

331. A. Wohl: Zur Kenntniss der Kohlenhydrate. I.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juni vom Verfasser.)

Die Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Kohlenhydrate ist von chemischen wie technischen Gesichtspunkten aus vielfach Gegenstand der Forschung gewesen und eine umfangreiche Literatur liegt hierüber vor. Seitdem Kirchhoff 1811 die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beobachtet und Biot bei seinen Versuchen über die Polarisationserscheinungen die Inversion des Rohrzuckers entdeckt, ist durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt, dass alle Di- und Polysaccharide durch die Einwirkung verdünnter Säuren langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen, in die einfachen Glykosen (Monosen) übergeführt werden und dass aus diesen Glykosen beim längeren Erhitzen mit stärkeren Säuren Huminsubstanzen und daneben Spaltungsproducte saurer Natur entstehen, unter denen Tollens Lävulinsäure nachgewiesen hat. Den Verlauf dieser, als Zerstörung bezeichneten Umwandlung haben Conrad und Gutzeit¹⁾ näher studirt; Meissl²⁾ und Salomon³⁾ haben dieselbe beim Kochen von Glucose mit verdünnten Säuren, Soxhlet⁴⁾ und Gubbe⁵⁾ beim Invertzucker beobachtet, und Letztere geben auch an, dass die Zerstörung einzutreten beginne, schon bevor die Färbung der Lösung dies anzeigt. Grimaux⁶⁾ und Lefevre haben dann vor einigen Jahren gefunden, dass wenn man reine Glykose mit dem achtfachen Gewicht etwa 5procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade in vacuo eindampft, ein Theil der Dextrose in eine durch Alkohol fällbare Substanz verwandelt worden ist, die die Eigenschaften der bei der Umwandlung der Stärke entstehenden Dextrine besitzt; ebenso verhielt sich die Galaktose, weitere Schlüsse haben dieselben aus dieser Beobachtung nicht gezogen.

Die Gesetze des zeitlichen Verlaufs der Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Zuckerarten sind nur beim Rohrzucker studirt. Wilhelmy⁷⁾ hat 1850 nachgewiesen, dass bei dieser katalytischen Reaction, so lange Säuremenge, Temperatur und Concentration der Lösung constant bleiben, der Fortgang der Inversion in jedem Zeitpunkt der noch unverändert vorhandenen Rohrzuckermenge pro-

1) Diese Berichte XI, 2569.

2) Journ. für prakt. Chem. 25, 127.

3) Journ. für prakt. Chem. 28, 192.

4) Journ. für prakt. Chem. 21, 295.

5) Diese Berichte XVIII, 2211.

6) Compt. rend. 103, 146.

7) Pogg. Ann. 81, 413 und 499.

portional ist; es gilt also, wenn man die ursprünglich vorhandene Rohrzucker­menge mit b , die zur Zeit t bereits umgewandelte (invertirte) Menge mit x und die Constante, die den Einfluss der Versuchsbedingungen enthält, mit c bezeichnet, die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = c(b-x),$$

die durch Integration das einfache Gesetz des zeitlichen Inversions­verlaufes

$$\lg \frac{b}{b-x} = c \cdot t$$

ergiebt.

Die Abhängigkeit der Constanten c von der Natur der Säuren haben Löwenthal und Lenssen¹⁾, dann Behr²⁾ und in umfassender Weise Ostwald³⁾ untersucht, der den Zusammenhang der invertirenden Kraft der Säuren (ihrer Inversionsconstanten) mit den Affinitäts­größen nachgewiesen hat. Ueber den Einfluss der Concentration der Säuren giebt Wilhelmy⁴⁾ an, dass die Inversionskraft mit der Concentration etwas schneller zunimmt, als der absoluten Vermehrung der Säuremenge entspricht, in Bezug auf den Einfluss der Concentration der Zuckerlösung fand Fleury⁵⁾, dass die Zuckermenge innerhalb der von ihm geprüften Grenzen die Inversionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst. Dies hat Spohr⁶⁾ bestätigt und für die starken Mineralsäuren bis zu 50° C. und für die Phosphorsäure bis zu 70° den Einfluss der Temperatur auf die Inversionsconstanten festgestellt und durch eine empirische Formel auszudrücken versucht.

