

Resultat bei Anwendung jener Trennungsmethode nicht mehr zu erwarten, wesshalb auch sicher die im letzten Versuch angegebene Zahl für die in der ungelösten Menge enthaltene fette Säure als zu gering zu betrachten ist.

Sollten aber auch die von mir angeführten Zahlenresultate nicht auf vollständige Genauigkeit Anspruch machen können, so beweisen sie doch, dass die fetten Säuren aus einem Gemenge derselben mit Cholsäure sowohl durch Aether, als durch Schwefelkohlenstoff, wenn auch langsam, so doch unaufhörlich extrahirt werden, dass die Lösung immer ungleich reicher an Fettsäuren als der Rückstand ist, dass folglich eine Grenze für die Löslichkeit nicht existirt, oder dass sie mindestens sehr weit liegt. Desshalb war ich zu dem Ausspruch berechtigt, dass, falls eine Verbindung zwischen der Cholsäure und Stearinsäure besteht, diese nur wenig charakterisirt und beständig sei.

Schliesslich habe ich noch einen Versuch angestellt, allein mit negativem Resultat. Eine 10 procentige Lösung von Stearinsäure in Schwefelkohlenstoff wurde lange Zeit mit einem grossen Ueberschuss von pulverförmiger Cholsäure in der Absicht geschüttelt, ob sich auf solche Weise eventuell eine Art Aufnahme der Stearinsäure durch die Cholsäure constatiren liesse; es zeigte sich jedoch hernach, dass die Concentration der Lösung bezüglich der in ihr gelösten Stearinsäure, wie es auch nach den vorigen Versuchen zu erwarten stand, dieselbe geblieben war.

Forstcorps bei St. Petersburg, im September 1880.

461. M. Schmoeger: Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers.

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich gelegentlich versuchte, die Concentration einiger Milchzuckerlösungen, welche zu Polarisationsversuchen gedient hatten, durch Eindampfen derselben, Trocknen und Wiegen des zurückgebliebenen Milchzuckers festzustellen, fand ich bedeutend weniger Milchzucker als die betreffende Lösung nach ihrer Darstellungsweise enthalten musste, z. B. statt $p = 16.41$, $p = 15.73$. Ich konnte mir dies nicht anders erklären, als dass in den heissen Lösungen der Milchzucker als wasserfreier Milchzucker vorhanden ist, wie dies Hesse gelegentlich seiner Versuche über Birotation schon ausgesprochen hat, und dass, wenn man die Lösung bei 100° zur Trockne verdampft, der Milchzucker vollständig, oder zum Theile wasserfrei zurückbleibt.

Lufttrockner, resp. über Schwefelsäure getrockneter, krystallisirter Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) ändert, wie dies auch von allen

Autoren angegeben wird, während mehrere Stunden langen Trocknens bei 100° sein Gewicht nicht. Dampft man jedoch eine Milchzuckerlösung bei 100° bis zur vollständigen Trockne ein, so bleibt in der That, wie ich mich nun durch besonders angestellte Versuche überzeugte, wasserfreier Milchzucker zurück ¹⁾. Die dies beweisenden analytischen Zahlen sind weiter unten bei der Beschreibung der Polarisationsversuche mitgeteilt, hier soll zunächst nur das zur Herstellung des bei 100° entwässerten Milchzuckers innegehaltene Verfahren beschrieben werden.

Eine abgewogene Menge Milchzucker (2 — 3 g) wurde in einem Platinschälchen auf einem lebhaft kochenden Wasserbade in 10 ccm Wasser gelöst und unter zeitweisem Umrühren vollständig zur Trockne verdampft. Nachdem der Zucker anscheinend trocken war, wurde er sofort, ohne ihn erkalten zu lassen, in einen Trockenschrank gebracht und bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der benutzte Trockenschrank war mit einem Wassermantel versehen und herrschte in ihm eine Temperatur von 98° . Ist das Gewicht constant geworden, was zuweilen erst nach geraumer Zeit eintritt ²⁾, so entspricht der Gewichtsverlust zum mindesten sehr annähernd dem Wassergehalte des krystallisirten Milchzuckers, nämlich 5.00 pCt. Der zurückbleibende Zucker zeigt meist in einzelnen Stellen gelbliche Flecke, seine Lösungen sind farblos.

