

ÜBER DAS GLEICHGEWICHT DES SYSTEMS GLUKOSE-KOCHSALZ-WASSER.

Von Shinnosuke MATSUURA.

Eingegangen am 8 Januar 1927. Ausgegeben am 23 Februar 1927.

Man findet in der chemischen Literatur verschiedene Verbindungen zwischen Glukose und Natriumchlorid,⁽¹⁾ so z. B. $(C_6H_{12}O_6)_2 NaCl \cdot H_2O$, $(C_6H_{12}O_6)_2 2NaCl \cdot H_2O$ und $(C_6H_{12}O_6) \cdot 2NaCl$, unter denen die erste, die von zwei Moleküle Glukose und einem Molekül Natriumchlorid gebildet ist, am sichersten bekannt ist, und schon im Jahre 1850 von Pasteur in diabetischem Harn aufgefunden wurde. Nach Städeler wird die zweite Verbindung, die durch die Vereinigung von je einem Molekül Glukose und Kochsalz gebildet ist, bei langsamem Verdunsten eines mit Natriumchlorid gesättigten, diabetischen Harns gewonnen. Was das Vorhandensein der dritten Verbindung anlangt, so ist es heute noch etwas zweifelhaft.

Die oben an erster Stelle genannte Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2 NaCl \cdot H_2O$ soll auch bei der Darstellung der Glukose gebildet werden, indem man Stärke mittels Salzsäure spaltet und nachher die so erhaltene saure Lösung mit Soda neutralisiert. Da die phasengesetzliche Untersuchung über das System Glukose-Kochsalz-Wasser, vom technisch-chemischen Standpunkt betrachtet, wichtig und interessant zu sein scheint, so habe ich diese in der vorliegenden Arbeit unternommen.

(1) Beilstein, "Handbuch der organischen Chemie," 3. Auflage (1893), I. S. 1046.

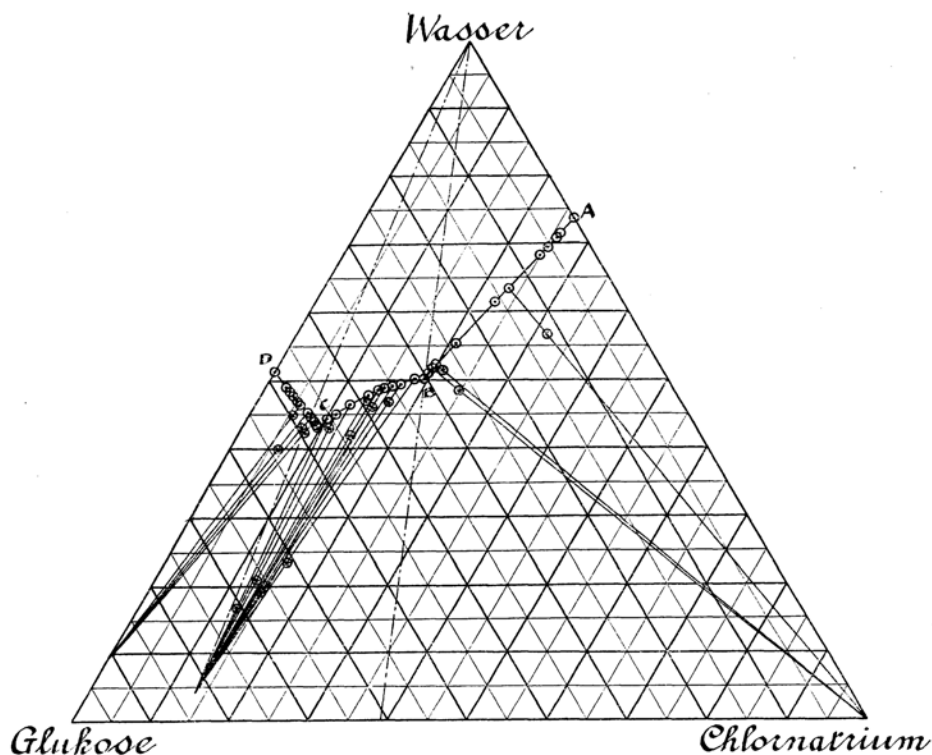
Beschreibung der Versuche. Die in dieser Untersuchung gebrauchte Glukose wurde von E. Merck und das Kochsalz von Kahlbaum bezogen. Die Glukose wurde vorher im Exsiccator auf Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet.