Alle diese Untersuchungen sind mit verdünnten Zuckerlösungen bis zu etwa 30 pCt. angestellt worden, da sich ergab, dass die gefundenen einfachen Gesetzmässigkeiten nur innerhalb dieser Grenzen angenähert und nur für sehr verdünnte Zuckerlösungen streng gelten und dass bei Anwendung höherer Concentration erhebliche, bisher nicht erklärte Abweichungen auftraten, die Inversion unvollständig blieb und sich insbesondere bei höherer Temperatur schnell die zerstörende Wirkung der Säure auf die gebildeten Glykosen merkbar zu machen begann, die durch Gelb- bis Braunfärbung der Lösung und Auftreten eines bitteren caramelartigen Geschmackes gekennzeichnet ist.

Ueber die Grenzen, innerhalb deren Abweichungen und Zerstörungserscheinungen bei der Einwirkung der verdünnten Mineral-

1) Journ. für prakt. Chem. 85, 321 und 401.

2) Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. 1874, 778.

3) Journ. für prakt. Chem. 29, 385.

4) loc. cit.

5) Ann. chim. phys. [5] 7, 381.

6) Journ. für prakt. Chem. 32.

säuren eintreten, über die Gesetze, denen dieselben folgen und die Ursachen, die ihnen zu Grunde liegen, sind Beobachtungen bisher nicht bekannt geworden.

Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Kollrepp über die Inversion des Zuckers durch Flusssäure angestellt hatte, führten zu dem unerwarteten Ergebniss, dass die Inversion in concentrirterer Lösung um so vollständiger, das beobachtete Maximum der Linksdrehung, das als Maass dafür gilt, um so höher wurde, je geringer die zur Inversion verwandten Säuremengen waren. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung zeigte, dass dies auch für die anderen Mineralsäuren gilt, und dass es für jede derselben eine sehr geringe von den Versuchsbedingungen abhängige und zwischen engen Grenzen liegende Concentration giebt, in der sie Zucker noch in 80 procentiger Lösung nahezu vollständig invertiren, wobei dann die bisher stets beobachteten Zersetzungserscheinungen zurücktreten. Für die stark invertirende Salzsäure wird so die auf Zucker erforderliche und zulässige Menge ganz ausserordentlich gering. Durch Zusammenschmelzen von 80 Theilen reinem Zucker mit 20 Theilen Wasser, die 0.004 Theile hydratfreie Salzsäure (fünf Tausendstel Procent Salzsäure auf Zucker gerechnet) enthalten, wird bei einstündiger Digestion in siedendem Wasser direct ein völlig farbloser und reiner Invertzucker erhalten, der beim Stehen am Licht¹⁾ sich in eine weisse, grobkörnige Krystallmasse verwandelt, indem ein Theil der Glykose auskrystallisirt. Der Invertzuckergehalt beträgt 84 pCt., da 80 Theile $C_{12}H_{22}O_{11}$ beim Uebergang in 2 $C_6H_{12}O_6$, wie bekannt, 4 Theile Wasser aufnehmen; ausserdem sind nach dem Neutralisiren der Säure mit Bicarbonat 0.0065 pCt. Kochsalz vorhanden, also eine so geringe Menge, dass dieselbe weit unterhalb der Grenzen der Verunreinigungen bleibt, die auch in den feinsten Zuckern noch vorhanden sind. Auch die anderen Mineralsäuren können, in den entsprechenden Mengen verwandt, zur vollkommenen Inversion des Zuckers in hochprocentiger Lösung, ohne gleichzeitige Zersetzung zu bewirken, benutzt werden, bieten jedoch, da die erforderlichen und zurückbleibenden Säuremengen annähernd im umgekehrten Verhältniss zur Inversionskraft grösser werden, für die Umwandlung des reinen Zuckers gegenüber der Salzsäure keinen Vortheil.

Diese Versuche, über deren weitere Ergebnisse, sofern sie von technischem Interesse sind, an anderer Stelle berichtet werden wird, hatten somit auf die Bedingungen geführt, unter denen die Gesetze der Inversion concentrirter Zuckerlösungen unter der Einwirkung der Mineralsäuren sich näher studiren liessen; als nächstliegende Aufgabe bot sich dar, den Einfluss der Versuchsbedingungen auf die schein-

¹⁾ Vergl. Scheihler, Dingl. polyt. Journal 1863, S. 169.

bare Unvollständigkeit der Inversion in concentrirter Lösung festzustellen und die Ursachen dieser Erscheinung aufzuklären.

