

Anwendung von Zuckerarten, zu bestimmen, beobachtete ich, dass bei gewöhnlicher Temperatur auch nach langer Zeit keine Reduction stattfindet, hingegen bei höherer, nahe 100°, jedoch nur partiell; bei diesen Temperaturen reducirt sich aber die Fehling'sche Lösung schon durch sich allein, in zugeschmolzener Röhre wird sie ziemlich rasch farblos unter Ausscheidung des Kupferoxyduls.

367. F. Urech: 1. Einwirkung von Natronhydratlösung auf Invertzucker, Dextrose und Milchzucker.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Da ich vorerst der Apparate wegen nur die Unterschiede, welche diese Zuckerarten im zeitlichen Verlaufe dieser Reaktion zeigen, bestimmen konnte, untersuchte ich von den zu vergleichenden Zuckerarten möglichst viele zusammen gleichzeitig während ein und derselben Saison im selben Thermostaten. Obschon auch nur zu einer solchen Vergleichung der Unterschiede geringe Temperaturschwankungen durchaus nicht durchweg belanglos sind, da z. B. bei sehr verschieden schnell verlaufenden Reaktionen Temperaturschwankungen im Anfang der schneller verlaufenden Reaktion zu sehr unrichtigen Beurtheilungen führen könnten, so machen sie bei überhaupt langsamen Reaktionen und nur wenige Zehntelgrade gegen das Ende hin betragend eine richtige Beurtheilung nicht unmöglich.

Bei folgender Seriengruppe I, aus (1) Invertzucker, (2) Dextrose, (3) Milchzucker bestehend und bei 12.5° bestimmt, kam je 2 mal so viel Natronhydrat, als in gleichem Volum Fehling'scher Lösung enthalten ist, zur Einwirkung; bei Seriengruppe II hingegen nur dieselbe Menge bei der Versuchstemperatur 12°. Die Zeitdauer ist in Stunden in erster Colonne angegeben. Wie schon in früherer Abhandlung¹⁾ angegeben wurde, verläuft diese Reaktion nach der Geschwin-

digkeitsgleichung $\frac{du}{dt} = au$, deren Integrationsconstante $a = \frac{\log \frac{u_0}{u}}{\log \varepsilon \cdot t}$ ist; wenn nun auch die Werthe von a einer Serie nicht durchweg gut übereinstimmen, so geht doch aus der Vergleichung der zum selben

¹⁾ Diese Berichte XVII, 495.

Zeitintervall der drei Serien gehörenden Werthe unzweifelhaft hervor, dass die Geschwindigkeit in der Reihenfolge Invertzucker, Dextrose, Milchzucker abnimmt, und aus aus den Versuchsergebnissen über Einwirkung von Fehling'scher Lösung auf diese Zuckerarten und auf Levulose (vorhergehende Abhandlung) kann mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass Levulose auch hier voranstellen muss, sie verursacht die grössere Geschwindigkeit des Invertzuckers gegenüber Dextrose.

I. Gruppe.

	1.	log a	2.	log a	3.	log a
72	44.74	$\bar{3}.915$	28.13	$\bar{3}.563$	20.37	$\bar{3}.500$
120	63.80	$\bar{3}.927$	45.24	$\bar{3}.700$	28.33	$\bar{3}.448$
216	76.67	$\bar{3}.828$	63.68	$\bar{3}.671$	50.37	$\bar{3}.511$
336	84.25	$\bar{3}.740$	75.36	$\bar{3}.620$	57.00	$\bar{3}.400$
475	90.40	$\bar{3}.694$	88.50	$\bar{3}.658$	79.19	$\bar{3}.519$
601	93.00	$\bar{3}.646$	92.34	$\bar{3}.730$	86.56	$\bar{3}.523$
744	—	—	97.00	$\bar{3}.763$	91.40	$\bar{3}.518$

II. Gruppe.

	1.	log a	2.	log a	3.	log a
123	54.55	$\bar{3}.807$	33.33	$\bar{3}.518$	32.60	$\bar{3}.506$
218	71.46	$\bar{3}.759$	64.29	$\bar{3}.674$	43.83	$\bar{3}.422$
293	78.72	$\bar{3}.723$	72.22	$\bar{3}.640$	58.52	$\bar{3}.477$
365	82.61	$\bar{3}.680$	81.82	$\bar{3}.669$	63.31	$\bar{3}.558$
458	87.5	$\bar{3}.687$	85.29	$\bar{3}.622$	80.74	$\bar{3}.556$

