

kochen bei niedrigerer Temperatur als das Wasser und aus ihnen kann man deshalb durch Kochen alles Ammoniak entfernen. Jedoch enthalten nach den Versuchen von de Coppé die Lösungen von Ammoniak, wenn man nach ihrem Gefrierpunkt urtheilt, das Hydrat $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

366. F. Urech: Einwirkungsgeschwindigkeit von Fehling'scher Lösung auf einige reducirende Zuckerarten und Gemische davon.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Darüber wurde in den früheren Berichten XVII, 495 bereits bemerkt, dass dieselbe, wie auch die von Alkali allein, in der Reihenfolge Levulose, Dextrose, Milchzucker abnimmt. Ob es nur Zufall ist oder in einem inneren Zusammenhange steht, dass für Levulose und Dextrose auch die der Fehling'schen Lösung reductionsaequivalenten Mengen in dieser Reihenfolge abnehmen, ist noch unergründet.

Ich gruppire nachfolgend die Serien wie sie aus den Versuchsordnungen hervorgehen. Die Zeitdauer ist überall in Stunden in der ersten Colonne angegeben. Die Versuchswerthe sind auf Procente der factischen Kupferoxydulausscheidung berechnet.

I. Gruppe. Parallelserien mit a) Dextrose, b) Invertzucker (durch Invertiren von Saccharose dargestellt), c) Milchzucker, d) Mischung von Hälfte Dextrose und Hälfte Milchzucker. Wie für jede einzelne Zuckerart, so wurde auch für die gemischten Zucker die für Titrationsverfahren reductionsaequivalente Menge Fehling'scher Lösung angewendet (dasselbe gilt auch für Gruppe II). Unter d) steht das arithmetische Mittel von a und e. Versuchstemperatur 12.3° .

	a	b	c	d	e
3	2.19	6.9	1.13	1.73	1.66
7	7.21	17.83	3.99	5.95	5.60
13	14.79	34.53	8.56	11.68	11.67
21	23.96	49.48	14.37	18.80	19.16
31	32.56	60.93	20.59	26.31	26.57
51	44.03	71.04	32.71	38.38	38.37
83	58.73	79.35	45.93	51.73	52.33
123	73.00	87.06	60.83	66.73	66.91
195	86.03	93.99	76.38	81.25	81.20
291	94.75	98.56	88.55	91.81	91.65
411	98.80	99.90	95.35	97.72	97.07
536			98.52	99.68	99.25

Aus der Uebereinstimmung der Zahlen unter d und e geht hervor, dass die Reductionsbeträge der gemischten Zuckerarten gleich dem arithmetischen Mittel derjenigen der einzelnen sind.

II. Gruppe. Parallelserien von (a) Invertzucker (durch Invertirung von Saccharose dargestellt), (b) künstliche Mischung von Hälfte Levulose und Hälfte Dextrose, (c) Dextrose, (d) Levulose, e enthält aus a und c berechnete Werthe für Levulose, und f aus b und c berechnete nach den Gleichungen $2a - c = e$ und $2b - c = f$. Versuchstemperatur 12.5°.

	a	b	c	d	e	f
4	6.54	6.44	2.64	11.35	10.44	10.24
7	12.62	12.41	5.54	20.63	19.70	19.28
13	24.47	24.20	11.10	38.92	37.84	37.30
21	38.62	37.19	18.63	59.02	58.61	55.75
31	50.87	49.21	26.78	74.82	74.96	71.64
51	64.54	63.25	40.91	87.62	88.17	86.59
83	75.77	74.76	57.14	93.38	94.40	92.38
123	83.66	82.95	72.11	95.52	95.21	93.79
195	91.73	91.81	86.12	96.97	97.34	97.50
291	96.84	95.18	94.90			
411	98.57	98.01	97.73			
536	99.66	99.46	98.93			

Die beiden Serien a und b stimmen ziemlich überein, was ein neuer Beweis ist, dass Saccharose bei der Inversion gleiche Theile Dextrose und Levulose liefert. Die Zahlenwerthe unter e und f zeigen sich bis über die Hälfte des Reductionsbetrages hinaus nahezu als arithmetisches Mittel von Levulose und Dextrose, weichen dann aber gegen das Ende hin immer mehr und mehr davon ab; als eine Ursache hiervon erscheint mir die zersetzende Einwirkung des Alkalis, die bei Levulose stärker ist als bei Dextrose und Milchzucker. Es bleibt z. B. von zwei bei Siedetemperatur reductionsaequivalenten Mischungen mit Fehling'scher Lösung in der dextroshaltigen mehr Kupfersalz unreducirt als in der mit Levulose, beide bei gewöhnlicher Temperatur gehalten.