I. Einwirkung der Salzsäure auf concentrirte Zuckerlösungen.

13.024 g Zucker (d. i. das halbe Normalgewicht, welches zu 100 ccm gelöst und in einem 200 mm langen Rohre am Saccharimeter beobachtet 50.0 polarisirt) wurde mit 3.3 ccm Salzsäure von 0.04 pCt. (0.01 pCt. Salzsäure auf Zucker) in einem geschlossenen 100 ccm-Kölbchen 30 Minuten in siedendem Wasser erhitzt, dann mit Wasser aufgefüllt und nach 24stündigem Stehen untersucht. Längeres Stehenlassen ist erforderlich, da, wie auch Gubbe¹⁾ beobachtet hat, beim Verdünnen concentrirter Invertzuckerlösungen die Polarisation erst nach längerer Zeit constant wird und den der geringeren Concentration entsprechenden Werth annimmt. Es wurde gefunden — 12.0 Polarisation, für die auch bei allen folgenden polarimetrischen Bestimmungen eingehaltene Beobachtungstemperatur von 20° C., statt der aus Gubbe's (loc. cit.) Werthen berechneten Zahl — 16.1; 0.2035 g des etwa 84 procentigen Invertzuckers = 0.1724 g Invertzucker lieferten bei der Bestimmung des Reductionsvermögens nach der Allihn'schen Vorschrift bei 2 Minuten Kochdauer 0.2989 Kupfer entsprechend 0.1642 Invertzucker. Aus der Polarisation würde sich berechnen, dass etwa 95.0 pCt. des Zuckers invertirt worden sind, aus der Reductionsbestimmung annähernd 96.0 pCt.

Bei längerem Erhitzen ging die Polarisation und das Reductionsvermögen noch weiter zurück; nach einer Stunde wurde — 10.5 Polarisation und nur noch 0.2880 g Kupfer, nach 2 Stunden — 9.0 Polarisation gefunden, doch war bereits im letzteren Falle starke Gelbfärbung eingetreten.

Die Verminderung des Polarisations- und Reductionsvermögens erwies sich nicht nur von der Erhitzungsdauer, sondern auch von der Concentration der Zuckerlösung und der invertirenden Säuremenge abhängig und mit beiden wachsend.

Es wurde unter Versuchsbedingungen, wie sie den oben für 80 procentige Zuckerlösung gemachten Angaben entsprechen, gefunden:

		bei Inversion in		berechnet		— 16.1		313 mg Kupfer	
40 proc. Lösung	mit 0.06 pCt. HCl	auf Zucker	— 15.4 Pol.	—	mg Kupfer				
60	»	» 0.025	»	»	»	— 14.1	»	306	»
76.6	»	» 0.01	»	»	»	— 13.15	»	302	»
80	»	» 0.01	»	»	»	— 12.3	»	296	»
88	»	» 0.01	»	»	»	— 4.6	»	260	»
92.6	»	» 0.01	»	»	»	+ 0.5	»	—	»

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2211.

Bei dem letzt aufgeführten Versuch war einstündige Digestion und Erhöhung der Inversionstemperatur auf 105—110° erforderlich, um ein vollkommenes Schmelzen zu ermöglichen, das erhaltene Product bildet nach dem Erkalten eine leicht gelb gefärbte bonbonartige, stark hygroskopische Masse und dürfte wohl in naher Beziehung zu dem sogenannten inactiven Zucker stehen, wie des weiteren untersucht werden soll.

Die ungemein starke Einwirkung wachsender Salzsäuremengen bei gleichbleibender Concentration der Zuckerlösung und halbständigem Erhitzen in siedendem Wasser zeigt folgende Versuchsreihe:

pCt. Chlorwasserstoff auf Zucker	Polarisation des halben Normalgewichtes zu 100 ccm	0.2055 g Substanz lieferten Kupfer	Farbe des Invertzuckers
0.01	— 12.3	0.2960	fast farblos
0.02	— 10.0	0.2860	gelblich
0.03	— 6.5	—	gelb
0.05	— 4.6	—	tiefgelb

