

402. B. Tollens: Ueber die specifische Drehung der Glycose (Traubenzucker).

(Eingegangen am 9. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über obigen Gegenstand berichtete ich über die Drehungsgrösse, welche Lösungen von Glycose²⁾ aus verschiedener Herkunft, nämlich aus Invertzucker, aus Stärke von mir bereitet, und aus gereinigtem Stärkezucker des Handels auf die Ebene des polarisirten Lichtes ausüben.

Ich hatte über Lösungen von dem Gehalte von circa 3 Gr. bis zu 10 Gr. auf 100 CC. (p. nach Hesse's Bezeichnung) berichtet und war zu dem Resultate gelangt, dass bei geringen Differenzen unter einander in sämmtlichen Lösungen der Zucker eine Drehung von im Mittel $48,47^{\circ}$ für das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und $53,10^{\circ}$ für das Anhydrid zeigte.

Ich habe im Laufe des vergangenen Sommers die Beobachtungen fortgesetzt und bin für die früher beschriebene Concentration (p. bis gegen 10) zu demselben Resultat, nämlich circa 48° für das Hydrat und 53° für das Anhydrid gelangt; ferner habe ich jedoch mit concentrirteren Lösungen gearbeitet und bin mit diesen zu merkwürdigen Ergebnissen gekommen, welche sich nach den Hesse'schen Beobachtungen nicht voraussehen liessen, welche jedoch mit den von Landolt³⁾ kürzlich publicirten in bestem Einklang stehen. Es nimmt nämlich die specifische Drehung der Glycose bei steigender Concentration der Lösung bis $53,36^{\circ}$ für das Hydrat und $58,70^{\circ}$ für das Anhydrid zu, und lässt sich durch eine Formel ausdrücken und berechnen.

Die grosseren hierzu erforderlichen Mengen Glycose stellte ich aus sog. chemisch reinem Traubenzucker (s. die frühere Abhandlung S. 487) von Marquart in Bonn durch Umkrystallisiren und Pressen dar, indem derselbe erst 2 Mal aus Wasser,⁴⁾ dann 1 Mal aus 80procentigem Alkohol (in verschiedenen Fractionen I und II s. u.) endlich ein- (III) oder zweimal (IV) aus Wasser krystallisirt wurde, wobei die erhaltenen Krystalle jedesmal durch scharfes Abpressen von der syrupförmigen Mutterlauge befreit wurden.

Auf diese Weise bin ich in den Besitz von mehr als $\frac{1}{2}$ Kilogr. wirk-

¹⁾ Diese Berichte IX S. 487.

²⁾ Ich glaube, dass der Name Glycose der Bezeichnung Traubenzucker vorzuziehen ist, weil diese Zuckerart bekanntlich nicht nur aus Trauben, sondern auch aus mancherlei anderen Stoffen zu gewinnen ist, und weil der in den Trauben vorkommende Zucker weit davon entfernt ist, ein einheitlicher Stoff zu sein. (s. auch Hesse, Ann. Chem. 176, S. 102.)

³⁾ Diese Berichte IX. S. 901.

⁴⁾ Ueber das Polarisiren der später erstarrten 1 ten Mutterlauge s. u.

lich reiner Glycose gelangt. Dass sie wirklich rein gewesen, erhellt erstens daraus, dass die Fractionen II, III, IV in ähnlicher Concentration der Lösungen dieselbe Drehung ergeben haben, zweitens aber daraus, dass die Resultate der Polarisation dieser Lösungen auch mit den früher an Glycose aus Invertzucker erhaltenen stimmen, denn Verunreinigungen von der Bereitungsweise her erhöhen die Drehung der aus Stärke bereiteten¹⁾ und erniedrigen die Drehung der aus Rohrzucker erhaltenen Glycose, indem ersterer eine stärker rechts drehende Substanz, letzterer die links drehende Levulose beigemischt sein kann, und Uebereinstimmung der Resultate beider Zucker beweist, dass eben beide von ihren Verunreinigungen befreit worden sind.