III. Gruppe. Serien mit Milchzucker und mit Säure erwärmtem Milchzucker (sogen. Invertmilchzucker).

1. Parallelserien mit (a) Milchzucker und mit (b) Invertmilchzucker. Bei beiden wurde für titrimetrisches Verfahren reductions-

aequivalente Menge Fehling'scher Lösung angewendet. Versuchstemperatur 12.0°.

2. Parallelserien mit (c) Milchzucker und mit entsprechend (d) Invertmilchzucker, hier war die Menge des letzteren der Fehling'schen Lösung nicht reductionsaequivalent, sondern überschüssig. Versuchstemperatur 12.5°.

	a	b		c	d
4	1.63	1.94	7	4.27	4.57
7	2.85	3.78	21	14.24	16.23
13	7.04	8.25	79	43.79	51.79
21	12.28	13.48	123	59.24	70.06
51	29.50	31.28	195	74.00	88.00
83	43.17	46.25	291	86.41	99.89
158	59.47	64.41			
230	73.74	79.68			
291	81.34	87.43			
411	90.10	95.44			

Bei der sogen. Inversion des Milchzuckers mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht nach Fudakovsky's¹⁾ Untersuchungen eine Zuckerart, die wie Glucose sich verhalte und deshalb Lactoglucose genannt wurde, die andere gleichzeitig entstehende und stärker rechtsdrehende Zuckerart wird Galactose auch kurzweg Lactose genannt. Das Reductionsvermögen der Galactose gegen Fehling'sche Lösung beträgt $\frac{4}{5}$ von dem der Dextrose. Da nun 4.752 g Dextrose gerade einen Liter Fehling'scher Lösung reduciren, so bedarf es $\frac{4}{5} \cdot 4.752 = 5.94$ g Galactose dazu. Von einer Mischung von $\frac{1}{2}$ Galactose und $\frac{1}{2}$ Dextrose, das wäre durch Erwärmen mit Säure aus Milchzucker entstandener, sogen. Invertmilchzucker, bedarf es demnach $\frac{5.94 + 4.752}{2} = 5.34$ also die $\frac{6.74}{5.34} = 1.26$ fache Menge Fehling-Lösung von für nicht (mit Säure) invertirtem Milchzucker, eine Bestimmung ergab mir das $\frac{21.96}{18.31} = 1.22$ fache. Schon bevor mir die durch Erwärmen von Milchzucker mit Säuren entstehenden Zuckerarten und ihr Reductionswerth gegen Fehling'sche Lösung bekannt waren, folgerte ich aus der weiter oben erwähnten gleichen Reihenfolge für zunehmende Reductionsgeschwindigkeit und Zunahme der nöthigen

¹⁾ Diese Berichte XI, 1069.

Gewichtsmengen zur Reduction von Fehling'scher Lösung bei Dextrose und Levulose, dass auch mit Säure invertirter Milchzucker die ihm reductionsaequivalente Menge Fehling'scher Lösung schneller reduciren werde, als vor dem Invertiren der Milchzucker die ihm reductionsaequivalente Menge Fehling'scher Lösung reducirt, dies traf auch wirklich ein, und war nun bei der Annahme, invertirter Milchzucker bestehe aus Dextrose und Galactose, leicht erklärlich, denn wenn Galactose nicht so viel langsamer reducirt als Dextrose, dass das arithmetische Mittel beider der Milchzuckergeschwindigkeit gleich käme, so muss, da Dextrose rascher reducirt als Milchzucker, auch die Mischung aus Dextrose und Galactose, also Invertmilchzucker, rascher reduciren als Milchzucker, dies findet auch schon statt bei Anwendung sogar nur reductionsaequivalenter Mischung von invertirtem Milchzucker und Fehling'scher Lösung, und wendet man nur diejenige Menge Fehling'scher Lösung darauf an, welche dem nicht invertirten Milchzucker reductionsaequivalent ist, so ist die Geschwindigkeit noch grösser, weil das Zuckergemisch jetzt das Milchzuckerreductionsaequivalent übertrifft. Es ist nun aber folgendes dieser Erklärung zu entgegen: die Reductionsgeschwindigkeit des Invertmilchzuckers ist bedeutend geringer als die der Dextrose, ist also in dem Invertmilchzucker Dextrose enthalten, so muss die Galactose viel langsamer reduciren als Dextrose, dann sollte nach Analogie von

