

habe ich auf beide Verbindungen eine ammoniakalische Silberlösung einwirken lassen; doch fand selbst beim Kochen eine so langsame und geringe Silberausscheidung statt, dass die Voraussetzung eines aldehydartigen Charakters unzulässig erschien.

Zur endgültigen Ueberzeugung wurden beide Dehydrosäuren mit Chromsäuremischung oxydirt und, wie auch erwartet werden musste, aus der Dehydrocholsäure — Biliansäure und aus der Dehydrocholeinsäure — Cholansäure erhalten.

Im October 1885.

596. F. Urech: Ueber die Reihenfolge einiger Biosen¹⁾ und Glycosen betreffend Reactions- und Biotationsrückgangs-Geschwindigkeit mit Rücksicht auf die Constitutionsformeln und den Begriff der Affinitätsgrösse.

(Eingegangen am 11. August.)

I. Reihenfolge von Saccharobiose, Maltobiose und Lactobiose betreffend Inversionsgeschwindigkeit.

Eine Vergleichung bisheriger beiläufiger Angaben über Inversion von Saccharobiose und Lactobiose ergibt schon zweifellos, dass erstere viel leichter als letztere invertirbar ist; um aber zu erfahren, ob Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnten und auch mit organischen Säuren im Laufe der Zeit invertirt wird, stellte ich folgende Versuche an. Mit kalt gesättigter und auch mit noch concentrirterer Oxalsäurelösung liess sich nach 10 stündigem Erwärmen auf 100° keine Lactose gewinnen; die nach Neutralisiren mit Calciumcarbonat von Oxalat abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Eindampfen sogleich wieder weissen krystallinischen Milchzucker aus. Weiters wurden 17.2 g Milchzucker mit 4 g Oxalsäure auf 100 cbcm gelöst und unter Ersatz des verdampfenden Wassers 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die Drehung war unverändert die des Milchzuckers. Von anorganischen Säuren wurde Salzsäure zu Parallelbestimmungen mit Lactobiose und Saccharobiose verwendet. 9.34 g Milchzucker mit 11.83 g Chlorwasserstoff auf 100 cbcm gelöst, wurde während 28 Tagen bei derselben Temperatur von 10° gehalten; die Lösung zeigte bei den öftern inzwischen

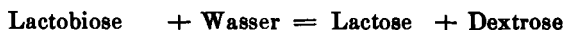
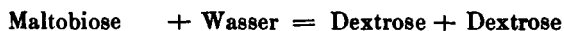
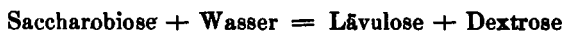
¹⁾ Diese Benennung betreffendes von Scheibler, diese Berichte XVIII, 646.

vorgenommenen Bestimmungen immer denselben Grad der Drehung, während Saccharobiose unter denselben Einflüssen innerhalb 9 Stunden vollständig invertirt war. Bei Anwendung der dreifachen Menge Chlorwasserstoff auf solche Milchzuckerlösung trat hingegen eine allmähliche Zunahme der Rotation ein, dieselbe stieg von 10.5° auf 13.5° und schliesslich 15.3° ; das Verhältniss dieser Werthe entspricht demjenigen für vollständige Inversion $\frac{81.5 + 53}{2 \cdot 46} = 1.47$. Ich habe schon in voriger

Abhandlung eine diesbetreffende vor mehreren Jahren mit 12 g Milchzucker und 32 g Säure in 100 cbcm ausgeführte Serie citirt, die Inversion war etwa in 12 Stunden bei 22.6° C. vollendet; bei Erwähnung dessen möge eine daselbst (pag. 1545 unten, diese Berichte XVII) enthaltene fehlerhafte Zahl hier noch corrigirt werden, da nämlich dort die spezifische Drehung von Milchzucker und Dextrose für $[\alpha]_D$ gilt, so muss für Lactose statt $92 = [\alpha]_J$ eingeführt werden $81.5 = [\alpha]_D$, dann ergibt sich das Verhältniss der Drehung für Invertmilchzucker zu Milchzucker $= \frac{67}{48} = 1.4$, also noch besser mit dem gefundenen Werthe stimmend als loco citato sich herausstellte. Um zu erfahren, ob auch sehr geringe Mengen Salzsäure beim Erwärmen zu invertiren vermögen, wendete ich auf eine Lösung von 17.2 g Milchzucker in 100 cbcm 1.44 g Chlorwasserstoff an, ohne Erwärmen war bei 10° in 2 dcm Röhren die Drehung bleibend 17° , nach 3 stündigem Erwärmen fast zum Sieden schon 21.5° , somit $\frac{21.5}{17} = 1.26$, vollständige Inversion würde 1.45 verlangen. Die Anwendung nur ganz geringer und verdünnter Säuremengen zur Darstellung von Lactose dürfte in mehreren Beziehungen von Vortheil sein.