Die Polarisationen habe ich diesmal ausschliesslich mit dem von Hermann & Pfister gelieferten Polaristrobometer ausgeführt, an dem ich durch Herausnahme der Fadenkreuzblende ein dem früher von Wild beschriebenen ähnliches Gesichtsfeld, d. h. ein Feld, welches in der Mitte frei ist und an den Seiten Reste der Interferenzstreifen zeigt, bewirkt²⁾ habe. Zur Erzielung einer gleichmässigen Beleuchtung habe ich zwischen die Bunsen'sche Flamme und den Apparat eine Linse eingeschaltet, welche durch die in ihrem Brennpunkt aufgestellte Lichtquelle völlig gleichmässig erhellt wurde, so dass Flackern oder Wehen der Flamme, nicht vollige Orientirung derselben in der Achse des Apparates u. s. w. unschädlich gemacht wurde.

Bei völlig klaren farblosen Lösungen, sowie bei Bestimmung des Nullpunktes mit leerem Rohr habe ich mich der Sodaperle, bei etwas getrübbten oder gefärbten Lösungen dagegen der Kochsalzperle bedient, welche bei ganz hellen Lösungen zuweilen zu blendend wirkt.

Die Bereitung der Lösungen geschah, indem in mit eng ausgezogenem Halse und Marke versehene Kölbchen von 30—50 CC. Capacität erst die über Schwefelsäure getrocknete Glycose gewogen wurde, worauf das Kölbchen fast zur Marke mit Wasser gefüllt und der Zucker (event. durch Erwärmung) gelöst wurde, am folgenden Tage füllte ich bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ zur Marke auf, wog, erhielt so das Gewicht³⁾

¹⁾ Die Mutterlaugen vom Umkrystallisiren des Marquart'schen Zuckers erstarrten um so leichter, je reiner der Zucker schon war, aus dem sie erhalten wurden. Die Mutterlange vom ersten Krystallisiren der Marquart'schen Glycose war nach längerer Zeit zu einer wenig feuchten krümeligen Masse erstarrt, von welcher 12.6151 Gr. zu 100 CC. gelöst, eine Ablenkung von $16^{\circ} 14.025'$ gaben, somit $(\alpha) D = 64^{\circ} 34,5'$; auch die Polarisation des etwas weniger reinen Zuckers I der Tabellen ergab ein um ein geringes höheres Resultat als diejenige von II, III, IV.

²⁾ Siehe die Anmerkung auf Seite 488 meiner ersten Abhandlung.

³⁾ Die Wägungen sind alle auf die Weise ausgeführt, dass ich die Kölbchen sammt einer grösseren Zahl Gewichte durch auf der andern Schale der Wage befindliche Gewichte ins Gleichgewicht brachte, dann Zucker resp. Wasser einfüllte und so lange Gewichte abnahm, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt war. s. Mémoires de l'acad. 15 pag. 155.

der Losung und durch Vergleichung mit der vorher bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ ermittelten Wassercapacität des Kolbens das spec. Gewicht der Lösung auf Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ bezogen, hieraus durch Division durch 1.00125 das spezifische Gewicht, bezogen auf Wasser von 4° , und folglich alle zur Berechnung von Gewichtsprocenten u. s. w. erforderlichen Daten.

Bis zu mehr als 56 Gewichtsprocenten konnte ich jedoch auf diese Weise nicht gelangen, indem selbst unter Zusammenrütteln und periodischem Zubringen einiger Tropfen Wasser sich nicht mehr als 25.7195 Gr. Zucker in das 35.4825 CC. fassende Kölbchen bringen liessen. Deshalb habe ich die 90.8722 pCt. haltende Lösung durch Zusammenwägen von Glycose und Wasser in einem nachher zugeschmolzenen Kolben und Lösen durch Erhitzen im Wasserbade dargestellt. Die schwächeren Lösungen habe ich vor dem Polarisiren filtrirt und durch vergleichendes Polarisiren von nicht filtrirten und filtrirten oder von 1 und 2 mal filtrirten Lösungen constatirt, dass durch das Filtriren keine Concentrationsänderung hervorgebracht wird. Die 90procentige Lösung liess dies nicht zu und ist deshalb, da bei ihr das 200¹⁾ Mm. Rohr sehr genaues Polarisiren nicht erlaubte, im 100 Mm.-Rohr untersucht.