Reductions-geschwindigkeit der Levulose	>	Dextrose
Reductions- <i>vermögen</i>	»	»
da Reductions-geschwindigkeit der Galactose	<	Dextrose, auch sein:
Reductions- <i>vermögen</i>	»	»
		> Dextrose,

dem ist aber nicht so, für Galactose ist das Reductions*vermögen* geringer als für Dextrose, woraus die Alternative hervorgeht: entweder enthält der Invertmilchzucker keine Dextrose, sondern eine Lactoglucose, die langsamer reducirt als Dextrose neben Galactose, oder aber der Invertmilchzucker enthält Dextrose neben langsamer reducirender Galactose, und der Analogieschluss mit Levulose-Dextrose bezüglich Reductions*vermögen* und Reductionsgeschwindigkeit ist unzulässig. Eine Entscheidung darüber wird sich aus Reductionsgeschwindigkeitsbestimmungen mit Galactose allein und künstlichen Gemischen von Galactose und Dextrose in Vergleichung mit denen mit invertirtem Milchzucker ergeben.

Anlässlich von Versuchen, die Fehling'sche Lösung durch andere Körper von einfacherer Constitution als die der Zuckerarten ist, solchen, bei welchen nur ein einziger einfacher Oxydationsmodus anzunehmen ist, z. B. oxalsaures Alkali zu Carbonat, Arsenit zu Arsenat, und daher die Anwendung einer einfachen Geschwindigkeitsgleichung (2) zu erwarten steht, da Alkali hierbei nicht so betheiligt ist, wie bei

Anwendung von Zuckerarten, zu bestimmen, beobachtete ich, dass bei gewöhnlicher Temperatur auch nach langer Zeit keine Reduction stattfindet, hingegen bei höherer, nahe 100° , jedoch nur partiell; bei diesen Temperaturen reducirt sich aber die Fehling'sche Lösung schon durch sich allein, in zugeschmolzener Röhre wird sie ziemlich rasch farblos unter Ausscheidung des Kupferoxyduls.

367. F. Urech: 1. Einwirkung von Natronhydratlösung auf Invertzucker, Dextrose und Milchzucker.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Da ich vorerst der Apparate wegen nur die Unterschiede, welche diese Zuckerarten im zeitlichen Verlaufe dieser Reaktion zeigen, bestimmen konnte, untersuchte ich von den zu vergleichenden Zuckerarten möglichst viele zusammen gleichzeitig während ein und derselben Saison im selben Thermostaten. Obschon auch nur zu einer solchen Vergleichung der Unterschiede geringe Temperaturschwankungen durchaus nicht durchweg belanglos sind, da z. B. bei sehr verschieden schnell verlaufenden Reaktionen Temperaturschwankungen im Anfang der schneller verlaufenden Reaktion zu sehr unrichtigen Beurtheilungen führen könnten, so machen sie bei überhaupt langsamen Reaktionen und nur wenige Zehntelgrade gegen das Ende hin betragend eine richtige Beurtheilung nicht unmöglich.

Bei folgender Seriengruppe I, aus (1) Invertzucker, (2) Dextrose, (3) Milchzucker bestehend und bei 12.5° bestimmt, kam je 2 mal so viel Natronhydrat, als in gleichem Volum Fehling'scher Lösung enthalten ist, zur Einwirkung; bei Seriengruppe II hingegen nur dieselbe Menge bei der Versuchstemperatur 12° . Die Zeitdauer ist in Stunden in erster Colonne angegeben. Wie schon in früherer Abhandlung¹⁾ angegeben wurde, verläuft diese Reaktion nach der Geschwin-

digkeitsgleichung $\frac{du}{dt} = au$, deren Integrationsconstante $a = \frac{\log \frac{u_0}{u}}{\log \varepsilon \cdot t}$ ist; wenn nun auch die Werthe von a einer Serie nicht durchweg gut übereinstimmen, so geht doch aus der Vergleichung der zum selben

¹⁾ Diese Berichte XVII, 495.