Die Temperaturdifferenz von $\frac{1}{2}^{\circ}$ beider Gruppen gestattet bezüglich des Einflusses der Wassermenge keine genaue Schätzung, eine etwas geringere Geschwindigkeit bei doppelter Wassermenge kann aber doch wohl daraus abgeleitet werden. Schon stärker tritt die mit der Concentration zunehmende Geschwindigkeit hervor bei Vergleichung der Natronhydrat-Serie I, 2 mit der nächststehenden, bei welcher die 3fache Menge Natronhydrat von der in gleichem Volumen Fehling'scher Lösung enthaltenen zur Anwendung kam bei der Temperatur 12.5° .

Stunden		log a	Stunden		log a
1	0.77	$\bar{3}.807$	62.5	45.19	$\bar{3}.988$
4.5	8.84	$\bar{2}.313$	86.25	52.11	$\bar{3}.931$
14.5	20.0	$\bar{2}.187$	120.5	63.25	$\bar{3}.919$
24.0	29.6	$\bar{2}.165$	147	72.88	$\bar{3}.948$
39.5	35.96	$\bar{2}.049$	195.25	80.95	$\bar{3}.929$
52.75	39.61	$\bar{3}.975$	—	—	—

Von den beiden analytischen Methoden, titrimetrische und polarimetrische, von denen erstere bei den Serien der Gruppe I und II angewendet wurden, ist die polarimetrische die einfachere und genauere, jedoch lassen sich mit nur 2 dem langen Röhren nicht stark verdünnte Zuckerlösungen bestimmen.

Da Dextrose wie auch Milchzucker im birotirenden Zustande eine andere molekulare Constitution haben werden als im normal rotirenden, so kommt in Frage, ob dieselbe nicht von Einfluss auf die Einwirkungsgeschwindigkeit von Alkali sei. Es wäre dies nur dann für die ganze Dauer möglich, wenn der Uebergang der Birotation in die normale nicht so schnell stattfände, wie ich sie bei Gegenwart von Alkali beobachtet habe (diese Berichte XVI, 2270); bei einem Alkaligehalt wie in den Serien der Gruppe II beträgt die Retrorationsdauer für die dort angegebene Temperatur nur etwa 4 bis 5 Stunden, also weniger als der 100ste Theil der Reaktionsdauer. Um aber auch für die Anfangsgeschwindigkeit einen allfällig störenden Einfluss zu vermeiden, habe ich sowohl bei diesen, als auch bei den Reduktionsbestimmungen der Fehling'schen Lösung den Zucker immer zuerst in Wasser allein gelöst und so lange stehen gelassen, als zur Erreichung der Normalrotation nöthig ist und dann erst mit der alkalischen Lösung gemischt.

Berichtigend füge ich hier noch bei, dass meine in diesen Berichten XV, 2130 angegebene Beobachtung über die weitere Abnahme der Normalrotation bei Gegenwart von Ammoniak von der chemischen Einwirkung des letzteren herrührt, wodurch der Milchzucker ähnlich wie durch fixes Alkali in andere Verbindungen übergeht. Gleiches gilt auch für die in derselben Abhandlung erwähnte Wirkung starker Salzsäure; es waren mir damals die betreffenden Untersuchungen Fudakowsky's nicht bekannt. Seither habe ich berechnet, dass die wieder eintretende Zunahme der Rotation nahezu entsprechend dem arithmetischen Mittel beider zu gleichen Theilen entstehenden Zuckerarten ist, dasselbe beträgt, da Glucodextrose die spezifische Drehung 52.6 und Galactose 92° hat, das $\frac{72}{54} = 1.33$ fache der spezifischen

Normalrotation des Milchzuckers; meine Versuchsserien ergaben approximativ das $\frac{9.33}{6.66} = 1.4$ fache.

Dass die Inversionsgeschwindigkeit des Milchzuckers sich successive bestimmen lässt, geht schon aus eben gemachter Berichtigung über die vor mehreren Jahren ausgeführten polarimetrischen Bestimmungen hervor, sie ist beträchtlich langsamer als die der Saccharose. An sehr alten Milchzuckerlösungen beobachtete ich einige Male, dass ihr Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung ganz wenig zugenommen hatte, möglicherweise konnte dies die Wirkung einer beginnenden Invertirung durch spurweise Verunreinigung durch Säuren gewesen sein. Auch der öfters vorkommende gelbliche Farbenton an Milchzucker erinnert an den gleichen von invertirter Milchzuckerlösung.