Stets, nur mit Ausnahme der stärksten Lösung, welche am Tage nach dem Einfüllen in das Rohr (48 Stunden nach der Lösung) auskrystallisirt war, ist die Polarisation mehrere Tage wiederholt und das Mittel aller Beobachtungen genommen worden. Hinsichtlich der Art der Beobachtung verweise ich auf eine spätere ausführlichere Beschreibung und begnüge mich, wieder hervorzuheben, dass ich vor je 20 Ablesungen an gefülltem Rohr durch 20 Ablesungen an leerem Rohr die 4 Nullpunkte des Apparates bestimmt habe, und dass ich durch die angegebene Entfernung der Blende die Differenzen der einzelnen Ablesungen auf schlimmstens 9—10 Minuten (statt der früheren 18 Minuten — S. 488 dieses Jahrgangs) beschränkt habe, und dass zuweilen 5 nach einander ausgeführte Ablesungen fast ganz übereinstimmten, dass jedoch die Mittel derselben Ablesungen, welche zu verschiedenen Zeiten gemacht wurden und selbst die Mittel der Nullpunkte nie völlig übereinstimmen. Die Polarisationen im 200 Mm.-Rohr wurden sämmtlich bei 20° ausgeführt, und zu diesem Zweck habe ich den von Landolt beschriebenen Apparat,²⁾ d. h. einen die Röhre umgebenden Mantel, in welchem Wasser von 20° circulirt, angewandt. Uebrigens (s. Anm. auf Tabelle I) haben Temperaturschwankungen nur geringen Einfluss.

Häufige mit den Polarisationen gleichlaufende später näher anzugebende Trockenbestimmungen haben stets Zahlen geliefert, welche

¹⁾ Die Messung der Röhre an dem dem physikalischen Institute gehörenden Kathetometer ergab die Richtigkeit der Länge derselben.

²⁾ Diese Berichte IX S. 905.

sehr nahe um 9.09 pCt. H_2O , oder die berechnete Zahl von $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ liegen.

Einmal jedoch ergab sich in einer Probe, welche früher richtigen Wassergehalt gezeigt hatte, ein solcher von nur circa 4 pCt., und ich schreibe dies der Sommerwärme und dem Umstande zu, dass die Glocke, unter welcher mit Schwefelsäure sich der Zucker befand, von der Sonne gelegentlich getroffen worden ist. Bei höchstens 20—22° C. im Keller hat sich über Schwefelsäure das Hydrat monatelang constant gehalten.

Den Schmelzpunkt des reinen Hydrats, welcher nach Hesse bei 82°, nach Schmidt bei 86° liegen soll, habe ich nicht bestimmen können, weil der reine Zucker selbst im zugeschmolzenen ganz im anfänglich 85° warmen Wasser liegenden Rohr sofort Wasser verliert, somit theilweise in Anhydrid übergeht (welches, wie ich mich überzeugt habe, erst bei 140—145° schmilzt) und zwar bei circa 85° einen Beginn des Sinterns zeigt, worauf er allmähig mehr erweicht und zusammenläuft, aber erst bei 105° zu einer durch mikroskopisch erkennbare Luftblasen getrübbten Flüssigkeit geschmolzen ist, welche bei gegen 130° klar wird.

Prüfung des reinen Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung ergab Resultate, welche mit der allgemein angenommenen Reaction stimmen.

In den folgenden Tabellen I und II habe ich die Resultate der Polarisationen niedergelegt. Tabelle I enthält die direct beobachteten Zahlen und die specifischen Gewichte der Lösungen. Col. 2 enthält die Reihenfolge, in welcher ich die Versuche ausgeführt habe; Col. 3 die Art des verwandten Zuckers und zwar bedeutet IV die reinste 2 Mal aus Wasser, 1 Mal aus Alkohol und dann 2 Mal aus Wasser krystallisirte Glycose, III ist die einmal weniger aus Wasser krystallisirte, II die zuerst aus Alkohol erhaltene, welche durch weiteres Umkrystallisiren III und IV geliefert hat, I die nach längerer Zeit aus der Mutterlauge von II noch angeschossene etwas weniger reine, übrigens ebenfalls blendend weisse Glycose.