Was die Inversionsgeschwindigkeit von Maltose betrifft, so habe ich wegen nicht genügend hellem vorhandenem Präparat keine optischen Bestimmungen damit anstellen können, doch lässt sich aus Beobachtungen und Angaben von Meissl (Journ. f. prakt. Chem., N. F., 25, pag. 114) mit genügender Sicherheit entnehmen, dass die Inversionsgeschwindigkeit der Maltobiose zwischen der der Saccharobiose und Lactobiose steht, er sagt nämlich »während zur vollkommenen Inversion von 1 procentiger Rohrzuckerlösung ein halbstündiges Erhitzen mit 1 procentiger Schwefelsäure mehr als genügt, wird unter denselben Verhältnissen etwa $\frac{1}{5}$ der Maltose in Traubenzucker übergeführt. Angaben, die sich auf eine Vergleichung mit Milchzucker beziehen, habe ich hingegen keine gefunden, kann aber aus der Bemerkung Meissl's, dass 5 oder 10 procentige Weinsäure durch 3 stündiges Kochen die Maltose zur Hälfte in Dextrose überführt, mit Sicherheit schliessen, dass Maltobiose leichter als Lactobiose invertirt wird, denn letztere wird nicht einmal durch gesättigte Oxalsäurelösung bei stundenlangem

Kochen invertirt, also auf keinen Fall von der mit viel geringerer Acidität begabten Weinsäure. Es ergibt sich also betreffend Inversionsgeschwindigkeit die Reihenfolge Saccharbiose > Maltobiose > Lactobiose. Da diese drei Biosen ein Glycoseradical, nämlich das der Dextrose enthalten:



also etwa mit Estern ein und derselben Säure und metameren Alkoholen, oder mit Aethern aus ein und demselben Oxyalkohol und metameren Oxyalkoholen vergleichsberechtigt sind, so kann man aus der Inversionsgeschwindigkeit bezw. aus deren Constante die Reihenfolge dieser Glycosen betreffend der bei der Umsetzung bezw. Zersetzung beteiligten Affinitätsgrössen ersehen, gemäss der sicher festgestellten gesetzmässigen Beziehung zwischen Geschwindigkeitsconstante und Affinitätsgröss; demnach ist die Reihenfolge: Lactose < Dextrose < Lävulose. Ob hierbei aus der Umsetzungsgeschwindigkeit, nach welcher sich wieder Glycosen bilden, auf eine Reciprocität, womit die Umsetzungsgeschwindigkeit, bei welcher sich Biosen bilden, stattfindet, geschlossen werden darf ohne Einführung des Begriffs von Affinitätsgrösse mit negativen Vorzeichen, ist eine neue Frage. Für umkehrbare Reactionen, z. B. Esterbildung, hält Berthelot (Annal. chim. e. phys. [3] LXVI, 110) den Rückschluss für gültig, es lässt sich zwar die Reihenfolge seiner Werthe für Esterbildung mutatis mutandis nicht in Uebereinstimmung bringen mit der Reihenfolge der Werthe für Esterzersetzung von Reicher (Liebig's Annalen, Bd. 228, p. 257); Berthelot giebt folgende Zusammenstellung der Geschwindigkeitsconstanten für Esterbildung mit Aethylalkohol:

$$\text{Essigsäure} = 1, \quad \text{Buttersäure} = 0.39,$$

$$\text{Valeriansäure} = 0.22, \quad \text{Benzoësäure} = 0.023$$

und für die Esterzersetzung bestimmte Reicher:

$$\text{Essigsäure} = 1, \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Buttersäure} = 0.8789 \\ \text{Isobuttersäure} = 0.5403 \end{array} \right.$$

$$\text{Isovaleriansäure} = 0.1916, \quad \text{Benzoësäure} = 0.259.$$

Die Reihenfolgen sind also nicht umgekehrt, wie es sein sollte nach besagter Voraussetzung von Berthelot, möglicher Weise bedingt aber bei der Esterumsetzung mit Alkalilösung die Affinitätsgrösse der Säuren zum Alkali und nicht zum Alkohol die Zersetzungsgeschwindigkeit, so dass also Esterbildung mittelst Wärme und Esterzersetzung mittelst Alkalilösung dynamisch nicht entgegengesetzte, sondern parallele Vorgänge sind. Für Biosebildung und Bioseumsetzung mit säurehaltigem Wasser ist hingegen die Annahme einer

Reciprocität der Geschwindigkeit unpraktisch, weil die Reaction nicht umkehrbar ist. Die Reihenfolge genannter Glycosen darf aber vielleicht doch betreffend Affinitätsgrösse für Biosebildung der Inversionsgeschwindigkeit der letzteren umgekehrt gesetzt werden.

