

	b _n	A aus I	A aus V	P für x = 1/2	
				gefunden	berechnet
	0.00		0.00		
CCl ₄ /C ₆ H ₆	20° 4342 5121	1394	1307	299	289 ²⁾
C ₆ H ₆ /CHCl ₃	20° 60° 42	545 2536	5732 2599	120 567	123 574.4
C ₆ H ₆ /(C ₂ H ₅) ₂ O	20° 60° 60	1413 5741	13713 5872	257.5 1052	254 1062
CH ₃ .OH/C ₂ H ₅ .OH	20° 80° 3195 3755	1754 25725	1821 2586	69 1037	72 1040
C ₆ H ₆ /C ₆ H ₅ .CH ₃	20° 80° 6533	326 3359	3392 3421	51 535	52 540
CH ₃ .COOC ₂ H ₅ /CH ₃ . COOCH ₃	20° 80° 5159 6305	9079	8833	133	131
C ₆ H ₆ /CS ₂	40° 1833		9961 1957	1304 432	1381 450
CCl ₄ /C ₆ H ₅ .CH ₃	20° 1661	1391	1413	195	205 ³⁾
N ₂ /O ₂	79° 1389	2581	2617 V + IV	597	600 ⁴⁾

181. C. N. Riiber, Th. Sørensen und K. Thorkelsen: Lösungsvolumen und Refraktionskonstante einiger mehrwertiger Alkohole. (VI. Mitteilung über Mutarotation.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]
(Eingegangen am 28. März 1925.)

Für die weitere Untersuchung der Zuckerarten ist es von Bedeutung, auch das Lösungsvolumen und die Refraktionskonstante der entsprechenden Hexite zu kennen. Wir haben daher Sorbit, Dulcitol und Mannit in dieser Beziehung untersucht. Auch haben wir die entsprechenden Konstanten des Erythrits, des Glycerins und des Äthylenglykols bestimmt, damit die Gesetzmäßigkeit bei der Vermehrung der Hydroxylgruppen hervortreten kann. Allerdings sind mehrere dieser Körper schon früher in wäßriger Lösung in bezug auf Dichte und Lichtbrechung untersucht worden, die veröffentlichten Zahlen sind aber von höchst ungleicher Genauigkeit. Außerdem ist es wünschenswert, um gut vergleichbare Zahlen zu bekommen, daß alle diese Körper von demselben Experimentator in derselben Weise mit denselben Apparaten untersucht werden. Die erhaltenen Zahlen gehen, soweit sie das Volumen betreffen, aus der Tabelle auf S. 965 hervor, in welcher $v_m \infty$ das molekulare Lösungsvolumen bei unendlicher Verdünnung bedeutet.

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, stimmen die gefundenen Werte mit den von Traube berechneten nur für Erythrit genau überein. Bei den Alkoholen mit einer kleinen Zahl von Kohlenstoffatomen im Molekül liegen die gefundenen Werte niedriger, bei den höheren Gliedern der Reihe aber höher als die aus dem Atomvolumen berechneten. Es sei aber hier darauf

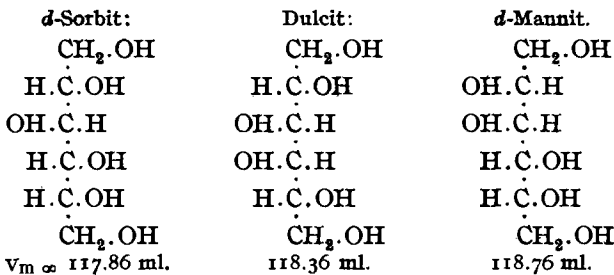
²⁾ Zawidzki, Ph. Ch. **35**, 129 [1900]. ³⁾ Lehfeldt, Phil. Mag. [5] **46**, 42.

⁴⁾ Inglis, Proc. Physic. Soc. London **1907**, 169. — Alle übrigen Beispiele sind von Schmidt, Ph. Ch. **99**, 71 [1921].

aufmerksam gemacht, daß Traube seine Konstanten für 15⁰ berechnet hat, während ich 20⁰ benutzt habe, was eine geringe Differenz bedingt. Auch sei hier bemerkt, daß Traube (l. c.) selbst seine Atomwerte als vorläufige bezeichnet hat. Eine genauere und sicherere Feststellung dieser Addenden-Werte, besonders der Werte benachbarter Hydroxylgruppen, wäre sehr wünschenswert und würde sicher eine bessere Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Volumen zur Folge haben.

