

0.1528 g Sbst.: 0.1604 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 0.1896 g AgJ.

C₆H₁₀O₂NJ. Ber. C 28.23, H 3.96, J 49.77.

Gef. » 28.63, » 4.22, » 49.60.

Der Jod-amino-crotonsäureester ist gegen verdünntes Alkali ziemlich beständig, dagegen äußerst empfindlich gegen Säuren. Übergießt man ihn mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt sofort Verflüssigung der Krystalle ein. Beim Ausäthern erhält man ein braunes Öl, das hauptsächlich aus α -Jod-acetessigester besteht. Um das zu zeigen, wurde es mit der berechneten Menge Thioharnstoff in wässriger Suspension zur Reaktion gebracht. Dabei verschwindet das Öl fast völlig, die filtrierte Lösung gab auf Zusatz von Ammoniak einen weißen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 175° schmolz und mit μ -Amino- α -methyl-thiazol- β -carbonsäureester identisch war, der allgemein aus α -Halogen-acetessigestern und Thioharnstoff sich bildet¹⁾.

164. Wilhelm Biltz und Wilhelm Truthe: Über die Molekulargröße von Dextrin β .

(Eingegangen am 7. April 1913.)

Die HHrn. Hans Pringsheim und Alfred Langhans bemerkten vor einiger Zeit²⁾, das Hauptinteresse bei der von ihnen unternommenen Untersuchung zweier krystallisierter Dextrine konzentriere sich auf die Ermittlung der Molekulargröße dieser Stoffe. Auf kryoskopischem Wege konnten sie für das Dextrin α die Formel einer Tetra-amylose, (C₆H₁₀O₅)₄, feststellen. Bei dem Dextrin β versagte diese Methode wegen der hohen Molekulargröße und der geringen Löslichkeit (1.76 % bei 22°). Nur Wahrscheinlichkeitsgründe ließen sich für die Annahme beibringen, der Stoff sei eine Hexa-amylose, (C₆H₁₀O₅)₆. Es traf sich, daß wir seit längerer Zeit mit der Messung des osmotischen Druckes hochmolekularer Stoffe³⁾ und gerade zurzeit des Erscheinens der zitierten Abhandlung mit der Messung der Molekulargröße von Dextrinen auf direktem osmotischen Wege beschäftigt waren. Auf unsere Bitte hatte Hr. Pringsheim die Freundlichkeit, uns das nötige Material zur Verfügung zu stellen,

¹⁾ Hantzsch, A. 278, 61 [1894]; Conrad, B. 29, 1042 [1896].

²⁾ B. 45, 2534 [1912].

³⁾ Ph. Ch. 68, 357 [1909]; 73, 481 [1910]; 77, 91 [1911].

und wir können daher mit dem Folgenden die aufgeworfene Frage beantworten, müssen jedoch Leser, die sich etwa für Einzelheiten interessieren sollten, auf eine ausführlichere Mitteilung über dieses Gebiet verweisen, die in der Z. f. physik. Chem. erscheinen wird.

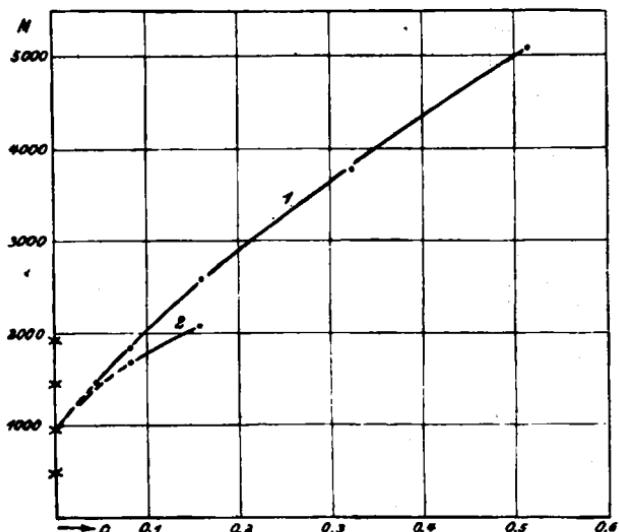
Die konzentrierteste, anwendbare wäßrige Lösung von Dextrin β würde unter der Voraussetzung, es sei eine Hexaamylose, eine Gefrierpunktsdepression von etwa 0.02° ergeben. Ein solcher Temperaturunterschied lässt sich noch gut messen; aber nicht so sicher ist es, ob ein solcher stets wirklich von dem gelösten Stoff und nur von diesem herrühren wird; denn die einwandfreie Temperatureinstellung ist bei kryoskopischen Präzisionsmessungen schwieriger als die Temperaturbeobachtung. Eine 1.76-prozentige Lösung einer Hexaamylose würde für 25° bei der direkten osmotischen Messung theoretisch eine Steigböhe von 456 cm Wassersäule ergeben. Das ist ein Betrag, den man ausreichend genau mit dem Zollstock messen kann. Wenn trotz dieser Überlegenheit die direkte osmotische Methode bei den Forschungen über die Konstitution hochmolekularer Stoffe bisher von den Fachleuten auf diesem Gebiete kaum zu Rate gezogen worden ist, so ist dies angesichts der ziemlich langen Dauer solcher Versuche und wegen der schwierigen Auswahl passender, jeweils individuell zu prüfender Membranen vielleicht begreiflich. Als Membran für die niedrigmolekularen Dextreine wählten wir eine besonders dicht mit Ferrocyan kupfer imprägnierte Kollodiumhaut, die von einem Gerüst aus feinem Platindrahtgewebe getragen wurde. Die Versuchstemperatur betrug 25° .