Col. 4 und 5 enthalten die abgewogenen Mengen Glycose, wasserhaltig (Wh) und wasserfrei (wf), und zwar ist die wirklich abgewogene Menge *cursiv* gedruckt zur Unterscheidung von der daraus, sei es Hydrat, sei es Anhydrid berechneten Menge.

Col. 6 zeigt das Volum der Lösung bei 17½° C. oder das Gewicht an, welches das Kölbchen an Wasser bei 17½° C. fasst.

Col. 7 zeigt das Gewicht der Zuckerlösung unter gleichen Umständen.

Col. 8 zeigt das aus 6 und 7 berechnete spec. Gewicht der Lösung bei 4° (s. o.).

Col. 9 zeigt an, wie viel mal die Drehung, meist an verschiedenen Tagen, durch je 20 Ablesungen bestimmt ist.

Col. 10 zeigt die beobachteten Ablenkungen oder α .

Tabelle I.

1	2	3	4		5	6	7	8	9	10
			Aufgelöste Menge.							
Nr. der Versuche.	Reihenfolge der Anstellung der Versuche.	Qualität des Zuckers.	Wh	Wf	Volum in grm. Wasser bei 17½° C.	Gewicht der Lösung. Gr.	Spec.-Gew. der Lösung.	Anzahl der Ablesungs-serien.	Beobachtete Ablenkung. α	
			grm.	grm.						
1	5	I	3.0034	2.7304	34.508	35.5432	1.02871	4 ¹⁾	8° 25.87'	
2	1	III	5.2368	4.7607	49.4153	51.2329	1.03549	2	10° 11.96'	
3	3	III	3.6897	3.3343	34.508	35.7937	1.03597	2	10° 15'	
4	10	III	3.9725	3.6114	34.508	35.8935	1.03881	3	11° 5.5'	
5	6	IV	4.2045	3.8223	34.508	35.9645	1.04091	3	11° 43.28'	
6	2	II	5.1730	4.7018	34.508	36.305	1.05076	2	4° 28.3'	
7	4	III	7.6067	6.9152	34.508	37.1363	1.07482	4	21° 22.65'	
8	7	IV	13.6263	12.3875	34.508	39.1338	1.13408	4 ²⁾	33° 27.81'	
9	12	III	18.7506	17.0460	35.4825	41.8377	1.17763	3	52° 9.3'	
10	9	III	19.961	18.1464	34.508	41.2528	1.19397	6	57° 25.79'	
11	8	IV	22.6443	20.5857	34.508	42.1263	1.21925	2	65° 5.45'	
12	11	III	25.7195	23.3814	35.4825	44.0966	1.24125	3	72° 36.48'	
13	13	III	23.302	21.1336	18.1172	25.6426	1.41363	1	67° 23.1'	

(l = 100 Mm.)

1) In diesem Falle waren z. B. die jeweiligen Mittel der 20 Beobachtungen

80 24.3'

80 27.3'

80 25.35'

80 26.55'.

2) Eine 5. Reihe gab bei 38° α = 38° 16.75'. Hiernach würde die Einwirkung verschiedener Temperaturen auf das Drehvermögen gering sein.

In Tabelle II befinden sich die aus der vorigen berechneten Zahlen. Col. 3 und 4 enthalten die Concentration der Lösungen d. h. die Anzahl Gramm Glycose, welche in 100 CC. Lösung von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ enthalten sind, oder p nach Hesse's Bezeichnung, mit gleicher Bedeutung der Schrift wie in Tab. I. Col. 5 und 6 enthalten die Anzahl Gramm Glycose in 100 Gr. Lösung oder die Gewichtsprocente P .¹⁾ Col. 7 und 10 enthalten die nach der Formel

$$\frac{\alpha \times 100}{P \times l \times \delta}$$

berechneten specifischen Drehungen für das Natriumlicht oder $(\alpha)D$. Col. 8, 9, 10 und 11 s. u.

