

423. Friedrich Urech: Ursächlicher Zusammenhang zwischen Löslichkeits- und optischer Drehungserscheinung bei Milchzucker und Formulirung der Uebergangsgeschwindigkeit seiner Birotation in die normale.

(Eingegangen am 15. August.)

Der Uebergang der Birotation des Milchzuckers in die normale und die Auflösungs geschwindigkeit desselben in Wasser werden durch Temperatur, Zusätze von Säuren oder Alkalien beschleunigt, woraus zu schliessen ist, dass der birotirende Milchzucker schwerer löslich ist als der normal rotirende. Schüttelt man gleichmässig staubfeinen Milchzucker im Ueberschuss mit einer ungenügenden Menge Wasser, so erhält man eine momentan gesättigte Lösung und dieselbe zeigt Birotation, allmählich löst sich aber noch mehr, bis gegen dreifache Menge Milchzucker auf in dem Zeitmaasse, als die Birotation in die normale, also polymolekularer in einfacher molekularen Milchzucker übergeht. So erklärt sich, dass wenn man bei z. B. um etwa 20° auseinanderliegenden Temperaturen rasch zwei momentan gesättigte Lösungen, jede durch Schütteln während fünf Minuten mit gleichviel Wasser herstellt, die bei der höheren Temperatur dargestellte nach Abkühlen zur niedrigeren nicht so viel Milchzucker wieder ausscheidet als sie mehr gelöst enthielt, sondern sehr viel weniger, denn die grössere Löslichkeit bei höherer Temperatur ist nicht nur durch die Temperaturdifferenz allein bewirkt, sondern auch durch den bei höherer Temperatur bewirkten schnelleren Uebergang von birotirendem (polymolekularen) in normal rotirenden (einfacher molekularen) Milchzucker, welch' letzterer viel leichter löslich ist. Ueber die Löslichkeit des Milchzuckers finden sich in der Literatur wenig bestimmte Zahlenangaben, was schon auf einen nicht gewöhnlichen Löslichkeitsvorgang deutet, hierfür für die langsame Erreichung des Löslichkeitsmaximums bei einer bestimmten Temperatur ist nun im Uebergang der einen molekularen Beschaffenheit in die andere die auch den optisch polaren Veränderungen zu Grunde liegende Ursache vorauszusetzen.

Der Uebergang der Birotation des Milchzuckers zur normalen lässt sich, da er bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden erfordert, polarimetrisch leicht in kurzen, aufeinander folgenden Zeitintervallen seiner Geschwindigkeit nach messen¹⁾. Die durch Eintragen der Zeiten und dazu gehörenden übernormalen Rotationswerthe in ein Curvennetz erhaltenen Curven sind von der Gestalt derjenigen für die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose²⁾ und lassen sich auch in die

¹⁾ Diese Berichte.

²⁾ Diese Berichte.

nämliche Formel fassen. Es ist der natürliche Logarithmus der restierenden übernormalen Rotationsgrade u , negativ genommen gleich dem Produkt aus einem Einwirkungscoefficienten a in die zugehörige verbrauchte Zeit t , und für eine beizufügende Constante ist der log. nat. der anfänglich übernormalen Rotationsgrade u_0 zu setzen

$$-\log. \text{ nat. } u = at + C = at - \log. \text{ nat. } u_0,$$

$$\text{daraus } a = \frac{\log. \text{ nat. } \frac{u_0}{u}}{t}.$$

Versuchsserien.

| t | $\log. a$ | t | $\log. a$ |
|------|-----------------|------|-----------------|
| 18' | $\bar{3}.95356$ | 6' | $\bar{2}.17977$ |
| 42' | $\bar{3}.99559$ | 30' | $\bar{2}.11153$ |
| 75' | $\bar{2}.05580$ | 47' | $\bar{2}.15604$ |
| 135' | $\bar{3}.97580$ | 72' | $\bar{2}.15246$ |
| 231' | $\bar{3}.97335$ | 90' | $\bar{2}.15618$ |
| | | 100' | $\bar{2}.13558$ |

Durch Differenziren obiger Gleichung erhält man $\frac{du}{dt} = au$, d. i. dieselbe Gleichung, welche auch zur Ableitung des Inversionsgeschwindigkeitscoefficienten diene, es ist nun zwar die Inversion der Saccharose durch Säuren ein atommechanischer Vorgang, die Retrorotation (d. i. Uebergang der Birotation in die normale) des Milchezuckers ein molekularmechanischer, beiden ist jedoch das gemeinsam, dass sie unbegrenzt und nicht umkehrbar sind und dass der Zucker der einzig wirksame Körper ist, dessen Masse während des Vorganges hauptsächlich alterirt wird, denn für die Inversion bleibt die wässrige Säuremenge, für die Retrorotation die Wassermenge so viel wie constant.

Stuttgart, Chem. Labor. d. techn. Hochschule, August 1883.