Erhitzt man den bei 100° entwässerten Zucker noch auf 130° , so färbt er sich durchgehend etwas gelb und sein Gewicht nimmt noch etwa soviel ab, als er der Formel nach noch Wasser enthalten muss. So verloren 2.1470 Milchzucker bei 100° $0.1052 = 4.85$ pCt. Wasser. Hierauf noch 2 Stunden lang bei 30° getrocknet wog der Zucker 2.0400, er hatte also noch 0.13 pCt. verloren.

Nimmt man an, dass der krystallisirte wasserhaltige Milchzucker derjenige Zucker ist, der die starke Rotation zeigt, ein wasserfreier amorpher Milchzucker dagegen derjenige, dem die constante Drehung

¹⁾ Dies Verhalten des Milchzuckers ist auch von Interesse für die Trockensubstanzbestimmung in der Milch. Bei allen analytischen Bestimmungen des Milchzuckers wird derselbe als wasserhaltiger Zucker gedacht und als solcher in Rechnung gebracht. Nach dem oben Mitgetheilten aber ist es wahrscheinlich, dass auch beim Eindampfen der Milch der Milchzucker ein Molekül Wasser verliert und in Folge dessen die Trockensubstanzbestimmung um etwa 0.2 pCt. zu niedrig ausfällt.

²⁾ Man sollte meinen, dass der getrocknete Zucker wenn er erst einmal erkaltet ist und einige Zeit gestanden hat, bei erneutem Trocknen kein Wasser mehr abgeben könne, da ja noch etwa vorhanden gewesenes Wasser unterdessen als Krystallwasser gebunden worden sein müsse. Dies ist aber nicht Fall, man muss meist mehrmals trocknen und wiegen bevor das Gewicht constant wird. So hatten 2.1448 Milchzucker nach dem erstmaligen Trocknen $0.074 = 3.45$ pCt. Wasser verloren. Nach mehrmaligem zweistündigen Trocknen betrug der Verlust $0.103 = 4.79$ pCt., und nun blieb das Gewicht constant. Zwischen dem ersten und zweiten Trocknen lag eine Nacht, während welcher der Zucker im Exsiccator stand.

eigen ist ¹⁾, so war zu vermuthen, dass bei dem nach der oben beschriebenen Weise erhaltenen wasserfreien Milchzucker keine Birotation auftritt.

Bei einem angestellten Versuche zeigte aber zu meiner Verwunderung dieser Zucker nicht nur keine Birotation, der Drehungswinkel α der Lösung nahm also nicht nur nicht allmählig ab, sondern er nahm zu. Und zwar war das Verhältniss der „Halbrotation“, wie ich die zuerst auftretende, schwache Drehung bezeichnen will, zu der nach mehreren Stunden erreichten stärkeren, constanten Drehung, wie dasjenige der constanten Drehung zur Birotation, nämlich annähernd wie 5 : 8. Der constant gewordene Drehungswinkel war derjenige, der gefunden werden musste, wenn man das Gewicht des angewendeten wasserfreien Zuckers auf wasserhaltigen Milchzucker umrechnete und $[\alpha]_D = 52.5$ setzte.

Als Belege für diese bis jetzt nicht nur nicht am Milchzucker, sondern überhaupt noch nicht beobachtete Erscheinung führe ich die hier folgenden Versuche an.

Der angegebene Drehungswinkel α ist in am Jellet Corny abgelesenen Ventzke'schen Skalentheilen ausgedrückt.

Versuch I.

2.3818 g gepulverter Milchzucker wogen nach mehrstündigem Trocknen bei 98° 2.3815 g, das Gewicht war also so gut wie constant geblieben. Darauf in der oben beschriebenen Weise gelöst, eingedampft und getrocknet, wog der Zucker 2.2655 g, er hatte also 4.87 pCt. Wasser verloren.

Dieser entwässerte Zucker wurde nun fein gepulvert, mit circa 25 ccm Wasser geschüttelt, filtrirt und im Jellet Corny untersucht. Im Anfang war $\alpha = 17.1$, nach 10 Minuten $\alpha = 18.0$, nach 1 Stunde $\alpha = 22.5$, nach 4 Stunden $\alpha = 25.5$, nach 24 Stunden ebenfalls $\alpha = 25.5$. Das Verhältniss der Halbrotation zur constanten Drehung war also wie 5 : 7.5.