Während nun die Biosen unter sich die Uebereinstimmung zeigen, dass sie nicht aus Glycosen dargestellt werden können, hingegen umgekehrt alle unter Aufnahme von Wasser in ihre Glycosen übergehen, und hierbei nur graduelle Unterschiede betreffend der nöthigen Temperatur, Zeitdauer und Stärke der anzuwendenden Säure aufweisen, zeigen sie unter sich ein fast gegensätzliches Verhalten gegenüber einem anderen Reagens, nämlich Alkalilösung, so dass Parallelserien über die Geschwindigkeit der Einwirkung derselben auf Biosen mit Einschluss von Saccharobiose bei gewöhnlicher Temperatur nicht möglich sind, da letztere erst bei höherer Temperatur und nur von concentrirten Alkalilösungen nicht allzu langsam angegriffen wird; unter solchen Verhältnissen ist aber die Einwirkung auf Maltobiose und Lactobiose ausserordentlich schnell, und es ist überhaupt fraglich, ob für alle drei Zuckerarten unter diesen Bedingungen eine nähere Analogie in der Zersetzung vorhanden ist. Hingegen stehen sich die beiden anderen Biosen betreffend Alkalieinwirkung nahe, und aus ihrem Verhalten gegen Säuren und gegen alkalische Kupferlösung ist zu schliessen, dass auf Maltobiose Alkalilösung geschwinder einwirkt als auf Lactobiose, demnach lässt sich die Reihenfolge Maltobiose > Lactobiose, > Saccharobiose aufstellen für gewöhnliche Temperatur und verdünnte Alkalilösung.

Das so auffallend abweichende Verhalten der Saccharobiose gegen Alkalilösung kann nicht wohl auf das in ihr enthaltene Lävuloseradical an sich im Gegensatz zu Lactose- und Dextroseradical in den beiden anderen Biosen zurückgeführt werden, denn Lävulose wird, wie weiter unten noch an Versuchsergebnissen gezeigt wird, noch schneller als Dextrose von Alkalilösung angegriffen. Es ist desshalb schwierig, sich Rechenschaft zu geben über dieses Verhalten der Saccharobiose, wenn man keinen Unterschied betreffend des Bindegliedes der Glycoseradicale in dieser Biose gegenüber den beiden anderen Biosen voraussetzt. Ich wäre sehr geneigt, in der Saccharobiose die Beziehungen der in ihr enthaltenen Glycoseradicale zu einander in etwas anderer Weise, als wie es für die übrigen Biosen geschieht, d. h. als nur in einer Verkettung durch ein Sauerstoffatom, also nur allein nach Aetherart bestehend, anzunehmen, und möchte noch gegenseitige Beziehungen oder Bindungen anderer Atome in den beiden Glycoseradicale der Saccharobiose voraussetzen, etwa derjenigen, die bei der Einwirkung von Alkalilösung auf die freien Glycosen am meisten in Angriff genommen, in der Saccharobiose hingegen infolge gegenseitiger Bindung vor Einwirkung des Alkalis geschützt sind.

Was die Bildung von Biosen aus Glycosen betrifft, so ist es leicht möglich, dass sich Wasserbestandtheile an einer anderen Stelle abspalten müssen als sie sich bei der Rückbildung von Glycosen aus Biose wieder anlagern, mit anderen Worten, dass die Glycoseradicale in den Biosen eine etwas andere Constitution haben (weniger betreffend der Kohlenstoffatome als vielmehr der Sauerstoff- und Wasserstoffatome) als im freien Zustande; und der Grund der bis jetzt nicht gelungenen Synthese von Biosen könnte dann, wenn er nicht nur eine Folge experimenteller Zeitversäumnisse betreffend die zersetzende Wirkung von theils Säuren theils Basen ist, zunächst darin liegen, dass die hierzu probirten Mittel nicht die Eigenschaft haben, die Abspaltung der wasserbildenden Atome an der erforderlichen Stelle zu bewirken. Es wäre die Biosebildung demnach ein Vorgang, der weniger dem Mechanismus der Aetherbildung als vielmehr demjenigen nahe steht, den man vorzugsweise als »organisch-chemische Condensation« bezeichnet, und der weiters noch in umgekehrter Abspaltung als wie Anlagerung von Wasserbestandtheilen besteht (sog. Platzwechsel). Es lassen sich dann die Biosen als Product einer anderen Abspaltungsweise von Wasserbestandtheilen als wie die Glycosen Producte der Wiederaanlagerung der Wasserbestandtheile bei der Rückbildung aus Biosen sind, bezeichnen. Dass sich Saccharbiose aus Invertzucker überhaupt unter bestimmten Einflüssen bilden und ansammeln kann, ist bekanntlich in den Früchten von Citrus-Arten nachgewiesen worden.

II. Zusammenstellung von Versuchswerthen, welche für die Geschwindigkeit der Alkalieinwirkung auf Glycosen die Reihenfolge Lävulose > Dextrose > Lactose ergeben.

Aus den Versuchsserien in einer meiner früheren Mittheilungen lässt sich betreffend Lävulose und Dextrose mit Sicherheit entnehmen, dass die Einwirkung auf letztere langsamer ist als auf Lävulose; es sind daselbst zwar noch keine Bestimmungen mit Lävulose allein ausgeführt, hingegen mit Mischungen beider (Invertzucker), und eine vergleichende Betrachtung der Serie (1) und (2) Gruppe I (diese Berichte XVII, pag. 1544) ergibt: 1) sehr deutlich wenigstens bis zur Zersetzung von $\frac{3}{4}$ der Dextrose, dass letztere langsamer zersetzt wird als eine gleiche Menge Invertzucker (nach 120 Stunden sind von letzterer schon 63.8 pCt., von Dextrose erst 45.24 pCt. verändert) und 2) dass die nach der Wilhelmy'schen Grundgleichung $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \cdot \log e}$ berechnete Geschwindigkeitsconstante a nicht constant bleibt, sondern im Verlaufe der Reaction abnimmt. Es ist diese Abnahme nun aber weiter nichts als ein algebraisches Ergebniss für den Fall, dass die