	$v_m \infty$ gef.	$v_m \infty$ ber. nach I. Traube ¹⁾	Differenz
Sorbit	117.86 ml	119.5 ml	÷ 1.64 ml
Dulcit	118.36 „	119.5 „	÷ 1.14 „
Mannit	118.76 „	119.5 „	÷ 0.74 „
inakt. Erythrit	86.49 „	86.5 „	÷ 0.01 „
Glycerin	70.59 „	70.0 „	+ 0.59 „
Äthylenglykol	54.28 „	53.5 „	+ 0.78 „

Aus den Zahlen geht nun weiter die wichtige Tatsache hervor, daß eine Verschiedenheit in der Konfiguration auch ein verschiedenes Volumen bedingt (wie dies schon Traube [l. c.] als wahrscheinlich vorausgesagt hat):



Es ist von Wichtigkeit, diese Frage weiter durch Untersuchung mehrerer isomerer Körper von derselben Struktur, aber verschiedener Konfiguration zu verfolgen, um den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Konfiguration und Volumen zu finden²⁾. Eine solche Kenntnis wird gewiß künftig bei Konfigurationsbestimmungen wertvolle Hilfe leisten können.

Vergleicht man das Lösungsvolumen des Sorbits mit demjenigen der beiden Zuckerarten Glucose und Fructose, die sich von diesem Alkohol ableiten, so hat man folgende Zahlen zu berücksichtigen:

Sorbit	α -Glucose	β -Glucose	α -Fructose	β -Fructose
$v_m \infty$ 117.86	110.80	111.22	?	108.45

Wären nun α - und β -Glucose wahre Aldehyde und enthielten sie dementsprechend eine Carbonylgruppe, so müßten sie nach Traube ein um 3.0 ml kleineres Volumen als der entsprechende Hexit, der Sorbit, besitzen, also 114.9 ml. Sie haben aber in Wirklichkeit ein viel kleineres Volumen.

Es ist also ausgeschlossen, daß die kristallisierte α - oder β -Glucose ein wahrer Aldehyd ist. Aus demselben Grunde kann die β -Fructose kein wahres Keton sein³⁾.

¹⁾ A. 290, 119 [1896].

²⁾ Wie E. Berner mir freundlichst mitgeteilt hat, haben Mesoweinsäure-ester ein größeres Lösungsvolumen als Weinsäure- und Traubensäure-ester.

³⁾ I. Traube hat schon früher (l. c.) diese Schlußfolgerung für die in Wasser gelösten Zucker gezogen.

Über die Refraktionskonstanten der untersuchten Hexite in unendlich verdünnter Lösung gibt folgende Tabelle Auskunft:

	$M_G \infty$ gef.	M_G ber.	$M_L \infty$ gef.	M_L ber.
Sorbit	65.34	64.74	38.80	39.06
Dulcitol	65.37		38.83	
Mannit	65.43		38.87	
inakt. Erythrit . .	44.79	44.14	26.72	26.77
Glycerin	34.35	33.84	20.58	20.63
Äthylenglykol . .	24.03	23.54	14.49	14.49

Hier bedeutet M_G die von Gladstone und Dale aufgestellte Formel $\frac{n-1}{d} \cdot m$ und M_L die von Lorenz-Lorentz angegebene Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{m}{d}$. Der Brechungsindex n versteht sich für D-Licht. Was hier in die Augen fällt, ist vor allem die Tatsache, daß Sorbit, Dulcitol und Mannit fast gleich große Refraktionskonstanten besitzen, obschon sie eine verschiedene Konfiguration haben⁴⁾. Die Refraktionskonstante eignet sich mithin (im Gegensatz zu dem Lösungsvolumen) nicht zum Nachweis konfigurativer Verschiedenheiten bei den mehrwertigen Alkoholen. Gleich starke Lösungen von Sorbit, Dulcitol und Mannit besitzen allerdings ein verschiedenes Brechungsvermögen, sowie ein verschiedenes spez. Gewicht, denkt man sich aber diese Lösungen auf dieselbe Dichte gebracht — wie es bei der Berechnung der Refraktionskonstanten geschieht —, so würden die drei Lösungen fast denselben Brechungsindex aufweisen. Die Verschiedenheit der Brechungsindices ist daher im wesentlichen eine Folge der verschiedenen Lösungsvolumen der genannten Körper.

Was die zwei Arten von Refraktionskonstanten betrifft, so ersieht man aus der Tabelle, daß die beiden Ausdrücke, die bekanntlich für homogene Substanzen berechnet sind, für gelöste Stoffe nicht ganz zutreffen. Die Gladstonesche Formel gibt zu hohe, die Lorenz-Lorentzsche Formel etwas zu niedrige Werte. Bei der Anwendung der letzteren Formel sind die Differenzen am kleinsten. Ich habe auch die Werte nach der Eykmanschen Formel $\frac{n^2-1}{n+0.4} \cdot \frac{m}{d}$ berechnet. Es zeigte sich aber, daß diese Formel in dem vorliegenden Falle keinen Vorteil bietet.