Das Gemisch von Glukose-Kochsalz-Wasser wurde im Thermostat bei 24° etwa zwei Tage umgerührt und danach einige Stunden ruhig gelassen. Die klare Mutterlauge wurde alsdann herausgenommen und der Analyse unterworfen. Der Bodenkörper (mit etwas Lösung) wurde gleichfalls analysiert. Da ein an Glukose reicher Teil eicht die Erscheinung der Übersättigung zeigt, so musste man die Lösung mit einer Krystallsamen der Glukose impfen und einige Tage ruhig stehen lassen, bevor das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phasen vollständig hergestellt wurde.

Natriumchlorid wurde volumetrisch mit 1/10 N. Silbernitratlösung analysiert, indem man Kaliumchromatlösung als Indikator benutzte, und in dem Falle, wo eine grosse Menge der Glukose in der Lösung vorhanden war, noch einigen Tropfen der Salpetersäure dazu gefügt wurde. Die Glukose wurde folgedermassen bestimmt: Zur Glukose enthaltende Lösung wurde zuerst Schwefelsäure und dann Chromsäure zugefügt und dann erhitzt. Die dabei entweichenden Gase wurden zuerst durch ein mit Silbernitratlösung gefülltes Gefäss geleitet, um den beigemengte Chlorwasserstoff zu entfernen, und dann in eine 80 cm. lange, im vorderen Teil mit Kupferoxyd, und hinteren Teil mit einer Siberspirale versehene Verbrennungsröhr hineingeführt und verbrant. Nun wurde das Gas durch Trockenröhren mit konzentrierter Schwefelsäure und Calciumchlorid geleitet, schliesslich liess man das Kohlendioxyd, welches aus vollständiger Oxydation von Glukose resultierte, von der Kalilauge absorbieren. Die Glukosemenge wurde sodann aus dem Gewicht des Kohlendioxydes durch Rechnung festgestellt. Die Glukosemenge in die glukosereichen Teile wurden auch durch Polarimeter bestimmt. Die Kompositionsermittlung wurde anderseits dadurch bewerkstelligt, dass man Viskosität und spezifisches Gewicht der Lösung bestimmt, die durch Verdünnung der gesättigten Lösung oder durch Auflösung des Bodenkörpers (mit etwas Lösung) gewonnen werden, und die so erhaltenen Resultate in graphischer Darstellung bringt. In dieser Figur kann man die Komposition der gesättigten Lösung oder des Bodenkörpers (mit etwas Lösung) ablesen.

Die folgende Tabelle enthält die Komposition der gesättigten Lösung und des mit dieser im Gleichgewicht stehenden Bodenkörpers (mit etwas Lösung), welche in Gewichtprozent aufgestellt sind. Das graphische Dreieck wurde zeichnerisch nach Schreinemakers dargestellt.

