

Diese Zahlen berechtigen zu dem Schluss, dass die Verbindung ein fester Kohlenwasserstoff ist. Flüssige Kohlenwasserstoffe treten im Pflanzengebiete häufig auf, das Vorkommen dieser Klasse von Verbindungen in fester oder krystallinischer Form scheint noch nicht beobachtet zu sein.

Durch fortgesetzte Reinigung eines Theils des oben erwähnten Gemisches gelangten wir zu einem Producte, welches die folgenden Zahlen ergab:

- I. 0.1058 g lieferten 0.3413 g Kohlensäure und 0.1133 g Wasser.
 II. 0.1113 g lieferten 0.3588 g Kohlensäure und 0.1193 g Wasser.

	Gefunden	
	I.	II.
C	87.91	87.89 pCt.
H	11.89	11.90 »
	99.80	99.79 pCt.

Fünfzehn Kilo von Phlox Carolina wurden mit Petroleumäther erschöpft, die gelöste Verbindung aus dem Extract wieder isolirt und wiederholt umkrystallisirt. Sie gab bei der Elementaranalyse die folgenden Werthe:

- I. 0.1117 g gaben 0.3600 g Kohlensäure und 0.1208 g Wasser.
 II. 0.1314 g gaben 0.4228 g Kohlensäure und 0.1421 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $(C_{11}H_{18})_x$
	I.	II.	
C	87.90	87.76	88.00 pCt.
H	12.02	12.02	12.00 »
	99.92	99.78	100.00 pCt.

480. Richard Pribram: Ueber die durch inactive Substanzen bewirkte Rotationsänderung des Traubenzuckers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Czernowitz.]

(Eingegangen am 9. August.)

In einer in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie kürzlich veröffentlichten Abhandlung¹⁾ habe ich den Einfluss besprochen, welchen die Gegenwart inactiver Substanzen bei der polaristrobometrischen Bestimmung des Traubenzuckers ausübt. Die verschiedenen

¹⁾ Sitzungsbericht der kgl. Akademie der Wissensch. Mathem.-naturw. Classe Bd. XC VII, II. Abth., 6. April 1888.

in dieser Richtung angestellten Versuche haben zu einer einfachen Erklärung der Ursache der durch inactive Substanzen veranlassten Rotationsänderung des Traubenzuckers geführt, worüber in Folgendem kurz berichtet werden soll.

Zur Untersuchung diente ein mit Lippich'schem Polarisator versehener Halbschattenapparat, dessen Theilkreis 0.01° und dessen Nonius 0.0001° ablesen liess. Zu allen Versuchen wurde ein und dieselbe Flüssigkeitsröhre verwendet, welche, wie eine Controlmessung ergab, genau 2 dm Länge hatte. Die Temperatur konnte durch Anwendung eines Wasserbadmantels leicht constant bei 20° C. erhalten werden. Als Lichtquelle benutzte ich eine Landolt'sche Natriumlampe. Jeder Beobachtung im gefüllten Rohre wurde die zugehörige Nullpunktsbestimmung angefügt, die Ablesung stets in zwei entgegengesetzten Quadranten vorgenommen und Druck auf die Verschlussplatten des Flüssigkeitsrohres selbstverständlich sorgfältig vermieden. Die Darstellung des Traubenzuckers erfolgte theils nach dem Soxhlet'schen Verfahren, theils wurde ein von Clark in Darmstadt bezogener sogenannter chemisch-reiner Traubenzucker benutzt, welchen ich noch durch wiederholtes Umkrystallisiren und scharfes Pressen reinigte.

