

517. E. O. Erdmann: Ueber wasserfreien Milchzucker.

(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Abhandlung des Hrn. M. Schmöger: „Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers“¹⁾ veranlasst mich zu der Mittheilung, dass ich bereits 1856 die Erscheinung beobachtet und am 9. Januar 1857 in einem Vortrage zur Kenntniss der physikalischen Gesellschaft zu Berlin²⁾ gebracht habe, sowie zu der Veröffentlichung eines Auszuges meiner darauf bezüglichen Untersuchungen.

Milchzucker kann wasserfrei in drei verschiedenen Modificationen bestehen, von denen zwei feste, krystallinische Form haben, die dritte nur flüssig (amorph) existirt.

Wenn man eine gewöhnliche Milchzuckerlösung in einem Metallgefäss schnell einkocht, erstarrt fast plötzlich die ganze Lösung zu einer porösen, nur aus kleinen, wasserfreien Milchzuckerkrystallen bestehenden Masse.

Dieser wasserfrei krystallisirte Milchzucker unterscheidet sich wesentlich von demjenigen wasserfreien Milchzucker, welchen man durch Krystallwasserentziehung bei 130° aus dem gewöhnlichen Milchzucker erhalten kann, und zwar:

- 1) durch ein höchst eigenthümliches, bis jetzt alleinstehendes und neuerdings auch von Hrn. Schmöger beobachtetes Drehungsvermögen,
- 2) durch bei weitem grössere (doppelte) Löslichkeit im Wasser,
- 3) durch die thermischen Vorgänge beim Lösen in Wasser (Wärmelösung),
- 4) durch die Krystallform.

1) Das Drehungsvermögen.

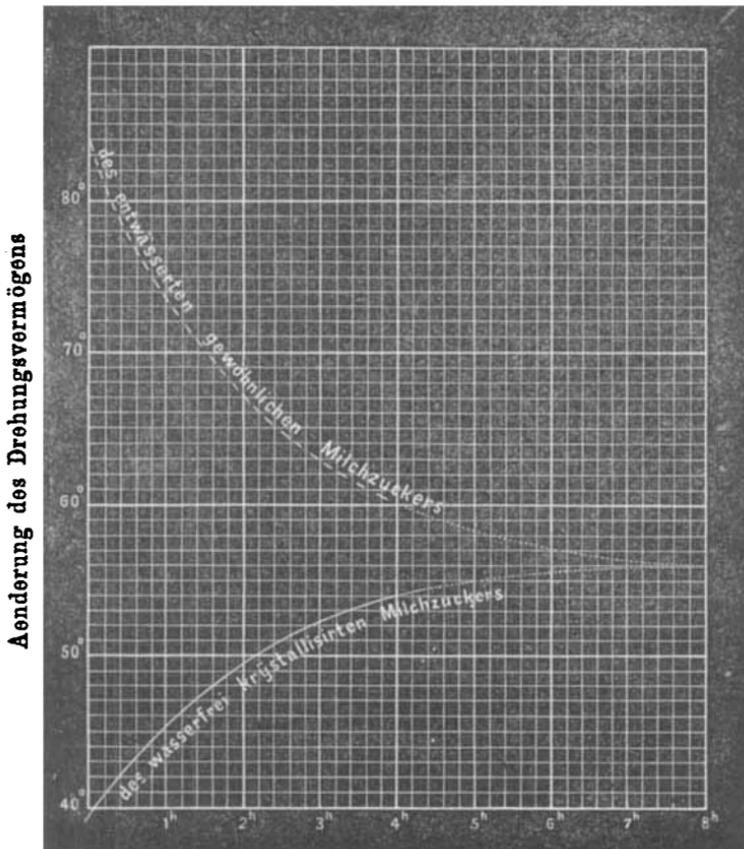
Während der krystallwasserhaltige und der bei 130° C. entwässerte, gewöhnliche Milchzucker in frisch bereiteten Lösungen ein und dasselbe veränderliche Drehungsvermögen besitzen, welches mit der Zeit kleiner und endlich constant wird, wie ich im Jahre 1855 gefunden habe, zeigt der wasserfrei krystallisirte Milchzucker in frisch bereiteten Lösungen ein anfangs geringes, mit der Zeit wachsendes und ebenfalls constant werdendes Drehungsvermögen, wie die folgende Tabelle und graphische Darstellung veranschaulichen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1915.

²⁾ Fortschritte der Physik, Jahrgang 1855, S. 13.