Umsetzungsbeträge zweier Reactionen, die gleichzeitig beginnen und auch nach derselben Formel verlaufen und nur im numerischen Werthe der Geschwindigkeitsconstante a differiren, experimentell als Summe und nicht gesondert bestimmt werden, denn obschon die beiden Reactionen gleichzeitig beginnen, und zwar nach gleicher Geschwindigkeitsformel, hingegen ungleich schnell verlaufen, d. h. nach ungleichem numerischem Werth der Constante, so stehen die Reactionsbeträge nach je einem der seccessiven Zeitintervalle in keinem proportionellen Verhältniss zu einander, d. h. das Zeitintervall entspricht nicht gleichen Procentsätzen beider Umsetzungen, a als gemeinschaftlicher Werth nimmt ab im Verlaufe der Reaction, die Umsetzung der schneller verlaufenden Reaction setzt sich nicht so lange messbar fort, wie die der anderen. Um das Gesagte in aller Schärfe zu zeigen, wähle ich ein Rechnungsbeispiel mit Zahlen, die ein recht auffälliges Resultat geben, und werde dann erst den schon an sich und der unvermeidlichen Versuchsfehler wegen weniger prägnanten experimentellen Fall zeigen.

Es seien die numerischen Geschwindigkeitsconstanten a_1 und a_2 zweier Reactionen, die beide für sich nach oben citirter Wilhelmy'schen Formel verlaufen, $\bar{2}.000 = \log a_1$ für A, und $\bar{3}.500 = \log a_2$ für B. Berechnet man nun mittelst derselben für eine Reihe vom Beginn der Reaction an gezählter Zeiträume die Werthe von $u =$ Procente unveränderten Ingredienses sowohl für A als für B, so stellt, wenn A und B in äquivalenten Verhältnissen angewendet wurden, die Hälfte der Summe also $\frac{u_1 + u_2}{2}$ die nach der angeschriebenen Zeitdauer je noch restirende Procentmenge Ingrediens dar; führt man nun diesen Werth $\frac{u_1 + u_2}{2} = u$ in die Geschwindigkeitsgleichung $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \cdot \log e}$, so ergibt sich, wie Colonne V, nachfolgender Zusammenstellung zeigt, a nicht als constant, sondern nimmt im Laufe der Reaction ab. Setzt man hingegen in der Gleichung $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \cdot \log e}$ anstatt $u_0 = 100$ pCt. $u_0 = 50$ pCt., das ist, als ob nur eines der Ingredientien vorhanden wäre, so wird selbstverständlich, da so lange 2 Reactionen gleichzeitig verlaufen, anfangs a auch nicht constant sein (siehe Colonne VI), sondern wird es erst später werden, wenn die schnellere Reaction so gut wie vollendet ist für die experimentelle Bestimmung; sobald also die Constanz wenigstens sehr angenähert eingetreten ist, was um so später geschieht, je weniger die beiden Reactionen in ihrer Geschwindigkeit differiren, kann man annehmen, dass sich jetzt nur noch die langsamere Reaction fortsetzt und hierfür berechnet sich für einen Versuchsfall, wo u_2 , d. i. restirendes Ingrediens direct oder indirect ge-

messen wird, die Geschwindigkeitsconstante a_{II} für die langsamere Reaction B mittelst der Gleichung $a_{II} = \frac{\log 50 - \log u_{II}}{t}$; mittelst dieser Constante lassen sich dann die Beträge von u_{II} der langsameren Reaction B für die ganze Serie berechnen, es genügt aber schon u_{II} nur für eine Zeitdauer aus dem Anfang der Serie zu berechnen, um die Differenz $u - u_{II} = u_I$ zu erhalten, womit man dann mittelst der Gleichung $a_I = \frac{\log 50 - \log u_I}{t}$ die Geschwindigkeitsconstante für die schnellere Reaction (Ingrediens A) erhält.

Setzen wir den umgekehrten Fall, es sei das Mischungsverhältniss beider Ingredientien nicht bekannt, sondern nur die Summe und die Geschwindigkeitsconstante a_{II} der langsameren Reaction, so wie u_{II} , dann lässt sich mittelst der Gleichung $a_{II} = \frac{\log x - \log u_{II}}{t}$ der Antheil des Ingrediens B = x berechnen und $A = 100 - x$, es ergibt sich $x = \text{numerus} (a_{II} t + \log u_{II})$.