Die Verminderung der Linksdrehung, die sich mit der Concentration der invertirten Lösung, der Säuremenge, der Inversionsdauer und Inversionstemperatur wachsend und also in demselben Sinne davon abhängig zeigte wie die Inversionsgeschwindigkeit, kann nicht auf einer physikalischen Beeinflussung des Drehungsvermögens des Invertzuckers beruhen, wie etwa die bekannte Verminderung der Linksdrehung des Invertzuckers in alkoholischer Lösung, denn im vorliegenden Falle wird die Verminderung der Linksdrehung von einer in gleichem Sinne verlaufenden Abnahme des Reductionsvermögens begleitet; auch müsste nothwendig bei einer sogenannten physikalischen Beeinflussung der Polarisation die Wirkung mit der Ursache verschwinden; hier aber wurden die polarimetrischen Beobachtungen garnicht mit der concentrirten Lösung selbst angestellt, sondern nach dem Verdünnen, und ich habe mich auch mehrfach durch den Versuch überzeugt, dass ein Neutralisiren der minimalen Säuremengen beim Verdünnen an dem Befunde nichts ändert. Es war demnach zu schliessen, dass der in concentrirter Lösung erhaltene Invertzucker von dem durch Inversion verdünnter Lösungen gebildeten wenigstens zum Theil chemisch verschieden sei.

Dass die beobachtete Verschiedenheit, so lange die erhaltenen Producte ungefärbt geblieben waren, nicht auf einer theilweisen Zerstörung der durch Säuren leicht angreifbaren Lävulose beruht, wie nach allem bisher Bekannten zunächst anzunehmen war, zeigt der folgende Versuch:

13.024 g Zucker wurden bei 90—95° in einer halben Stunde in 80 procentiger Lösung mit 0.01 pCt. Chlorwasserstoff invertirt, danach zu 100 ccm aufgefüllt und polarisirt; gefunden wurde eine Drehung

von -12.25 Saccharimetergraden. Eine in gleicher Art invertirte Probe wurde vor dem Auffüllen in 75 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und 7 Minuten im Wasserbade auf $67-70^{\circ}$ erwärmt; also in verdünnter Lösung nach Clerget noch einmal invertirt; nach dem Auffüllen polarisirte die Lösung bei 20° im 200 mm-Rohr -15.5 , berechnet für reinen Invertzucker $= -16.35$; 0.1714 g Substanz lieferten genau die berechnete Menge, nämlich 0.3127 g Kupfer. Die vom Invertzucker verschiedene Substanz, die die beobachteten Abweichungen verursacht, wird also unter den gleichen Versuchsbedingungen wie der Zucker in verdünnter Lösung wieder invertirt, wobei zwar nicht die Linksdrehung, wohl aber das Reductionsvermögen in ihrer vollen Höhe wiederhergestellt werden. Das gleiche Verhalten zeigt, wie Degner ¹⁾ und Preuss ²⁾ fanden, der durch Eindampfen verdünnter neutraler Lösungen erhaltene Invertzucker.

Als Ursache der Verminderung des Drehungs- und Reductionsvermögens bei der Inversion in concentrirter Lösung konnten demnach nur die folgenden Möglichkeiten in Betracht kommen: entweder war die Inversion wirklich unvollständig geblieben und noch unveränderter Rohrzucker vorhanden oder es war unerwarteter Weise bei Gegenwart der invertirenden Säure eine ähnliche theilweise Condensation des gebildeten Invertzuckers eingetreten, wie sie Degner beim Eindampfen neutraler Invertzuckerlösungen auf hohe Concentration als Wirkung der Wasserentziehung beobachtet hat; auch konnten beide Gründe zusammen wirken. Da über die Eigenschaften der vielleicht gebildeten Condensationsproducte zunächst nichts feststand, war von der Anwendung der bekannten analytischen Mittel eine Entscheidung dieser Frage nichts zu erhoffen; ich habe versucht, dieselbe auf einem anderen Wege aufzuklären.

II. Einwirkung der Salzsäure auf concentrirte Invertzuckerlösungen.

Wenn die beobachteten Erscheinungen auf einer Condensation des gebildeten Invertzuckers beruhen, so mussten dieselben auch eintreten, wenn reiner Invertzucker unter den gleichen Versuchsbedingungen der Wirkung von Wasser und Säuren ausgesetzt wurde und die so erhaltene Verminderung des Drehungs- und Reductionsvermögens musste mit der bei der Inversion des Zuckers gefundenen nahe übereinstimmen, wenn eine solche Condensation die einzige Ursache war.

Eine 84 procentige reine Invertzuckerlösung (einer 80 procentigen Zuckerlösung entsprechend) lässt sich durch Eindampfen verdünnter Invertzuckerlösungen nicht erhalten, da beim Eindampfen auch bei niedriger Temperatur im Vacuum die von Degner beobachtete Con-

¹⁾ Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches **36**, 345.