$d \frac{20}{4}$ war für diese Lösung = 1.0297. Diesem specifischen Gewichte entspricht ein Milchzuckergehalt von 8.2 pCt. und diesem Procentgehalte 25.6 Ventzke'sche Grade, 25.5 sind aber thatsächlich gefunden worden.

¹⁾ Dass vom Milchzucker sowohl eine krystallisirte, als eine amorphe Modification existirt und dass dies die Ursache ist, dass seine frisch bereiteten Lösungen Birotation zeigen, ist bereits von Erdmann, Jahresber. f. Chemie 1855, 671, ausgesprochen worden.

Versuch II.

1.9505 g Milchzucker wogen nach dem Lösen, Eindampfen und Trocknen 1.8545 g; es waren also 4.92 pCt. Wasser verloren gegangen. Da sich der entwässerte Milchzucker im fein gepulverten Zustande sehr leicht in Wasser löst, so wurde bei diesem und dem nächsten Versuche der Zucker nicht mehr mit Wasser geschüttelt und filtrirt, sondern in einer bekannten Menge Wasser vollständig aufgelöst. Hierbei verflossen zwischen der ersten Berührung des Zuckers mit Wasser und der Polarisation noch nicht 5 Minuten.

1.4035 g entwässerter Zucker wurden in 20 ccm Wasser gelöst und polarisirt.

α war im Anfang 14.0, nach 24 Stunden $\alpha = 21.4$, also ein Verhältniss wie 5 : 7.7.

p war bei dieser Lösung = 6.8982 (auf wasserhaltigen Zucker bezogen), $d \frac{20}{4} = 1.0248$, und $\alpha = 21.4$ Ventzke = 7.42° . Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = 52.48^\circ$.

Versuch III.

2.2700 Milchzucker verloren 4.91 pCt. Wasser. 1.440 von diesem entwässerten Zucker wurden in 20 ccm Wasser gelöst. α ist im Anfang = 14.5, nach 24 Stunden ist $\alpha = 22.0$. Die beiden Winkel verhalten sich also wie 5 : 7.6.

p war bei diesem Versuch = 0.0753, $d \frac{20}{4} = 1.0254$, $\alpha = 22.0$ Ventzke = 7.60° , folglich $[\alpha]_D = 52.38^\circ$.

Obschon also das gefundene Verhältniss der Halbrotaion zur constanten Drehung ein wenig niedriger ist, als dasjenige zwischen der constanten und doppelten Drehung, so glaube ich doch beide für gleich — 5 : 8 — annehmen zu können, da ich bei der Bestimmung der Halbrotaion immer nur mit kleinen Mengen Zucker arbeiten konnte und derselbe wohl immer noch etwas wasserhaltigen Zucker enthielt, der ja nicht nur keine Halbrotaion, sondern Birotation zeigt.

Dass der Milchzucker durch die Entwässerung bei 100° keine bleibende chemische Veränderung erfährt, und dass in den Lösungen, die Halbrotaion gezeigt haben, nachdem die Drehung constant geworden ist, derselbe Milchzucker enthalten ist, wie in den auf gewöhnlichem Wege hergestellten Lösungen, geht zunächst schon aus den mitgetheilten Polarisationsversuchen hervor, wo die constant gewordene specifische Drehung dieselbe ist, wie ich sie für den Milchzucker gefunden habe. Weitere Beweise sind, dass beim Verdampfen eines Tropfens einer Lösung, welche Halbrotaion gezeigt hatte, auf dem Objekträger des Mikroskops dieselben Krystallformen anschliessen, Säulen mit schiefen Endflächen, wie aus einer gewöhnlichen Milch-

zuckerlösung, und dass das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung mit dem des Milchzuckers übereinstimmt.

Zu dem dies letztere beweisenden Versuche diente die Lösung aus Versuch III. 14.283 g derselben wurden zu 200 ccm gebracht, hiervon 50 ccm mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit einem sehr geringen Ueberschuss von Fehling'scher Lösung, nämlich mit 40.5 ccm 6 Minuten lang gekocht. Erhalten wurden 0.3323 g metallisches Kupfer. Den angewendeten 50 ccm Lösung entsprechen 0.2522 g wasserhaltiger Milchzucker, es hatte also $1(C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O)$ 7.5 Kupfer reducirt.