c ist die Konzentration in Prozenten; p der kathetometrisch abgelesene osmotische Enddruck in Zentimetern Wassersäule, M das hieraus berechnete Molekulargewicht.

c	p	M	
0.0452	7.73	1470	
0.0822	11.2	1850	
0.158	15.3	2600	Einstellung
0.321	21.4	3780	»von unten her«
0.513	25.4	5090	
0.0814	12.25	1680	Einstellung
0.158	19.2	2080	»von oben her«

Aus dem Verlauf der Kurve 1 (S. 1379) ersehen wir, wie die ermittelten Molekulargrößen mit wachsender Konzentration stark ansteigen. Man kennt solche Fälle zahlreich aus der Praxis der indirekten osmotischen Methoden, wo teils infolge wirklicher Assoziation der gelösten Moleküle, teils durch methodische Besonderheiten ähn-

liche Kurvenbilder entstehen. Das »wahre Molekulargewicht« hat man hier, wie dort, durch Extrapolieren auf unendliche Verdünnung zu bestimmen. Um bei der starken Neigung der keineswegs linearen Kurve die Extrapolation recht sicher zu gestalten, haben wir die Mehrzahl der Messungen in sehr verdünnten Lösungen ausgeführt.



Wie man sieht, schneidet der gestrichelte Teil der Kurve die Ordinatenachse bei 950 ± 50 . Hiermit ist von den möglichen Vielfachen von $(C_6H_{10}O_5)_n$ ein anderes, als das Doppelte mit dem Werte 972 ausgeschlossen, und eine Zeichnung in größerem Maßstabe lässt erkennen, daß auch Formeln, wie $(C_6H_{10}O_5)_5$ oder $(C_6H_{10}O_5)_7$, nicht wohl mit den Messungsergebnissen vereinbar sind, sofern solche Multiplikatoren überhaupt aus konstitutionsschemischen Gesichtspunkten diskutabel wären. β -Dextrin ist also eine Hexa-amyllose.

Die Frage, ob methodische Einflüsse den steilen Anstieg der M/c -Kurve bedingen, oder ob wirkliche Assoziation eintritt, ist im ersten Sinne zu beantworten. Die sehr dichten Osmometer-Membranen beeinträchtigen das Erreichen eines osmotischen Gleichgewichtszustandes um so mehr, je stärker die von ihnen umschlossenen Lösungen sind; die in endlichen Konzentrationen erreichten Enddrücke stellen hier keine Gleichgewichtsdrücke dar, wie daraus u. a. hervorgeht, daß beim Einstellen des Enddruckes durch Absinkenlassen einer über die zu erwartende Steighöhe eingestellten Wassersäule höhere Druckwerte, also niedrigere Molekulargewichte resultieren. In der Figur ist ein solches Kurvenstück, dessen Werte »von oben her« er-

reicht sind, mit dem ersten verglichen. Die an sich tiefer liegenden Molekulargewichte lassen sich indessen mit dem extrapolierten Resultat der Kurve 1 wohl vereinigen.

Immerhin wird die Sachlage den Wunsch nach einer weiteren Rechtfertigung unserer Art, zu beobachten und zu folgern rege machen, und wir geben daher hier als Beleg die nachfolgende Gegenüberstellung einiger Messungen ähnlicher Stoffe mit Werten aus andersartigen, zuverlässigen Quellen, die zeigt, daß Fehler größerer Art unsere Versuche und Schlüsse nicht fälschen. Daß diese aber an ziffernmäßiger Genauigkeit den zitierten kryoskopischen Messungen überlegen und den Diffusionsmessungen von Öholm mindestens gleichwertig sind, wird kaum bestritten werden.

	Gef. Wert	Vergleichswert	
Amylodextrin (a) . . .	22 200	18 000	(Lintner und Düll ¹⁾ ;
Amylodextrin (b) . . .	20 500		kryoskopische Messung)
Erythrodextrin IIα . . .	3 000	2 900	(Lintner und Düll ¹⁾)
Achroodextrin I . . .	1 800	{ 1 970 » » » 1 800 » » » 2 100 » » »	
Handelsdextrin (a) . . .	5 000	4 440	(Öholm ²); Messung der
(b) . . .	6 000		Diffusionsgeschwindigkeit)
Rohrzucker	340	342	ber.

Clausthal i. H., Chem. Laboratorium der Bergakademie.

165. Alfred Stock und Kurt Friederici: Über das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3 , und ein neues Phosphor-oxy sulfid, $P_4S_3O_4$. (Über die Schwefelphosphor-Verbindungen. VIII.³⁾)
[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 12. April 1913.)

Lösungen des in der Zündmassen-Fabrikation verwendeten Phosphorsulfids, P_4S_3 , trüben sich an der Luft, was man bisher auf die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zurückführte. Die Richtigkeit dieser Erklärung mußte angezweifelt werden, nachdem von uns gefunden worden war, daß P_4S_3 gegen Wasser wenig empfindlich ist. Wir werden hier zeigen, daß die Unbeständigkeit der P_4S_3 -Lösungen

¹⁾ C. J. Lintner und G. Düll, B. 26, 2533 [1893]; 28, 1522 [1895].

²⁾ Ph. Ch. 70, 378 [1910].

³⁾ 7. Mitteilung: B. 43, 1223 [1910]. Die heutige Mitteilung ergänzt die 5. (Stock und Rudolph: Über das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3 , B. 43, 150 [1910]).