Auch bei den Hexiten hat sich die bemerkenswerte Tatsache gezeigt, daß das Brechungsvermögen eine lineare Funktion der Konzentration ist, die jedenfalls für verdünnte Lösungen mit großer Genauigkeit zutrifft. Die Hexit-Moleküle verzögern also in wäßriger Lösung die Fortpflanzung des Lichtes gleich stark, ob sie sich nun näher oder ferner voneinander befinden. Ähnliches gilt auch für die anderen untersuchten mehrwertigen Alkohole.

Es sei noch bemerkt, daß die frisch bereiteten Lösungen der oben genannten mehrwertigen Alkohole im Dilatometer und Interferometer untersucht worden sind und dabei keine zeitlichen Änderungen des Volumens oder Brechungsvermögens aufwiesen.

⁴⁾ E. Berner hat mir ferner mitgeteilt, daß auch die Ester der Weinsäure, Traubensäure und Meso-weinsäure fast gleich große Refraktionskonstanten in wäßriger Lösung besitzen.

Beschreibung der Versuche.

d-Sorbit.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Präparat war 10-mal aus absol. Methylalkohol umkrystallisiert worden. Der Sorbit neigt dazu, aus Methyl- und Äthylalkohol gallertartig auszufallen; es gelang aber auf folgende Weise, ihn krystallisiert und alkoholfrei zu erhalten: Das Rohprodukt wurde mit 1% Blutkohle mit 4 Tln. absol. Methylalkohol gekocht, die Lösung filtriert und nun so lange siedendes Methyl-äthyl-keton zugesetzt, bis der Sorbit anfang, sich ölig abzuscheiden. Den nächsten Tag hatte sich der Sorbit krystallinisch ziemlich fest an den Wänden des (dickwandigen) Gefäßes abgesetzt. Die Mutterlauge wurde abgossen und das so vorbereitete Gefäß zum Abkühlen der späteren Sorbit-Lösungen benutzt. Der Sorbit fällt dann wegen der Impfkristalle an den Wänden immer krystallisiert aus. In dieser Weise wurde der Sorbit 10-mal umkrystallisiert und schließlich bei 60° in zirkulierender trockner Luft getrocknet. Das Brechungsvermögen blieb nach weiterem Umkrystallisieren konstant. Es ist auffallend, daß ein so gereinigtes Präparat, das unzweifelhaft ganz einheitlich ist, keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt; es fängt nämlich schon bei 87° an zu sintern und ist erst bei 95° restlos geschmolzen. Mannit und Dulcit besitzen dagegen einen scharfen Schmelzpunkt.

$$[\alpha]_D^{20} = \div \frac{0.745 \times 100}{4.0 \times 9.248} = \div 2.01^0.$$

0.3398 g Sbst.: 0.49011 g CO₂, 0.2350 g H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.54, H 7.75. Gef. C 39.34, H 7.74.

Die Gleichung zwischen Konzentration und spez. Gewicht wurde in der früher beschriebenen Weise gefunden. Die Konzentration der ursprünglichen Lösung wurde durch Aufsaugen in Filtrierpapier und Trocknen in dem früher erwähnten Zirkulations-Trockenapparat mit stark verdünnter Luft ausgeführt.

	$c = az + bz^2$	
log a = 2.4510692	log b = 1.75964	
d_4^{20}	c	c
gef.	gef.	ber.
1.030906	9.2931	9.2929
1.014613	4.6443	4.6436
1.034102	10.2083	10.2084
1.016089	5.0627	5.0635

Für unendliche Verdünnung genügt die Gleichung $c = az$. Aus dieser leitet sich in der früher erklärten Weise (Mol.-Gew. des Sorbits 182.112) $v_{m\infty} = 117.864$ ml ab.

Für die Beziehung zwischen Brechungsindex und Konzentration haben wir folgende Gleichung gefunden:

	$n_D^{20} - v = 0.0014327 \cdot c$	
c	n	n
gef. 0.0000	gef. 1.332980	ber. 1.332980
4.6443	1.339641	1.339634
9.2931	1.346287	1.346294

Zu der Refraktionskonstante von Gladstone und Dale (M_G) gelangt man, indem man den Ausdruck $(n - 1)$ additiv von dem Volumen der Kom-

ponenten ableitet, wie früher gezeigt ist⁵⁾:

$$(n - 1)(a + b) = (n_1 - 1)a + (n_2 - 1)b.$$

In analoger Weise läßt sich die Konstante nach Lorenz-Lorentz (M_L) und Eykman (M_E) ableiten:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} (a + b) = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot a + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot b$$

$$\text{und } \frac{n^2 - 1}{n + 0.4} (a + b) = \frac{n_1^2 - 1}{n_1 + 0.4} \cdot a + \frac{n_2^2 - 1}{n_2 + 0.4} \cdot b$$

In diesen Formeln sind:

$$a + b = \frac{p + q}{d}, \quad a = \frac{p}{d_1}, \quad b = \frac{q}{d_2},$$

wobei wie früher ($p + q$), p , q die Gewichtsmengen und d , d_1 , d_2 die Dichten der Lösung und der Komponenten bedeuten. Man findet in dieser Weise:

$$\underline{M_{G\infty} = 65.338} \quad \underline{M_{L\infty} = 38.802} \quad \underline{M_{E\infty} = 86.164.}$$

Dulcit.