Für den Fall, dass beide Constanten bekannt sind, hingegen nicht u_{II} und u_I , sondern nur die Summe der Ausscheidung $u_{II} + u_I = u$ und auch das Mischungsverhältniss unbekannt ist, lassen sich mittelst der 3 Gleichungen $a_{II} = \frac{\log x - \log u_{II}}{t}$ und $a_I = \frac{\log (100 - x) - \log u_I}{t}$ sowie $u_{II} + u_I = u$ die Unbekannten x , u_{II} und u_I berechnen, man erhält mittelst der nöthigen algebraischen Substitutionen

$$u_I = \frac{\text{Num}(a_{II} t)}{\text{Num}(a_I t) \cdot u - 100} + u$$

$$u_{II} = u - u_I = \frac{\text{Num}(a_{II} t)}{\text{Num}(a_I t) \cdot u - 100}$$

$$x = \text{Num} \left[a_{II} t + \frac{\text{Num}(a_{II} t)}{\text{Num}(a_I t) \cdot u - 100} \right].$$

Diese Gleichungen können zu Berechnungen verwendet werden in den Fällen, wo die beiden gleichzeitig beginnenden Reactionen sich gegenseitig nicht beeinflussen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Zeit	A. $u_0 = 100$ u_i berechnet mittelst $\log a_i = \bar{2}.000$	B. $u_0 = 100$ u_{ii} berechnet mittelst $\log a_{ii} = \bar{3}.500$	$\frac{A + B}{2}$ $u = \frac{u_i + u_{ii}}{2}$	$\log a$ berechnet aus $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \cdot \log e}$	$\log a_x$ berechnet aus $a_x = \frac{\log 50 - \log u}{t \log e}$
0.005	99.9945	99.9980	99.99625	$\bar{3}.83934$	—
0.5	99.504	99.845	99.674	$\bar{3}.81919$	—
6	94.18	98.12	96.15	$\bar{3}.81579$	—
21	81.06	93.58	87.32	$\bar{3}.81008$	—
33	71.90	90.09	80.99	$\bar{3}.80546$	—
71	49.16	79.89	64.52	$\bar{3}.79040$	—
151	22.09	62.03	42.06	$\bar{3}.75854$	$\bar{3}.05888$
311	4.45	37.41	20.93	$\bar{3}.70146$	$\bar{3}.36409$
601	0.24	14.95	7.59	$\bar{3}.63218$	$\bar{3}.49647$
1000	0.004539	4.233	2.1188	$\bar{3}.58598$	$\bar{3}.49983$
1500	7849×10^{-8}	0.8709	0.4355	$\bar{3}.55923$	$\bar{3}.50000$
2000	2061×10^{-10}	0.1791	0.0895	$\bar{3}.54520$	$\bar{3}.50000$

Die Versuchsserie, für welche ich die angenäherte Uebereinstimmung ihres Verlaufes bzw. Abnahme des Geschwindigkeitscoefficienten mit der in obigem calculatorischen Beispiel gesetzmässig dargestellten Abnahme dieser Grösse zeigen will, ist die erste Serie in Gruppe I diese Berichte XVII, p. 1544 mit Invertzucker. Es wurde aus derselben für eine der späteren Zeitdauer, wo also die schnellere Reaction der Laevulose als beendet angenommen werden durfte, der noch vorhandene Werth von u zur Berechnung von a , auf $u_0 = \frac{100}{2}$ verwendet, letzteres weil anfängliche Laevulose + Dextrose des Invertzuckers = 100 gesetzt worden war. Mittelst der damit erhaltenen Constante a_x für Dextrose, die sich zu $\bar{3}.54$ ergab, wurde u_x für die ganze Serie berechnet, die Werthe stehen in Spalte (5) folgd. Zusammenstellung. Die Differenz zwischen diesen Dextrowerthen und den in die Zusammenstellung mit aufgenommenen Werten für Invertzuckerserie Spalte (2) ist gleich der restirenden Laevulose u , Spalte (8); diese Werte dienten weiters dazu, um die Constante a_i für Laevulose zu erhalten, da sich bei diesen Berechnungen die Versuchsfehler vermannichfaltigen, so fällt das aus den u_i berechnete a_i etwas inconstant aus, jedoch nicht stetig. In den Versuchsserien Gruppe I, diese Berichte XVII, p. 1544, ist eine mit der eben besprochenen Invertzucker-

serie ausgeführte Parallelsrie mit Dextrose ¹⁾ enthalten, es wurden deshalb ihre Werthe auf Uebereinstimmung mit den eben aus der Invertzuckerserie berechneten Dextrosewerthen in Betracht gezogen, eine ziemliche Uebereinstimmung ergab sich aber erst nach einer vorgenommenen Correction der ersten, zu welcher mich aber spätere Versuche mit Dextrose berechtigen. Die so corrigirten Werthe stehen in Spalte (6) und sind mit Spalte (5) zu vergleichen.

(Siehe die Tabelle Seite 3056.)

