. $\delta = 0.0775^\circ$; $db = +0.09$ mm. $\mathcal{A} = 0.0737^\circ$. $M = 647$ ($m = 617$).

Diese Ergebnisse bestätigen für das Tribromresochinon die Formel $C_{12}H_2O_4Br_6$. Bei der Ausführung der ihnen zugrunde liegenden Versuche waren die Barometerschwankungen gering, daher erreichen auch die Korrektionen nur mäßige Werte. Trotzdem stimmen die korrigierten Werte fast durchgängig erheblich besser als die nicht korrigierten. Eine Ausnahme macht nur Nr. 4, bei welchem der wahre Wert annähernd in der Mitte zwischen den beiden gefundenen liegt; immerhin kommt auch hier die korrigierte Zahl der Wahrheit noch etwas näher. — Auch No. 3 und 6 sind nicht ganz befriedigend, obwohl gerade bei 3 gar keine meßbare Änderung des Barometerstandes eingetreten war; der Wert von 6 ist aber durch die Korrektion bedeutend verbessert worden. In diesen 3 Fällen scheinen irgend welche nicht kontrollierbare Unregelmäßigkeiten vorgekommen zu sein.

Hiernach können wir unsere früheren Bestimmungen nicht aufrecht erhalten. Wir hatten damals, außer den veröffentlichten, noch

1) K = 26.1. Beckmann, Ztschr. f. physikal. Chem. 18, 510.

2) + bedeutet Zunahme während des Versuches, -- Abnahme.

3) Man kann die Korrektion auch auf Grund einer mit Hilfe der Spannkraftskurve ausgeführten graphischen Interpolation bewirken, oder mittels der von Ostwald und Luther in ihrem Buche (a. a. O.) gegebenen Formel. Die 3 Rechnungen führen — offenbar weil die Spannkraftskurve zwischen 70° und 90° annähernd linear verläuft — zu sehr naheliegenden Werten.

einige andere Werte erhalten, welche aber ganz unregelmäßig ausfallen, bald größer, bald auch bedeutend kleiner, als der einfachen Formel entspricht, und welche deshalb als mißlungen betrachtet wurden. Daß die 4 als richtig angesehenen Werte hinreichend mit der einfachen Formel $C_6HO_2Br_3$ übereinstimmten, müssen wir für einen Zufall halten, bedingt durch die während der Versuche eingetretenen, aber nicht berücksichtigten Barometerschwankungen. Der Fehler konnte um so verhängnisvoller werden, als wir damals, wie es wohl meist geschieht, den ermittelten Siedepunkt des reinen Lösungsmittels mehreren hinter einander ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zugrunde legten. Man überzeugt sich leicht, daß hieraus bei geringer Siedepunktserhöhung ein Fehler entstehen kann, der zur Ableitung einer falschen Formel führt, wie es uns begegnet ist. Bei der letzten unter den früher publizierten Molekulargewichtsbestimmungen waren 0.3536 g Sbst. in 34.40 g Benzol gelöst und eine Siedepunktserhöhung von 0.069° beobachtet worden. Hieraus berechnete sich $M = 388$. Wäre im Laufe des Versuches das Barometer um 0.8 mm gestiegen, so wäre bei Berücksichtigung dieser Änderung das Ergebnis gewesen: $M = 693$.

Wir haben dann, um den Wert der barometrischen Korrektion noch weiter zu prüfen, Bestimmungen mit mehreren Körpern von bekanntem Molekulargewicht ausgeführt.

II. Anthrachinon in Benzol.

$C_{14}H_6O_2$. Ber. $M = 208$.

0.2524 g Sbst.: 16.45 g Benzol; in 100 g Benzol 1.530 g Sbst. $\delta = 0.1975^\circ$; $db = +0.05$ mm. $\mathcal{A} = 0.1954^\circ$. $M = 204$ ($m = 202$).

III. Lact. Tetrabrom-phenolphthalein-diäthyläther in Benzol.

$C_{21}H_{18}O_4Br_4$. Ber. $M = 690$.

1) 0.3766 g Sbst.: 17.76 g Benzol; in 100 g Benzol 2.120 g Sbst. $\delta = 0.055^\circ$; $db = -0.55$ mm. $\mathcal{A} = 0.0785^\circ$. $M = 705$ ($m = 1006$).

2) 0.2635 g Sbst.: 16.94 g Benzol; in 100 g Benzol 1.555 g Sbst. $\delta = 0.0475^\circ$; $db = -0.41$ mm. $\mathcal{A} = 0.0650^\circ$. $M = 624$ ($m = 855$).