Nummer	Lösung			Bodenkörper mit Lösung			Zusammensetzung der festen Phase aus Restanalysen ermittelt
	Glukose	Natrium- chlorid	Wasser	Glukose	Natrium- chlorid	Wasser	
1	0.00	26.48	73.52	—	—	—	NaCl
2	2.84	25.87	71.29	—	—	—	
3	3.58	25.58	70.84	—	—	—	
4	5.21	25.23	69.51	—	—	—	
5	6.82	24.85	68.33	—	—	—	
6	9.90	24.10	66.00	—	—	—	
7	13.09	23.38	63.53	11.70	31.52	56.78	
8	15.81	22.76	61.43	—	—	—	
9	19.77	21.90	58.33	—	—	—	
10	23.87	20.83	55.30	—	—	—	
11	27.81	19.87	52.32	27.39	21.06	51.55	
12	28.35	19.85	51.80	26.57	24.86	48.57	
13	29.47	19.50	51.03	—	—	—	NaCl + [C ₆ H ₁₂ O ₆] ₂ ·NaCl·H ₂ O
14	31.70	18.10	50.20	60.74	15.71	23.55	[C ₆ H ₁₂ O ₆] ₂ NaClH ₂ O
15	33.74	16.87	49.39	—	—	—	„
16	33.76	16.84	49.40	36.59	16.59	46.82	
17	34.92	15.98	49.10	66.35	14.45	19.20	
18	35.98	15.12	48.90	38.00	15.00	47.00	
19	36.90	14.50	48.60	43.69	14.39	41.92	
20	38.67	13.61	47.72	39.61	13.40	46.99	
21	41.62	11.92	46.46	66.23	12.70	21.02	
22	44.05	10.95	45.00	46.02	11.00	42.98	
23	45.60	10.24	44.16	70.79	12.31	16.90	
24	47.35	9.57	43.08	—	—	—	[C ₆ H ₁₂ O ₆] ₂ NaCl·H ₂ O + C ₆ H ₁₂ O ₆ ·H ₂ O
25	47.38	9.22	43.40	—	—	—	C ₆ H ₁₂ O ₆ ·H ₂ O
26	47.35	8.45	44.20	49.49	8.21	42.30	
27	47.23	8.28	44.49	49.34	7.67	42.99	
28	47.73	7.65	44.62	—	—	—	
29	47.55	7.20	45.25	54.06	6.02	39.92	
30	47.74	6.97	45.29	—	—	—	
31	48.08	5.60	46.32	49.74	5.30	44.96	
32	48.17	5.01	46.82	—	—	—	
33	48.12	4.04	47.84	—	—	—	
34	48.13	3.27	48.60	—	—	—	
35	48.55	2.49	48.96	—	—	—	
36	48.68	0.00	51.32	—	—	—	



Die Punkten auf den Kurvenanteil AB in der Figur (1–11 in der Tabelle) wurden folgendermassen erhalten: man bereitet vorerst die Glukose-lösung mit bekannter Konzentration und zufügt dieser verschiedene Mengen von Natriumchlorid, wobei die Glukose immer in der Lösung gelöst bleibt, und das Bodenkörper nur von Natriumchlorid besteht. Infolgedessen kann man die Menge der Glukose, die jedem Punkt auf den Kurvenanteil A B entspricht, durch Rechnung bekommen, wenn man nur die Natriumchlorid-menge analytisch erkennt.

Die Glukosereichenteile in den Punkten auf den Kurvenanteil C D haben Neigung eine übersättigte Lösung zu ergeben, und die Löslichkeit von Glukose ist daher schwer zu bestimmen.

In dieser Weise, habe ich also als feste Phase nur eine Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl \cdot H_2O$ bei 24° gefunden, welche in Rhomboeder auskrystallisiert. Wie man aus der graphischen Darstellung ersieht, zerfällt es beim Auflösen in Wasser. Fügt man dagegen Natriumchlorid dazu, wird diese Verbindung wieder abgeschieden, da ihre Löslichkeit dabei stark vermindert wird. Die Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl \cdot H_2O$, die Städeler beschrieb, kann ich nicht bei 24° auffinden. Wahrscheinlich mag diese ein Gemenge von $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl \cdot H_2O$

und NaCl sein. Die Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl$ mag auch ein Gemenge sein, welches bei der Verdunstung der Lösung im Punkt B zuletzt entsteht.

Zusammenfassung.

1. Das heterogene Gleichgewicht des Systems Glukose-Kochsalz-Wasser wurde bei 24° untersucht.

2. Zwischen Glukose und Natriumchlorid ist nur eine Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl \cdot H_2O$ bei 24° existenzfähig.

3. Diese Verbindung zersetzt sich bei Auflösen in Wasser. Durch Zusatz von Kochsalz zu der Lösung wird jedoch dieselbe Verbindung wieder auskrystallisiert, weil ihre Löslichkeit dadurch stark vermindert wird.

Technische Hochschule, Hiroshima.