Bei einem zweiten Versuche reducirte ein Molekül Milchzucker 7.50 Atome Kupfer. Tollens und Rodwald fanden unter ähnlichen Verhältnissen 7.47 Atome Kupfer auf 1 Molekül Milchzucker ¹⁾.

Dass, wenn der entwässerte Milchzucker in der Wärme gelöst wird, keine Halbrotaion auftritt, sondern gleich die constante, normale Drehung des Milchzuckers, beweist folgender Versuch: 2.4585 g Milchzucker verloren 4.80 pCt. Wasser. 2.241 g Anhydrid wurden in 29.884 g Wasser bei 100° gelöst. Im Anfang war $\alpha = 23.0$, nach 24 Stunden $\alpha = 22.8$, also gleich gross. p war hier $= 7.3201$, $d \frac{20}{4} = 1.0264$, $\alpha = 7.88^\circ$, also $[\alpha]_D = 52.44^\circ$.

Der Umstand, dass das Grössenverhältniss zwischen der Halbrotaion und der constanten Drehung dasselbe ist, wie zwischen dieser und der Birotation, macht es wahrscheinlich, dass irgend welcher ursächliche Zusammenhang zwischen Halbrotaion und Birotation besteht, und gelingt es vielleicht an allen Birotation zeigenden Körpern auch Halbrotaion nachzuweisen. Ausser am Milchzucker ist die Erscheinung der Birotation bis jetzt nur noch am Traubenzucker, bei einer Verbindung desselben mit Chlornatrium und an der Laktose beobachtet worden. Sobald ich das nöthige Material habe, werde ich versuchen auch bei diesen Substanzen die Halbrotaion nachzuweisen.

Nach dem bisher Angeführten liegt die Annahme nahe, dass der Krystallwassergehalt des Milchzuckers die Ursache der Halb- und Birotation ist, dass dem wasserhaltigen, krystallisirten Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) die doppelte Drehung, dem wasserfreien Zucker die Halbrotaion zukommt, und dass in den längere Zeit gestandenen, oder heiss bereiteten Lösungen ein zweites Hydrat sich befindet, vielleicht $([C_{12}H_{22}O_{11}]_2 + H_2O)$, welches die constante Drehung zeigt.

Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht nun aber gerade nicht, dass auch die Laktose Birotation zeigt, die nach Sochlet ²⁾

¹⁾ Diese Berichte XI, 2076.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1880, 271.

kein Krystallwasser enthält und weiter lässt sich auch das Verhalten des bei 133° entwässerten Milchzuckers nicht ohne Weiteres mit jener Annahme in Einklang bringen. Dieser Zucker nämlich, rasch in Wasser gelöst und polarisirt, zeigt keine Halbrotaion, sondern Birotation.

Unter 130° getrocknet, verliert der Milchzucker nur sehr langsam und unvollständig sein Krystallwasser, erst in der Nähe jener Temperatur geht dasselbe vollständig weg. Ein vollständig constantes Gewicht konnte ich bei 130° jedoch nicht erhalten, da der Milchzucker bei dieser Temperatur bereits beginnt tiefer greifende Veränderungen zu erleiden ¹⁾. Dieselben machen sich dadurch bemerklich, dass die Farbe des Zuckers einen Stich ins Graue annimmt und seine wässrigen Lösungen stark gelb gefärbt sind. Bei Herstellung dieser letzteren verhält er sich übrigens ganz anders, als der bei 100° entwässerte Zucker. Dieser löst sich sehr leicht, jener dagegen backt bei der Berührung mit Wasser zusammen und löst sich nur langsam.

Folgende beide Versuche beweisen, dass der bei 130° entwässerte Zucker keine Halbrotaion ²⁾ sondern Birotation zeigt ³⁾.

Versuch I.

2.139 g aufs Feinste gepulverter Milchzucker wurden bei 130° getrocknet, bis der Verlust 5.14 pCt. betrug. Die durch Schütteln mit Wasser und Filtriren hergestellte Lösung war so gelb gefärbt, dass sie sich im 200 mm Rohr nicht gut polarisiren liess und im 100 mm Rohr untersucht wurde. α war im Anfang 10.9, nach 24 Stunden 7.3, also ein Verhältniss wie 7.5 : 5.

Versuch II.