IV. Tetrabrom-3.5.3'.5'-biresorcin in Benzol.

$C_{12}H_6O_4Br_4$. Ber. $M = 534$.

1) 0.2742 g Sbst.: 22.95 g Benzol; in 100 g Benzol 1.195 g Sbst. $\delta = 0.0325^\circ$; $db = -0.65$ mm. $\mathcal{A} = 0.0603^\circ$. $M = 517$ ($m = 959$).

2) 0.7592 g Sbst.: 21.72 g Benzol; in 100 g Benzol 3.495 g Sbst. $\delta = 0.190^\circ$; $db = +0.20$ mm. $\mathcal{A} = 0.1815^\circ$. $M = 503$ ($m = 480$).

V. Pentabrom-resorcin in Benzol.

$C_6HO_2Br_5$. Ber. $M = 505$.

1) 0.7270 g Sbst.: 16.85 g Benzol; in 100 g Benzol 4.314 g Sbst. $\delta = 0.210^\circ$; $db = -0.41$ mm. $\mathcal{A} = 0.2275^\circ$. $M = 495$ ($m = 536$).

2) 0.8846 g Sbst.: 15.31 g Benzol; in 100 g Benzol 5.778 g Sbst. $\delta = 0.310^\circ$; $d b = 0$. $A = 0.310^\circ$. $M = 487$ ($m = 487$).

3) 0.4946 g Sbst.: 16.68 g Benzol; in 100 g Benzol 2.965 g Sbst. $\delta = 0.165^\circ$; $d b = + 0.20$ mm. $A = 0.1565^\circ$. $M = 495$ ($m = 469$).

VI. Tetrabrom-phenolphthalein in Aceton¹⁾.

$C_{20}H_{10}O_4Br_4$. Ber. M 634.

1) 0.3873 g Sbst.: 11.51 g Aceton; in 100 g Aceton 3.365 g Sbst. $\delta = 0.085^\circ$; $d b = - 0.03$ mm. $A = 0.0863^\circ$. $M = 667$ ($m = 677$).

2) 0.4264 g Sbst.: 14.45 g Aceton; in 100 g Aceton 2.948 g Sbst. $\delta = 0.090^\circ$; $d b = + 0.20$ mm. $A = 0.0816^\circ$. $M = 618$ ($m = 561$).

3) 0.6305 g Sbst.: 13.49 g Aceton; in 100 g Aceton 4.674 g Sbst. $\delta = 0.135^\circ$; $d b = + 0.05$ mm. $A = 0.1329^\circ$. $M = 601$ ($m = 592$).

4) 0.3266 g Sbst.: 10.79 g Aceton; in 100 g Aceton 3.027 g Sbst. $\delta = 0.075^\circ$; $d b = - 0.10$ mm. $A = 0.0792^\circ$. $M = 654$ ($m = 690$).

5) 0.3457 g Sbst.: 13.57 g Aceton; in 100 g Aceton 2.547 g Sbst. $\delta = 0.065^\circ$; $d b = - 0.10$ mm. $A = 0.0692^\circ$. $M = 630$ ($m = 671$).

Wie man sieht, ist in allen Fällen das Ergebnis durch die Berücksichtigung des Barometerstandes verbessert worden, einzelne Bestimmungen wurden dadurch geradezu erst brauchbar. Besonders auffallend ist dies bei den Bestimmungen des Tetrabrom-phenolphthalein-diäthyläthers und bei der ersten Bestimmung des Tetrabrom-biresorcins. Aus letzterer würde sich ohne die barometrische Korrektur das Doppelte des wahren Molekulargewichtes ergeben.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

420. Richard Meyer und Kurt Desamari: Über das „Tribromresochinon“.

(Eingegangen am 12. Juli 1909.)

Wie in der vorstehenden Abhandlung gezeigt ist, kommt dem sogenannten Tribromresochinon nicht die von uns früher angenommene einfache Molekularformel $C_6H_3O_2Br_3$ zu, sondern die doppelte Formel $C_{12}H_2O_4Br_6$. Dadurch ist die *m*-chinoide Konstitution des Körpers

¹⁾ $K = 17.1$ (Beckmann a. a. O.). Die Substanz ist in Benzol so gut wie unlöslich. — Nach Regnault (Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 138) beträgt die Spannung des Aceton-Dampfes bei 60° : 860.48 mm; bei 50° : 620.86 mm. Daraus berechnet sich für 1 mm Druckänderung eine Siedepunktsänderung von 0.0417° .