Um zu erfahren, welche Stellung die Lactose zu Dextrose und Laevulose einnimmt betreffend Reactionsgeschwindigkeit gegen verdünnte Alkalihydratlösung, habe ich mit diesen 3 Glycosen Parallelbestimmungen angestellt. Das Ergebniss war, was Dextrose und Laevulose betrifft, übereinstimmend mit obigen Schlussfolgerungen aus dem Verhalten des Invertzuckers, und betreffend Lactose ergab sich, dass die Einwirkung langsamer ist, als bei Dextrose, also die Reihenfolge Laevulose > Dextrose > Lactose gilt. Folgende Zusammenstellung enthält dies betreffende Versuchswerthe, dieselben bezeichnen die nach beigeschriebener Zeitdauer nötige Anzahl Cubikcentimeter Zuckerlösung zur Reduction einer Maasseinheit Fehling'scher Lösung; um den hier in Betracht kommenden Unterschied leicht ersichtlich zu machen, stehen neben an die Quotienten oder Verhältnisszahlen, nach welchen die Zuckermenge im Laufe der Reaction zersetzt wird, diese Zahlen nehmen bei Laevulose stärker zu als bei Lactose und Dextrose, unter letzteren zwei differirt die Verhältnisszahl der Zunahme anfangs unbedeutend, worauf sie bei Dextrose grösser als bei Lactose wird.

Stunden	Lactose		Dextrose		Laevulose	
0	18.78		17.5		18.93	
10	20.0	1.06	18.0	1.02	25.00	1.32
31	23.0	1.22	21.5	1.20	38.00	2.01
58	33.1	1.75	32.5	1.85	62.6	3.31
83	44.5	2.30	50.0	2.85	92.0	4.86
105	62.7	3.33	73.33	4.19	128.6	6.79

¹⁾ Eine Revision der Versuchsrechnungen ergab mir, dass für 72 Stunden $\log a = \bar{3}.661$ statt $\bar{3}.563$, für 601 Stunden $\log a = \bar{3}.630$ statt $\bar{3}.730$ und für 744 Stunden $\log a = 3.673$ statt 3.763 stehen muss.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Zeit	A + B = Invertzucker Versuchsgruppe I. $u_0 = 100$ u	$\log a$	$a_x = \frac{100}{t} \log \frac{100 - \log u}{\log e}$	$B_x = \text{Dextrose}$ berechnet mittelst $\log x = \frac{3.54}{u_x}$	B = Dextrose Versuchsgruppe I corrigiert $u_0 = 100$ u_x	$\log a_x$	$A = \text{Laavulose}$ aus Invertzucker berechnet $u_0 = 100$ $u_x = 2.11 - u_x$	$\log a_x$
1	95.46	2.667		100	100		95.46	
23	76.36	2.050		92.34	91.20	3.602	60.38	2.341
72	55.26	3.915	3.485	77.92	77.70	3.544	22.60	2.165
120	36.20	3.927	3.430	65.96	60.76	3.618	6.44	2.359
216	23.33	3.828	3.547	46.80	42.32	3.599	0	2.258
336	15.75	3.740	3.536	31.50	30.64	3.546	—	—
475	9.60	3.694	3.541	19.20	17.50	3.565	—	—
601	7.00	3.646	3.514	14.00	13.66	3.510	—	—
744	—	—	—	—	9.00	3.509	—	—

Bis jetzt sind von den Producten, die durch Einwirkung basischer Lösungen auf Glycosen entstehen, hauptsächlich nur die durch Kalkhydrat erhaltenen nämlich die Saccharine genauer bekannt; dass durch verdünnte Alkalilösungen bei gewöhnlicher Temperatur bei den genannten Glycosen ebenfalls sich sehr nahestehende Körper entstehen, ist kaum zu bezweifeln, darauf weist hin, dass die ganze Reaction nach ein und derselben Geschwindigkeitsformel zeitlich verläuft, und nur geringe Unterschiede im Werthe des Parameters vorhanden sind. Die Einwirkungsgeschwindigkeitsconstanten können daher als Maassstab für die Grösse der Affinitäten die bei der Entstehung dieser Körper in Wirksamkeit treten, verwertet werden. Der Begriff von Affinitätsgrösse ist in seiner Anwendung nicht zu beschränken auf die Wirkung, die eine Reihe zusammengehörender Körper z. B. Säuren auf einen bestimmten anderen Körper ausübt, sondern muss auf die Beziehung der Radicale oder näheren Bestandtheile ja sogar der einzelnen Atome zueinander in einem Molecul ausgedehnt werden, z. B. so, dass man für eine homologe Reihe von zu einer natürlichen Gruppe zusammengehörenden Körpern diejenige Affinitätsgrösse einer vergleichenden Bestimmung unterwirft, mit welcher die Bestandtheile eines Kohlensäure- oder Wasser-Moleculs festgehalten werden, zu welcher Bestimmung die Geschwindigkeitsconstanten, mit welcher diese Molecule bei einer festgestellten Temperatur spontan oder mittelst Hülfsreagentien austreten, benutzt werden können. Dass einstens diese Grössen zur Rectificirung der Constitutionsformeln der Zuckerarten Verwendung finden dürften, ist aus den, andere Körpergruppen betreffenden Untersuchungsergebnissen Ostwald's und Lellmann's (diese Berichte XVII, 2722) zu schliessen.