2. Einwirkung von Kalihydrat auf Dextrose.

Ausser Natronhydrat habe ich noch Kalihydrat in Parallelversuchen mit ersterem bezüglich Einwirkungsgeschwindigkeit auf Dextrose bei 12.5° und dem Mischungsverhältniss von 1 Molekül Dextrose, 32.24 Molekülen Alkalihydrat, 11.89 Molekülen Wasser bestimmt. Für beide Basen zeigte sich kein grosser Unterschied, ausgenommen innerhalb des ersten Fünftels der Umsetzung, innerhalb dieses Betrages waren aber auch die Integrationsconstanten für successive Zeitintervalle für ein und dieselbe Base nicht übereinstimmend. (Aehnliche Erfahrungen machte ich auch bei den weiter oben zusammengestellten Serien, sowie auch bei den nachfolgenden über den Rotationsrückgang birotirender Zuckerarten trotz aller Vorsichtsmaassregeln gegen Temperaturvariationen beim Mischen. Auffallend war mir, dass öfters abnorm grosse numerische Werthe der Constante mit abnorm kleinen wechselten, so dass die mittlere Constante aller Bestimmungen nicht stark differirte von dem Mittel der grösseren Anzahl mehr zusammenstimmenden Constanten¹⁾), dennoch habe ich in den hier zusammen-

¹⁾ Solche Compensationen von unregelmässiger Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes scheinen mir nach dem Gesetz der Erhaltung der Kraft und kinetischen Molekulartheorie, der zufolge die Geschwindigkeit der Molekular- und Atombewegung auch für gleichartige Moleküle eines Reaktionssystemes ungleich ist, nicht unmöglich und selbst temporär locale Reaktionsrückgänge bei umkehrbaren Reaktionen nicht widersinnig zu sein. Als Ausnahmefälle von kurzer Dauer ist es aber Zufall, wenn eine Serienprobe local und temporär damit zusammentrifft, und hängt die numerische Wahrnehmung von der analytischen Methode ab. Da ich mit in Bezug darauf vorgenommenen Versuchen noch beschäftigt bin, werde ich nach ihrer Beendigung den Ergebnissen derselben entsprechende theoretische Entwicklungen folgen lassen.

gestellten Serien nur die Werthe der nahe zusammenstimmenden Constanten aufgeführt und die stark abweichenden im Anfang der Reaction verworfen, weil sie, mit der allgemeinen Formel im Widerspruch, noch unermittelten störenden Einflüssen zugeschrieben werden müssen.) Durch Natronhydrat waren nach 251 Stunden, durch Kalihydrat nach 231 Stunden 50 pCt. des Zuckers gegen Fehling'sche Lösung reductionsunfähig geworden. Ausführlichere Angaben und Schlüsse auf die Affinitätsgrösse unterlasse ich bis nach Vollendung von Bestimmungen auch mit den alkalischen Erden.

368. F. Urech: Ueber den Birotationsrückgang der Dextrose.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die Schwerlöslichkeit des Milchzuckers in Wasser lässt bei Strobometern, an denen sich nicht längere als 2 Decimeterröhren anbringen lassen, nur innerhalb weniger Grade den relativ schnellen Uebergang der sogenannten Birotation in die normale successive bestimmen, was genaue Resultate sehr erschwert, für höhere Temperaturen noch mehr, weil die Geschwindigkeit grösser wird. Günstiger erschien daher die viel leichter lösliche und auch Birotation zeigende Glucose, wenn sie nicht etwa eine viel kürzere Rotationsrückgangsdauer hat. Letzteres ist nicht der Fall. Wie aus nachfolgenden zwei Parallelserien zu entnehmen ist, sind für verdünnte Lösungen die Unterschiede beider Zuckerarten gering.

Serie 1) Milchzucker. Temp. 14.5 ⁰ 5.2 g in 100 ccm		Serie 2) Glucose. Temp. 14.5 ⁰ 5.19 g in 100 ccm	
Zeit	log a	Zeit	log a
62'	$\bar{3}.666$	19'	$\bar{3}.712$
125'	$\bar{3}.633$	57'	$\bar{3}.693$
195'	$\bar{3}.642$	125'	$\bar{3}.620$
262'	$\bar{3}.692$	382'	$\bar{3}.788$
323	$\bar{3}.692$	562'	$\bar{3}.620$
Mittel der Constanten $\bar{3}.6659$		Mittel der Constanten $\bar{3}.691$	