²⁾ Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1888.

densation eintritt. Dagegen haben Hönig und Jesser¹⁾ die allgemein verbreitete, aber nicht unbestritten gebliebene Annahme, dass der reine Invertzucker ein Gemenge gleicher Moleküle Glucose und Lävulose sei, endgültig bestätigt, indem sie zeigten, dass das Drehungsvermögen eines molecularen Gemenges der wasserfreien krystallisirten Lävulose und Glucose mit dem Drehungsvermögen des Invertzuckers übereinstimmt; eine Invertzuckerlösung beliebiger Concentration kann demgemäss aus gleichen Theilen reiner krystallisirter Glucose und Lävulose und der entsprechenden Menge Wasser erhalten werden.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete, reine aschefreie Glucose wurde aus käuflichem reinem Traubenzucker (Aschengehalt 0.07 pCt.) durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhalten; gefunden $[\alpha_D] = 52^\circ 85'$, berechnet für $c = 13^\circ 70'$ $[\alpha_D] = 52^\circ 85'$.

Die krystallisirte wasserfreie Lävulose wurde nach einem weiter unten beschriebenen auf Grund der am Invertzucker gemachten Erfahrungen ausgearbeiteten Darstellungsverfahren gewonnen. Die so dargestellte Lävulose erwies sich ebenfalls als völlig rein: 1.6148 g Substanz wurden in 14.2607 g Wasser gelöst; $p = 10.171$, $d_{17.5^\circ} = 1.03944$, $c = 10.572$, $\alpha = -19.741^\circ$ bei 17.5° C.; daraus berechnet sich $[\alpha_D]^{20} = 91.80^\circ$. Die Formel von Hönig und Jesser ergibt für diese Concentration $[\alpha_D]^{20} = 90.76^\circ$ ²⁾.

Es erwies sich für die folgenden Versuche erforderlich, Drehungs- und Reductionsvermögen des reinen nicht durch Inversion erhaltenen Invertzuckers für die in Betracht kommende Concentration festzustellen, um die nach der Einwirkung der Säure in hoher Concentration erhaltenen Werthe damit vergleichen zu können.

Je 3.425 g Glucose und Lävulose wurden zu 50 ccm gelöst, die Lösung, deren Concentration dem halben Normalgewicht Zucker zu 100 ccm entspricht, polarisirte bei 20° C. im 200 mm-Rohr — 15.8 aus den Gubbe'schen Werthen für das Drehungsvermögen des durch Inversion erhaltenen Invertzuckers berechnet sich für die gleich concentrirte Lösung — 16.1 ³⁾. Das Reductionsvermögen wurde hier wie

¹⁾ Wiener Monatshefte 1888, 562.

²⁾ Auch Tollens und Parkus fanden kürzlich für etwa 10procentige Lösungen 92.25° .

³⁾ Anmerkung. Die Differenz beruht auf der Erhöhung des Drehungsvermögens der Lävulose durch die Gegenwart der Oxalsäure, die Gubbe zur Inversion benutzte. Wurde die Lösung des Invertzuckergemenges mit 5 Volumprocent concentrirten Chlorwasserstoffs versetzt, so ging die Drehung auf — 16.7; nach 7 Minuten langem Erwärmen auf $60-70^\circ$ ging das Drehungsvermögen wieder um 0.3 zurück. Die Versuche über die Beeinflussung des Drehungsvermögens des Invertzuckers in verdünnter Lösung durch starke Säuren, in der Kälte wie beim Erwärmen, wurden im Hinblick auf die dieses Themabehandelnde Arbeit von Jungfleisch und Grimbert nicht weitergeführt

bei allen folgenden Versuchen nach der Allihn'schen Vorschrift bei 2 Minuten Kochdauer bestimmt. 0.1714 g des Gemenges lieferten 0.313 g Kupfer. Nach den von Allihn für Glucose und von Höning und Jesser für die Lävulose gegebenen Werthen, berechnet sich für die Summe von je 0.0857 g Glucose und Lävulose $0.168 + 0.153 = 0.321$ g Kupfer; für die halbe Summe von je 0.1714 g der beiden Gemengtheile $\frac{1}{2}(0.327 + 0.301) = 0.314$ g Kupfer; d. h. in dem Invertzucker haben Glucose und Lävulose jede für sich das Reductionsvermögen, welches der Gesamtconcentration entspricht.