Tabelle über das veränderliche Drehungsvermögen frisch
bereiteter Lösungen gleicher Concentration

von wasserfrei krystallisiertem Milchzucker		von entwässertem, gewöhnlichen Milchzucker	
sofort nach erfolgter Lösung	39.5	sofort nach erfolgter Lösung	81
1 ^h später	45.8	1 ^h später	73.4
2 ^h "	49.6	2 ^h "	67.3
3 ^h "	52.2	3 ^h "	62.9
4 ^h "	53.9	4 ^h "	60.1
8 ^h "	56	8 ^h "	56



Die Ordinaten geben das Drehungsvermögen in Ventzke'schen
Graden.

Die Abscissen die seit erfolgter Lösung verstrichene Zeit in
Stunden.

Sobald das Drehungsvermögen constant geworden, was bei 0° C. sehr langsam, bei 100° C. aber in wenigen Secunden geschieht, sind beide Lösungen optisch und chemisch identisch, nämlich gewöhnliche Milchzuckerlösungen geworden, aus welchen man nach Belieben entweder den gewöhnlichen Milchzucker mit einem Atom Krystallwasser durch Verdunsten, oder den wasserfrei krystallisirten Milchzucker durch schnelles Einkochen darstellen kann.

2) Die Löslichkeit.

Der wasserfrei krystallisirte Milchzucker löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in circa 3 Theilen, der gewöhnliche krystallwasserhaltige Milchzucker in 6 Theilen Wasser auf.

Daher lässt sich von dem wasserfrei krystallisirten Milchzucker eine doppelte concentrirte Lösung herstellen, und weil sich diese, wie angegeben, in eine gewöhnliche Milchzuckerlösung verwandelt, scheidet sich dieser seiner geringeren Löslichkeit wegen aus; in der That sieht man eine klare Lösung des wasserfrei krystallisirten Milchzuckers sich bald ohne bemerkbare Temperaturänderung trüben und die Hälfte des gelösten Zuckers in sehr gut ausgebildeten Krystallen von den durch Schabus, v. Lang, Groth angegebenen Formen absetzen.

3) Die thermischen Vorgänge beim Lösen.

Der wasserfrei krystallisirte Milchzucker löst sich mit geringer Temperaturerniedrigung, während der erst nachträglich seines Krystallwassers beraubte Milchzucker sich beim Uebergiessen mit Wasser anfänglich erwärmt, bis er das ihm entzogene Krystallwasser wieder gebunden hat; dann löst er sich mit ebenfalls geringer Temperaturerniedrigung.

4) Die Krystallform.

Die Art der Darstellung des wasserfrei krystallisirten Milchzuckers schliesst die Gewinnung gut ausgebildeter und bestimmbarer Krystalle aus.

Da der gewöhnliche Milchzucker bei 130° C. sein Krystallwasser verliert, ohne zu schmelzen, oder seine optischen Eigenschaften zu ändern, giebt es mithin zwei wasserfreie Milchzuckerarten in fester, krystallinischer Form, von gleicher chemischer Zusammensetzung, deren eine

a) ein hohes abnehmendes Drehungsvermögen und geringe Löslichkeit, die andere

b) ein niedriges, wachsendes Drehungsvermögen und grosse Löslichkeit besitzt. Der wasserfreie Milchzucker existirt also in zwei

isomeren Modifikationen, deren molekulare Constitution jedoch nur im festen Aggregatzustande eine stabile ist.

c) Amorpher wasserfreier Milchzucker.

Jede der beiden eben besprochenen, festen Milchzuckerarten wandelt sich bei der Lösung im Wasser zu einer dritten, für beide gleichen Modifikation um, die nur in Lösung stabil ist. Keine messbare Temperatur- oder Dichtigkeitsänderung verräth die in der Lösung sich vollziehende Umwandlung; aber der polarisirte Lichtstrahl macht uns zum Zeugen der in den Molekülen stattfindenden Bewegung, welche sich durch die Veränderung des Drehungsvermögens dokumentirt. Sobald das Drehungsvermögen constant geworden, ist die Bildung der neuen, amorphen Modifikation vollendet. Auch sie existirt inmitten des Wassers als wasserfreie. Concentrirt man nämlich durch Einkochen ¹⁾ ihre Lösung, so erhöht sich nach und nach ihr Siedepunkt, ohne dass der Zucker chemisch oder optisch sich ändert — bei 111° C. sind 4 Theile Zucker in einem Theile Wasser gelöst — und steigt unter steter Verminderung des Wassers bis auf 115° C., bei welcher Temperatur die ganze Lösung als wasserfrei krystallisirter Milchzucker erstarrt.