III. Ergebnisse aus den Bestimmungen der Reductions- geschwindigkeit von alkalischer Kupferlösung durch:

1. Glucosen.

Meine früheren hierhergehörigen Bestimmungen betreffen Lävulose und Dextrose und Gemische davon (Invertzucker). Aus Versuchswerten (diese Berichte XVIII, 1540) Serie (c) und (d) ist leicht ersichtlich, dass die Einwirkung von Invertzucker viel schneller verläuft, als die auf Dextrose, und diese Verschiedenheit tritt auch noch deutlich hervor in den zusammenstimmenden Serien von künstlich gemischtem Invertzucker (b) und natürlichem (a) gegenüber Dextrose (c), besonders in der ersten Hälfte der Reactionsdauer, ebenso auch bei der vorhergehenden Zusammenstellung l. c. pag. 1539, Serie (a) und (b). (Beiläufig sei hier noch ein daselbst stehender Fehler corrigirt, l. c. p. 1539, Zeile 24 von oben muss heissen: »unter e steht das arith-

metische Mittel von (a) und (c), anstatt von (a) und (e)ε). Mit Lactose habe ich damals keine Bestimmungen durchgeführt, hingegen mit Mischungen gleicher Theile Lactose und Dextrose (Invertmilchzucker), l. c. pag. 1541. Weil ich dort noch nicht eine Vergleichung von Lactose und Dextrose beabsichtigte, so sind die betreffenden Serien nicht in ein und derselben Versuchsgruppe enthalten und gleichzeitig durchgeführt worden; da jedoch die für Gruppe I und II innegehaltene Temperatur dieselbe ist, so ist die Vergleichung von (c) Gruppe II, l. c. pag. 1540, und (b) Gruppe III zulässig und es zeigt sich, dass, wenn ein Theil der Dextrose durch Lactose ersetzt ist, die Reaction länger dauert (nach 51 Stunden waren durch Dextrose 50 pCt. Cuprid reducirt, durch die Mischung von Dextrose und Lactose nur 31 pCt.). Seither unternommene Bestimmungen betreffen zwar nicht durchaus dextrosetfreie Lactose, dennoch lässt sich aus den Versuchsergebnissen ganz unzweifelhaft entnehmen, dass Lactose langsamer reducirt als Dextrose, und da das betreffende Verhalten von Dextrose zu Lävulose schon festgestellt ist, ergibt sich die Reihenfolge für die Einwirkungsgeschwindigkeit auf alkalische Kupferlösung Lävulose > Dextrose > Lactose. In folgender Zusammenstellung von Parallelserien sind ausser reiner Dextrose Mischungen von Dextrose und Lactose in den beigebeschriebenen Verhältnissen angewendet worden, die Versuchstemperatur war 12.5°.

Stunden	$\frac{6}{6}$ Dextrose	$\frac{4}{6}$ Dextrose $\frac{2}{6}$ Lactose	$\frac{3}{6}$ Dextrose $\frac{3}{6}$ Lactose	$\frac{2}{6}$ Dextrose $\frac{4}{6}$ Lactose	I. Milchzucker	II. Maltose
	7	4.81	4.19	3.74	3.00	3.62
16	12.73	10.83	9.62	7.71	9.57	16.82
34	27.79	23.03	20.59	13.55	20.79	33.58
83	53.44	45.34	42.01	32.14	41.08	58.59
153	74.40	65.65	63.37	52.06	60.29	74.88
253	87.81	82.09	80.91	69.84	75.46	84.85
328	93.12	89.06	88.74	78.44	82.69	88.06
400	96.19	93.43	93.58	84.92	87.44	90.37
534	98.20	96.61	96.92	90.14	91.39	92.31

2. Biosen.

Von diesen konnte ich bei gewöhnlicher Temperatur nur Maltobiose und Lactobiose vergleichen. Schon Soxhlet bemerkt, dass Fehling'sche Kupferlösung die Maltobiose schneller zersetzt als den Milchzucker, in Uebereinstimmung damit sind die Versuchswerthe in

Serie I und II vorstehender Zusammenstellung. Demnach ist die Reihenfolge für Zersetzungsgeschwindigkeit der beiden Biosen: Maltobiose > Lactobiose >. Saccharobiose wird erst bei höherer Temperatur allmählich zersetzt, wo die Zersetzung der beiden anderen s. Z. schon momentan ist.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ glaubte ich zwischen Reductionsvermögen der Glycosen gegen Fehling'sche Lösung und der Reductions geschwindigkeit einen Parallelismus nachweisen zu können, sei es, dass die Ungleichheit im Reductionsvermögen allein und direct mit der Natur der Glycosen selbst zusammenhänge, sei es, dass nur ein indirecter Zusammenhang bestehe, den ich weiter oben hervorgehoben habe, nämlich der geringere oder grössere Betrag von durch Alkali reductionsunfähig gemachter Glycose entweder als Folge einer speciellen Wirkung oder nur als Folge des Zeitgewinns, was eben auch wieder im Connex mit der Affinität der Glycosen zum Sauerstoff des Kupferoxydes stände. Nachdem ich nun aber seither bei Herbeiziehung der Lactose in die Untersuchungsreihe auf Widersprüche gestossen bin, indem für Reductionsvermögen die Reihenfolge Dextrose > Lactose > Lävulose und für Reductions geschwindigkeit Lactose < Dextrose < Lävulose sich ergab, also Lactose nicht beide Male in den Vergleichsreihen die Mitte innehält, so muss ich von dieser Inbeziehung bringung, nämlich des Reductionsvermögens mit der Reductions geschwindigkeit, vorläufig abstehn, oder wenigstens von der Möglichkeit des Nachweises einer gesetzmässigen Beziehung für diese etwas complicirten Reactionen, indem in Folge von Complicationen der gesetzmässige Zusammenhang aus den Versuchsergebnissen nicht reip hervortritt, da letztere möglicherweise nicht unter den richtigen Vergleichsbedingungen, z. B. der Temperatur oder des Mischungsverhältnisses, gewonnen wurden. Noch vermehrt sind diese Complicationen bei den Biosen aus denselben Gründen, die anlässlich der weiter oben besprochenen Einwirkungen von Säuren und Basen angeführt wurden.