Ein käufliches Präparat wurde 10-mal aus Wasser umkrystallisiert; das Brechungsvermögen blieb dann konstant. Schmp. 188.5⁰ (korr.).

0.19525 g Subst.: 0.28270 g CO₂, 0.13538 g H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.54, H 7.75. Gef. C 39.49, H 7.76.

$$c = az + bz^2$$

$$\log a = 2.4544417 \quad \log b = 1.83748$$

d_4^{20}	c	c
gef.	gef.	ber.
1.011020	3.6523	3.6525
1.011292	3.7303	3.7304
1.004633	1.8255	1.8254
1.004764	1.8628	1.8628

$$n_D^{20} - v = 0.0014254 \cdot c$$

c	n	n
gef.	gef.	ber.
0.0000	1.332980	1.332980
1.7368	1.335458	1.335456
3.4750	1.337931	1.337933

Aus diesen Zahlen findet man:

$$\underline{V_{m\infty} = 118.364 \text{ ml}} \quad \underline{M_{G\infty} = 65.371} \quad \underline{M_{L\infty} = 38.832} \quad \underline{M_{E\infty} = 86.219}$$

d-Mannit.

Das benutzte Präparat wurde 10-mal aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 165⁰ (korr.)

0.21107 g Subst.: 0.30573 g CO₂, 0.14589 g H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.54, H 7.75. Ber. C 39.51, H 7.73.

$$c = az + bz^2$$

$$\log a = 2.4571473 \quad \log b = 1.76705$$

d_4^{20}	c	c
gef.	gef.	ber.
1.032399	9.8575	9.8576
1.031051	9.4662	9.4661
1.015316	4.9122	4.9119
1.014312	4.6222	4.6223

⁵⁾ B. 57, 1604 [1924].

$$n_D^{20} - v = 0.0014216 \cdot c$$

c	n	n
gef.	gef.	ber.
0.0000	1.332980	1.332980
4.6222	1.339550	1.339551
9.2863	1.346182	1.346181

$$V_{m\infty} = 118.761 \text{ ml} \quad M_{G\infty} = 65.434 \quad M_{L\infty} = 38.874 \quad M_{E\infty} = 86.308$$

inakt. Erythrit.

Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat wurde in Wasser von ca. 40° gelöst und durch Zusatz von Äthylalkohol wieder gefällt. Schmp. 120° (korr.).

$$c = az + bz^2$$

$$\log a = 2.5334358 \quad \log b = 1.84258$$

d_4^{20}	c	c
gef.	gef.	ber.
1.016098	6.1254	6.1241
1.007165	3.0581	3.0565
1.002728	1.5342	1.5370

$$n_D^{20} - v = 0.0013097 \cdot c$$

c	n	n
gef.	gef.	ber.
0.0000	1.332980	1.332980
1.5342	1.334995	1.334990
3.0581	1.336973	1.336985
6.1525	1.341050	1.341038

$$V_{m\infty} = 86.488 \text{ ml} \quad M_{G\infty} = 44.787 \quad M_{L\infty} = 26.715 \quad M_{E\infty} = 59.197$$

Glycerin.

Glycerin puriss. von Kahlbaum wurde im Vakuum bei 10 mm Hg fraktioniert und die mittlere Fraktion dann nochmals bei 0.6 mm Hg überdestilliert.

$$c = az + bz^2$$

$$\log a = 2.6297182 \quad \log b = 1.92293$$

d_4^{20}	c	c
gef.	gef.	ber.
1.009977	5.0184	5.0185
1.004047	2.4814	2.4818
1.001092	1.2203	1.2199

$$n_D^{20} - v = 0.0011778 \cdot c$$

c	n	n
gef.	gef.	ber.
0.0000	1.332980	1.332980
1.2203	1.334426	1.334417
2.4814	1.335900	1.335903
5.0184	1.338885	1.338891

$$V_{m\infty} = 70.593 \quad M_{G\infty} = 34.349 \quad M_{L\infty} = 20.576 \quad M_{E\infty} = 46.607$$

Äthylenglykol.

Ein in der gewöhnlichen Weise dargestelltes Präparat wurde im Vakuum fraktioniert: $d_4^{20} = 1.113060$. Die mittlere Fraktion wurde nochmals fraktioniert: $d_4^{20} = 1.113068$.