Unterbricht man das Einkochen vor dem Erstarren, also in einem Momente, wo die wasserfreie Modifikation in einem Minimum von Wasser gelöst ist, und giebt ihr durch Zusatz von heissem Wasser das ursprüngliche Gewicht, so zeigt sich auch ihr Drehungsvermögen ungeändert. Setzt man dagegen das Einkochen fort, so geht bei 115° C. der letzte Rest des Lösungswassers schnell fort und das eben noch gelöste amorphe Molekül ändert sich in die feste, wasserfrei krystallisirte Modifikation um. Diese amorphe Modifikation ist mithin nur im gelösten Zustande stabil, mit der Krystallisation ändert sie sich bei Gegenwart von Wasser und niedriger Temperatur in krystallwasserhaltigen, gewöhnlichen Milchzucker mit hohem und abnehmendem Drehungsvermögen, oder bei Entfernung des Wassers und hoher Temperatur in wasserfrei krystallisirten Milchzucker mit niedrigem und wachsenden Drehungsvermögen.

Deutung der Erscheinung.

Als ich im Jahre 1855 feststellte, dass der Milchzucker ein veränderliches Drehungsvermögen besitzt und durch Säuren nicht in Traubenzucker, sondern in eine andere Zuckerart umgewandelt wird, welche im Jahre 1856 auch von Hrn. Pasteur dargestellt und Lactose genannt wurde, erklärte ich die Veränderung des Drehungsvermögens beim Trauben- und Milchzucker für ein Symptom der sich im Was-

¹⁾ Im Chloralciumbade, um jede Spur einer Caramelisation unmöglich zu machen.

ser vollziehenden Modificirung der Moleküle. Dieselbe Erklärung gab im Jahre 1856 auch Hr. Dubrunfaut, der schon vor mir das veränderliche Drehungsvermögen des Stärkezuckers entdeckt hatte, und ihr schloss sich endlich auch Hr. Béchamp an, der anfangs die Erscheinung durch Austreten des Krystallwassers bedingt glaubte. Die im Vorstehenden nachgewiesene Existenz eines zweiten, wasserfreien und festen Milchzuckers mit veränderlichem Drehungsvermögen bestätigt des Weiteren die Richtigkeit meiner Ansicht, dass die Veränderungen des Drehungsvermögens und das Austreten des Krystallwassers nur Symptome der Modificirung sind.

Das Wesen und vornehmlich die Bildung dieser Modifikationen ist nicht in verschiedener Lagerung der die Moleküle bildenden Atome begründet, sondern durch Verschiedenheit der intramolekularen Bewegungen bedingt und wie andere chemische und physikalische Erscheinung nur dadurch zu erklären.

Lichterfelde, Haupt-Cadettenanstalt, November 1880.

518. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 23. November.)

Ueber die vor nunmehr 2 Jahren von mir (diese Berichte XI, 1820) angekündigten Untersuchungen „über alkylirte Chinaalkaloide und über die Verbindungen der Chinabasen mit 2 Mol. Halogenalkylen“ habe ich es bis jetzt immer unterlassen zu berichten, weil es mir wünschenswerth schien, zugleich mit dieser Veröffentlichung auch wemöglich die Frage nach der Existenz des Homocinchonidins als besonderen Alkaloïds und nach seinen näheren Beziehungen zum Cinchonidin zu erledigen. — Obgleich ich dieser Frage besonders in Gemeinschaft mit den HH. Ulrich, Dannenbaum, Schäfer und Schenk ununterbrochen seit meiner ersten Mittheilung viel Sorgfalt gewidmet habe, bin ich doch zu einer vollständigen Beantwortung derselben noch nicht gelangt: Im Gegentheil haben mich unsere vielseitigen Untersuchungen gelehrt, dass eine definitive Erledigung derselben nicht so leicht und nicht so bald zu erwarten sein dürfte; und das ist auch der wesentliche Grund, der mich mit der Veröffentlichung unserer Untersuchungen nicht mehr länger zögern lässt. —

Um unsere im Einzelnen gemachten Erfahrungen in allgemeinen Zügen wiederzugeben, sei zunächst hervorgehoben, dass sich kein einziges, sei es als Cinchonidin-, sei es als Homocinchonidin- aus dem Handel bezogenes Präparat (und ich habe wohl so ziemlich aus allen bekannteren Bezugsquellen Präparate unter Händen gehabt)