Man sieht, dass entschiedene Zunahme der specifischen Drehung mit dem Gehalt der Lösung zu bemerken ist, denn, so lange der Gehalt sich nicht über 10—14 Gr. auf 100 Gr. Lösung erhebt, ist $(\alpha)D$ wenig von 48° verschieden, bei 20.4823 pCt. dagegen ist es z. B. $48\frac{1}{2}^{\circ}$, bei 58.3253 pCt. schon 50.09° und bei $P = 90.8722$ ist $(\alpha)D = 52.45^{\circ}$.

Ich habe die Gewichtsprocente wasserhaltigen Traubenzuckers als Abscissen auf eine Linie eingetragen und darauf die den betr. Concentrationen zukommenden Drehungen als Ordinaten errichtet. Durch Vereinigung dieser Punkte habe ich eine Linie erhalten, welche fast genau mit einer Curve übereinstimmt, die dies Ansteigen von $(\alpha)D$ mit stärkerer Concentration sehr deutlich und regelmässig zeigt, nachdem sie bis $P = 14$ fast horizontal gewesen ist.

Aus 3 Beobachtungen (5, 9, 12), welche die beste Uebereinstimmung zeigten,²⁾ habe ich auf bekannte Weise die Formel

$$(\alpha)D = 47.92541 + 0.015534 P + 0.0003883 P_2$$

construirt,³⁾ welche erlaubt, für jede Concentration der Lösung an Traubenzuckerhydrat⁴⁾ die betreffende Grösse der spec. Drehung zu finden. Um die Formel zu prüfen, habe ich in Tab. II Col. 8 und 11

¹⁾ Der Buchstabe p wird von Hesse (Ann. Chem. Pharm. 176 S. 91) zur Bezeichnung der Gramm in 100 CC. gebraucht, von Landolt dagegen richtiger für die Gramm in 100 Gr. Lösung also für die Gewichtsprocente. Um bei der grossen Zahl der von Hesse ausgeführten Polarisationen Verwirrung zu vermeiden, möchte ich nicht einfach die Landolt'sche Bezeichnung annehmen, sondern bezeichne die Gewichtsprocente mit P .

²⁾ Die Beobachtung 13 hatte ich bei Berechnung der Formel noch nicht an gestellt und habe auch nicht für nöthig gehalten, diese nachträglich zu berücksichtigen, da die gefundene und berechnete Zahl für $(\alpha)D$ bis auf weniger als $\frac{1}{10}$ Grad übereinstimmen, was weit innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

³⁾ 47.92541° zeigt die spec. Drehung in unendlicher wässriger Verdünnung ($P = 0$ oder $q = 100$), falls die Curve sich nicht bei $p = 4-6$ wieder aufwärts krümmt. s. folg. Seite.

⁴⁾ Um nach dieser Formel die Drehung von wasserfreier Glycose zu berechnen, muss man letztere vorher durch Multipliciren mit 1.1 (oder durch Hinzudaddiren von $\frac{1}{10}$) in Hydrat umwandeln.

Tabelle II.

1	2	3	4		5		6		7	8		9	10	11	12
			<i>p</i>	<i>Wf</i>	<i>P</i>	<i>Wh</i>	<i>P</i>	<i>Wf</i>		gefunden	berechnet				
Nr. der Versuche.	Qualität des Zuckers.	<i>p</i> <i>Wh</i>	<i>p</i> <i>Wf</i>	<i>P</i> <i>Wh</i>	<i>P</i> <i>Wf</i>	$(\alpha)D$ <i>Wh</i>		Differenz.		$(\alpha)D$ <i>Wf</i>		Differenz.			
						gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet		
1	I	8.0736	7.9124	8.4501	7.6819	48.50°	48.08°	+ 0.42°	53.35°	52.89°	+ 0.36°				
2	III	10.5975	9.6341	10.2216	9.2924	48.18°	48.12°	+ 0.06°	53°	52.94°	+ 0.06°				
3	III	10.6924	9.7204	10.3083	9.3712	47.99°	48.13°	- 0.14°	52.79°	52.94°	- 0.15°				
4	III	11.5118	10.4654	11.0675	10.0614	48.20°	48.14°	+ 0.06°	53.02°	52.96°	+ 0.06°				
5	IV	12.1864	11.0785	11.6907	10.6279	48.16°	48.16°	—	52.97°	52.98°	- 0.01°				
6	II	14.9877	13.6252	14.2459	12.9508	48.34°	48.23°	+ 0.11°	53.17°	53.05°	+ 0.12°				
7	III	22.0433	20.0394	20.4832	18.6211	48.55°	48.41°	+ 0.14°	53.40°	53.25°	+ 0.15°				
8	IV	39.4874	35.8976	34.7753	31.6139	48.76°	48.94°	- 0.18°	53.64°	53.83°	- 0.19°				
9	III	52.8446	48.0405	44.8175	40.7432	49.41°	49.40°	+ 0.01°	54.35°	54.34°	+ 0.01°				
10	III	57.8446	52.5860	48.3870	43.9883	49.70°	49.59°	+ 0.11°	54.67°	54.54°	+ 0.13°				
11	IV	65.6204	59.6549	53.7534	48.8667	49.66°	49.88°	- 0.22°	54.62°	54.87°	- 0.25°				
12	III	72.4850	65.8955	58.3254	53.0231	50.15°	50.15°	—	55.16°	55.17°	- 0.01°				
13	III	128.6181	116.9255	90.8722	86.6111	52.45°	52.54°	- 0.09°	57.70°	57.80°	- 0.10°				