Die Anfertigung der Lösungen geschah in folgender Weise: Es wurde zuuächst durch Auswägen eine concentrirtere Lösung von Traubenzucker in Wasser hergestellt; dieselbe war farblos. Sie wurde zur Bestimmung der specifischen Drehung des Zuckers verwendet. Da der Traubenzucker bekanntlich Birotation zeigt, so musste die Lösung längere Zeit stehen gelassen und zwischendurch wiederholt untersucht werden. Erst nach circa 30 Stunden blieben die Ablesungen constant und die aus denselben berechnete specifische Drehung erwies sich übereinstimmend mit den Angaben von Tollens. Hiernach konnte der Traubenzucker als rein angesehen werden. Von dieser concentrirten Lösung wurde in einem sorgfältig calibrirten Gefässe immer dieselbe Menge mit verschiedenen Mengen Aceton (später auch mit anderen inactiven Substanzen) versetzt und dann immer zu dem gleichen Volum mit Wasser aufgefüllt. Es waren also immer dieselben Zuckerquantitäten, dagegen wechselnde relative Mengen von Wasser und der anderen in Anwendung gebrachten inactiven Substanz vorhanden. Zum Vergleiche diente eine ausschliesslich mit Wasser auf dasselbe Volum gebrachte Zuckerlösung. Jedesmal wurde die Vorsicht gebraucht, die Lösungen, selbsverständlich unter Vermeidung jeder Verdunstung, so lange stehen zu lassen, bis die Drehung constant geworden war. Diese wurde durch wiederholte Untersuchung controllirt. Nur die zuletzt erhaltenen Ablenkungswinkel dienten zum Vergleiche.

In folgender Tabelle theile ich die Resultate einer Versuchsreihe mit, bei welcher die einzelnen Lösungen in 100 ccm 15.68 g wasserfreier Glycose enthielten. Die angeführten Werthe für α_D sind die

Mittel aus je 20 Beobachtungen. Die grösste Differenz der einzelnen Ablösungen betrug $\mp 0.02^0$. In der Regel waren jedoch die Differenzen noch geringer. Die Differenz d bezeichnet den Unterschied in der Drehung zwischen der reinen und der verschiedene Atommengen enthaltenden Zuckerlösung:

Procentgehalt an Aceton	α_D^{20} für $l = 2$ dm	d	$\alpha_D^{20} = \frac{100 \alpha}{l c}$ wobei $c = 15.68$ g
0	16.587	—	52.89
4	16.711	+ 0.124	53.29
8	16.810	+ 0.223	53.63
12	16.915	+ 0.323	53.94
16	17.007	+ 0.420	54.23
20	17.100	+ 0.513	54.43
24	17.187	+ 0.600	54.81
40	17.622	+ 1.035	56.19
50	17.884	+ 1.297	57.03

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, nimmt die Drehung mit steigendem Gehalt an Aceton zu. Bezeichnet α_D den direct abgelesenen Drehungswinkel der Flüssigkeit und x den Procentgehalt derselben an Aceton, so lässt sich die Beziehung durch folgende Formel ausdrücken:

$$\alpha_D = 16.587 + 0.026 x.$$

Berechnet man mit Hülfe dieser Formel die Werthe für α_D so ergeben sich für die beobachteten und die berechneten Drehungswinkel folgende Differenzen:

Procent an Aceton	α_D beobachtet	α_D berechnet	Differenz
0	16.587	16.587	0.000
4	16.711	16.691	+ 0.020
8	16.810	16.795	+ 0.015
12	16.915	16.899	+ 0.016
16	17.007	17.003	+ 0.004
20	17.109	17.107	— 0.007
24	17.187	17.211	— 0.024
40	17.622	17.627	— 0.005
50	17.884	17.887	— 0.003

Die Uebereinstimmung ist völlig zufriedenstellend. die Formel giebt, wenn aus dem beobachteten Winkel auf die Procente geschlossen wird, die Procente mit ausreichender Genauigkeit, da der Fehler nicht ein Procent betragen kann.

Es liegt nahe die Frage aufzuwerfen, wie man sich diesen Einfluss des Acetons, der sich in einer Erhöhung der Rotation des Zuckers ausprägt, vorzustellen habe. An eine Verbindung der Glycose mit Aceton ist hier nicht zu denken, da Schiff, der kürzlich ¹⁾ solche Verbindungen dargestellt hat, zugleich den Nachweis lieferte, dass sie sehr hygroskopisch sind und mit Wasser sofort zerfallen.