2.264 g Milchzucker verloren bei 130° 5.03 pCt. Wasser. Beim Schütteln des Zuckers mit Wasser wurde etwas Thierkohle zugesetzt, so dass hier das 200 mm Rohr angewendet werden konnte. α war im Anfang 20.5, nach 24 Stunden 13.4, also ein Verhältniss wie 7.7 : 5.

¹⁾ Vor strahlender Wärme war der Zucker während des Vorkommens möglichst geschützt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 98 beschreibt Hesse auch schon kurz einen Versuch, bei welchem er in einer Lösung von bei 130° entwässerten Milchzucker Birotation beobachtete.

³⁾ Milchzucker der zum grösseren Theil bei 100° , zum kleineren Theil bei 130° sein Wasser verloren hat, zeigt noch Halbrotaion, aber im schwächeren Maasse. 2.2082 g Milchzucker konnten trotz längeren Trocknens bei 100° nur 4.13 pCt. Wasser entzogen werden. Bei 130° verloren sie noch 0.79 pCt. Die Lösung dieses Zuckers zeigte noch Halbrotaion, der anfänglich abgelesene Winkel α stand aber zu dem nach 24 Stunden abgelesenen nur noch im Verhältniss von 5 : 6.5. Man vergleiche hier auch den am Schluss dieser Mittheilung angeführten Versuch.

$d \frac{20}{4}$ war für diese Lösung = 1.0155, daraus berechnet sich annähernd $p = 4.5$ und $\alpha = 14.0$ Ventzke, also ein wenig höher, als gefunden worden ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen dem bei 130° und dem bei 100° entwässerten Zucker ist der, dass ersterer höchst hygroskopisch ist, während letzterer diese Eigenschaft gar nicht zeigt. Es hängt hiermit wahrscheinlich auch ihr verschiedenes optisches Verhalten zusammen.

2.661 g Milchzucker wogen nach mehrstündigem Trocknen bei 130° 2.534 (also 4.77 pCt. Verlust). Nach 12 Stunden langem Stehen an freier Luft, nur lose mit Papier bedeckt, wog der Zucker 2.673. Er hatte also sogar mehr Wasser angezogen, als dem ursprünglichen Hydrat entsprach. Nach weiterem 6 stündigen Stehen wog er 2.674. Hierauf wieder mehrere Stunden lang bei 98° getrocknet 2.645, also 0.60 pCt. weniger als dem Hydrat entsprach, noch längeres Trocknen änderte am Gewicht Nichts mehr. Von Neuem bei 130° getrocknet wog er 2.517, also auf den ursprünglichen Zucker bezogen 5.41 pCt. Verlust. Ein zweiter Versuch gab ganz ähnliche Resultate. Die kalt bereitete Lösung eines solchen entwässerten Milchzuckers, der sich an der Luft wieder mit Wasser gesättigt hatte, zeigte, wie zu erwarten war, Birotation.

Bei 100° entwässerter Milchzucker ändert sein Gewicht beim Stehen an der Luft nicht und wird auch durch nachheriges Trocknen bei 130° nicht hygroskopisch. So wogen 2.1470 g Milchzucker nach dem Lösen, Eindampfen und Trocknen bei 100° 2.0428 g, der Zucker hatte also 4.85 pCt. Wasser verloren. Nach 24-stündigem Stehen an der Luft wog er 2.0435, sein Gewicht war also so gut wie constant geblieben. Als dieser Zucker hierauf noch 2 Stunden lang bei 130° getrocknet worden war, wog er 2.0400, er hatte also nun im Ganzen 4.98 pCt. Wasser verloren. Nachdem er von Neuem 6 Stunden lang an der Luft gestanden hatte, war sein Gewicht nur wenig verändert, er wog nun 2.0415.

Gelöst zeigte dieser Zucker Halbrotaion und zwar im Verhältniss zur constanten Drehung wie 5:7.4, für die constante Drehung von $[\alpha]_D = 52.74^{\circ}$. Das nachträgliche Trocknen bei 130° und das längere Stehen an der Luft, hatte also an dem optischen Verhalten des bei 100° entwässerten Zuckers Nichts geändert.

Vielleicht giebt die Untersuchung der anderen die Erscheinung der Birotation zeigenden Körper weitere Aufschlüsse.

Proskau, Milchwirtschaftliches Institut, im Oktober 1880.