die Drehungen für sämtliche in Anwendung gekommenen Concentrationen berechnet und, wie die Col. 9 und 12 zeigen, erheben sich bei reinem Zucker (I ist der unreinste) die Differenzen nicht über 0.22° oder 13 Minuten.

Für $P = 100$ oder das reine trockene Glycosehydrat ergibt sich die Zahl 53.36° und für das Anhydrid 58.70° .

Landolt (wie schon Biot) hat die Meinung aufgestellt, dass die von ihm beobachteten Veränderungen der specifischen Drehung vom Einflusse des Lösungsmittels herrühren, und berechnet Formeln, in welchen nicht der Procentgehalt der drehenden Substanz P , sondern derjenige des Lösungsmittels oder q aufgeführt wird, wo also $q = 100 - P$ ist. Die obige Formel wird, auf diese Weise umgerechnet, zu

$$(\alpha)D = 53.36181 - 0.093194 q + 0.0003883 q_2.$$

Bekanntlich hat Hesse¹⁾ zahlreiche Beobachtungen gemacht, nach denen bei abnehmender Concentration der Lösungen eine Zunahme der spec. Drehungen stattfindet, während in meinen Versuchen das umgekehrte sich gezeigt hat. Wegen der mir früher unvermeidlichen Beobachtungsfehler, die gerade bei schwachen Lösungen grossen Einfluss äussern, habe ich keine solche Beobachtungen neuerdings ausgeführt. Zur Erklärung der Hesse'schen Beobachtungen kann man ein Wiederansteigen der Curve bei einer Concentration von $p = 4-6$ annehmen.

Es sind meine Beobachtungen in völliger Uebereinstimmung mit denen Landolt's (Biot's und Arndtsen's), welcher ähnliche Verhältnisse am Campfer, am Nicotin, Weinsäure-Aether und Terpentinöl gefunden hat, und es ist nach alledem sicher, dass viele Substanzen (vielleicht alle) in stärkerer Concentration eine andere²⁾ specifische Drehkraft besitzen als in schwächerer, und es ist dies nicht ohne Einfluss auf die Methoden der analytischen Ermittlung derselben, welche sich auf Polarisation der Lösungen gründen.

Diese Methoden nehmen bekanntlich sowohl für den Rohrzucker als auch für den Traubenzucker bestimmte unvariable Grössen an, die Lösung mag concentrirt oder verdünnt sein, und dies muss für den Traubenzucker nach dem heutigen Stande der Dinge als ungenau bezeichnet werden. Näheres behalte ich mir vor.

Agric. chem. Laboratorium Göttingen 28. September 1876.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176 S. 102.

²⁾ Vielleicht zuweilen schwächere (s. a. Biot's Beobachtungen am Rohrzucker, Comptes rendus 15 p. 625 und Mémoires de l'Acad. 13 p. 118. Siehe dagegen Arndtsen, Annales de Chim. et de Phys. (3) 54 p. 408).