Berücksichtigt man aber die Eigenthümlichkeit des Traubenzuckers, in wässriger Lösung Birotation zu zeigen, so scheint sich die Beantwortung der angeregten Frage ziemlich einfach zu gestalten. Die in wässrigen Zuckerlösungen allmählich bis zu einer gewissen Grenze fortschreitende Verminderung der Rotation wird bekanntlich darauf zurückgeführt, dass nach dem Lösen der Traubenzuckerkrystalle anfänglich noch Molekülgruppen von activem Bau (Krystallmoleküle) in der Flüssigkeit sich befinden und so zu der Wirkung der Einzelmoleküle noch die Krystalldrehung hinzukommt. Die Krystallmoleküle zerfallen allmählich und es bleibt schliesslich die constante moleculare Rotation übrig. Acetonhaltige Lösungen zeigen nun das entgegengesetzte Verhalten, nämlich eine langsame bis zu einem Maximum fortschreitende Vermehrung, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Anfangs- beobachtung	Nach 24 Stunden	Nach 48 Stunden
	α_D^{20}	α_D^{20}	α_D^{20}
Zuckerlösung mit 50 pCt. Aceton	16.587	17.245	17.884
» » 40 » »	17.010	17.575	17.587

Man kann nun annehmen, dass durch Zufügung von Aceton zu einer wässrigen Zuckerlösung ein Zusammentreten der Einzelmoleküle des Zuckers zu grösseren Gruppen erfolgt und zwar um so mehr, je mehr Aceton in der Lösung vorhanden ist. Die Bildung solcher grösserer Molekülgruppen erfolgt allmählich; bei 50 pCt. haltenden Lösung ist die Grenze erst nach 48 Stunden erreicht. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht die durch Versuche ermittelte Thatsache, dass wenn der Gehalt der Lösung an Aceton 50 pCt. übersteigt, eine Trübung der Flüssigkeit eintritt, die anfänglich beim Schütteln wieder verschwindet, bei weiterer Zugabe von Aceton sich jedoch erhält und zunimmt. In reinem Aceton ist der Traubenzucker nicht löslich. Während Aceton die Rotation des Traubenzuckers er-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 244, 24.

höht, bewirken Harnstoff, Ammoniumcarbonat und andere ähnliche Stoffe eine Verminderung der Drehung. Man kann in diesen Fällen annehmen, dass solche Substanzen die Löslichkeit des Traubenzuckers erhöhen und den Zerfall von Molekülgruppen in Einzelmoleküle in noch höherem Grade herbeiführen, als dies durch Wasser geschieht.

Worm-Müller¹⁾, welcher eine grosse Reihe vergleichender Bestimmungen des Traubenzuckers im Harn durch Titirung und Polarisation durchgeführt hat, fand bei letzterem Verfahren durchschnittlich 0.35 pCt. weniger Zucker als bei der Titirung. Er hält die Titirung für die richtigere Bestimmungsmethode und glaubt, dass die im Harn der Diabetiker vorkommenden linksdrehenden Stoffe die Differenzen, welche in einigen Fällen auf 0.7 bis 2.4 pCt. gesteigert wurden, bedingen. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist es nicht nothwendig in allen Fällen an das Vorhandensein linksdrehender Substanzen zu denken, da auch inactive Bestandtheile des Harnes die Zuckerbestimmung sowohl im Sinne einer Erhöhung wie in dem einer Verminderung des gefundenen Zuckergehaltes gegenüber dem wirklichen, zu beeinflussen vermögen. Unter Umständen könnte auch ein geringer Zuckergehalt in Folge der Einwirkung der inactiven Stoffe bei der optischen Bestimmung ganz übersehen werden.

481. Robert Moscheles und Hans Cornelius: Ueber die Natur der Tetrinsäure und ihrer Homologen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Eine Notiz in der kürzlich erschienenen Abhandlung von Michael »Zur Constitution des Natriumacetessigäthers«²⁾ veranlasst uns, die nachstehenden, schon vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen zu veröffentlichen, obwohl dieselben noch nicht zum völligen Abschluss gelangt sind. Das Ziel derselben war die Aufklärung der Constitution der Tetrinsäure und ihrer Homologen.

¹⁾ Pflüger, Arch. f. Physiologie 35, 76—108.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 503, Anmerkung.