IV Ergebnisse von Bestimmungen über Birotationsrückgangsgeschwindigkeit von Lactose und Dextrose.

Zu den schon vor längerer Zeit ausgeführten Bestimmungen mit Dextrose und Milchzucker nahm ich neulich noch Lactose hinzu und Gemische beider (Invertmilchzucker). In Serie (1) nachstehender Zusammenstellung sind die mit einer aus Alkohol umkrystallisirten Lactose erhaltenen Werthe für $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \log e}$ bei der Temperatur von 13° enthalten.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1542.

Serie (2 α) enthält die Werthe a für die Temperatur 13° von einer nur durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Lactose. Serie (2 β) ist die gleichzeitig mit (2 α) durchgeführte Parallelsérie mit Dextrose. Ebenso sind (3 α) und (3 β) Parallelserien mit Lactose und Dextrose bei der Temperatur von 14°. Der Zuckergehalt betrug circa 13 pCt.

(1)		(2 α)		(2 β)		(3 α)		(3 β)	
Zeit	log a	Zeit	log a	Zeit	log a	Zeit	log a	Zeit	log a
Min.		Min.		Min.		Min.		Min.	
5	$\bar{3}.971$	3	$\bar{3}.924$	6	$\bar{3}.983$	3	$\bar{2}.121$	7	$\bar{2}.175$
14	$\bar{2}.184$	7	$\bar{3}.856$	17	$\bar{2}.051$	11	$\bar{2}.016$	15	$\bar{3}.957$
28	$\bar{2}.049$	13	$\bar{2}.085$	53	$\bar{2}.008$	32	$\bar{2}.028$	38	$\bar{3}.949$
63	$\bar{2}.075$	39	$\bar{3}.948$	99	$\bar{2}.017$	54	$\bar{2}.020$	83	$\bar{3}.896$
118	$\bar{2}.046$	66	$\bar{3}.998$	197	$\bar{2}.004$	103	$\bar{3}.948$	171	$\bar{3}.865$
194	$\bar{3}.979$	118	$\bar{3}.968$	240	$\bar{2}.041$	186	$\bar{3}.905$	250	$\bar{3}.865$
263	$\bar{2}.065$	190	$\bar{3}.960$	352	$\bar{2}.052$	258	$\bar{3}.889$	316	$\bar{3}.876$
482	$\bar{3}.964$	202	$\bar{2}.059$	—	—	333	$\bar{3}.857$	409	$\bar{3}.890$
—	—	386	$\bar{3}.913$	—	—	418	$\bar{3}.837$	532	$\bar{3}.913$
—	—	—	—	—	—	548	$\bar{3}.746$	—	—
—	—	—	—	—	—	658	$\bar{3}.685$	—	—

Wie ersichtlich, sind in den 2 Paar Parallelserien die Werthe für Constante a bei Lactose nicht so nahe unter sich zusammenstimmend wie bei Dextrose, sondern nehmen im Verlaufe der Reaction stetig ein wenig ab, eine Erscheinung, wie sie sich für die Einwirkung von Alkalien auf Gemische von Dextrose und Lävulose oder auch Dextrose und Lactose ergab. Für beide Vorgänge ist der Grund der Gleichheit, nämlich, wie bereits oben angegeben, der ungleiche numerische Werth der Geschwindigkeitsconstanten zweier nach gleicher Geschwindigkeitsgleichung verlaufenden Reactionen. Der Biorotationsrückgang der Dextrose ist ein wenig schneller als der der Lactose. Die Abnahme der Geschwindigkeitsconstante der anfänglich für rein gehaltenen Lactose liess mich daher auf eine von der Darstellung herrührende Verunreinigung durch Dextrose schliessen, worauf überdies auch noch der Endrotationswerth im Vergleich zu dem titrimetrischen hinwies.

Ob die krystallisirte Lävulose schon auf Biorotation untersucht worden ist, darüber fand ich keine Angaben, an der zähflüssigen Form nahm ich keine übernormale Rotation wahr, obschon durch rasches Zusammenreiben mit Sand und Schnellfiltriren die Herstellung einer klaren Lösung in ebenso kurzer Zeit gelang, wie mit der fein pulverisirten Dextrose und Lactose.