Zu den angegebenen Parallelversuchen über die Einwirkung der Säure auf reinen Invertzucker und Zucker in concentrirter Lösung wurden:

- I. Je 3.425 g Glucose und Lävulose in einem 50 cem-Kölbchen mit 1 cem Salzsäure von 0.04 pCt. und 0.35 cem Salzsäure von 0.08 pCt. Chlorwasserstoff (0.01 pCt. Chlorwasserstoff auf die äquivalente Zuckermenge, Concentration der Lösung entsprechend 80 pCt. Zucker) 17 Minuten vom Moment des Eintauchens gerechnet in siedendem Wasser erhitzt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und, nach 24 stündigem Stehen, am Saccharimeter polarisirt. Die Polarisation war -12.7 statt -15.8 für reinen Invertzucker.
- II. Gleichzeitig und in demselben Wasserbade wurden 6.512 g Zucker mit 1.7 cem Salzsäure von 0.04 pCt. Chlorwasserstoff in gleicher Art erhitzt u. s. w. und das Drehungsvermögen bestimmt. Die Polarisation betrug -12.3 .
- III. Versuch I unter halbstündigem Erhitzen ausgeführt ergab eine Polarisation $= -12.05$; bei der Bestimmung des Reductionsvermögens lieferte 0.1714 g Substanz als reiner Invertzucker gerechnet $= 0.2950$ g Kupfer.
- IV. Versuch II lieferte bei halbstündigem Erhitzen Polarisation $= -12.25$ g Kupfer $= 0.2960$ g.
- V. Versuch I gab bei 60 Minuten Erhitzungszeit Polarisation $= -10.6$; Kupfer $= 0.287$ g.
- VI. Versuch II gab bei 60 Minuten Erhitzungszeit Polarisation $= -10.5$; Kupfer $= -0.288$ g.
- VII. Versuch mit je 3.425 g Glucose und Lävulose und 1.7 cem Salzsäure von 0.04 pCt. (also in geringerer Concentration, entsprechend 76.6 pCt. Zucker) lieferte bei halbstündigem Erhitzen Polarisation $= -13.4$; Kupfer $= 0.299$ g.
- VIII. Versuch mit 6.512 g Zucker und 1.7 cem Chlorwasserstoff + 0.35 cem Wasser (76.6 procentige Lösung) ergab Polarisation $= -13.15$; Kupfer $= 0.302$ g.

Die bei I—VIII für die Inversion des Zuckers und die Einwirkung auf den fertigen Invertzucker erhaltenen zusammengehörigen Werthe liegen so nahe bei einander, dass füglich nicht bezweifelt

werden kann, dass die beobachteten Erscheinungen in beiden Fällen Wirkungen der gleichen Ursache sind.

Die Condensation des Invertzuckers ist im wesentlichen eine Wirkung des Erhitzens mit Säure, nicht des Erhitzens mit Wasser, denn als je 3.425 g Glucose und Lävulose unter den beschriebenen Versuchsbedingungen $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser ohne Säurezusatz erhitzt wurde, betrug die Polarisaton -15.6 , die Kupfermenge 0.3105 g, gefunden für reinen Invertzucker Polarisaton $= -15.8$, Kupfer $= 0.3125$ g.

Somit war erwiesen, dass die Inversion in concentrirter Lösung nicht schlechthin unvollständig ist, sondern von rückläufigen Condensationsprocessen begleitet wird, die durch die invertirende Säure verursacht werden.

III. Einwirkung der Salzsäure auf conc. Lävuloselösung.

Es blieb zu untersuchen, welcher Art diese rückläufigen Condensationsprocesse seien, insbesondere bot die Frage Interesse, ob die Inversion eine direct umkehrbare Reaction darstelle, ob dieselbe also unter Rückbildung von Rohrzucker verläuft oder nicht; eine Entscheidung dieser Frage konnte vielleicht geliefert werden durch den Vergleich der Einwirkung der Säure auf das Invertzuckergemenge mit der Einwirkung derselben unter gleichen Umständen auf die beiden Componenten für sich.

Die Feststellung dieser gleichen Umstände, die Wahl also der geeignetsten Versuchsbedingungen bot hier einige Schwierigkeit, da es nach Maassgabe der bei der Bestimmung des Reductionsvermögens gemachten Erfahrungen anzunehmen war, dass auch falls keine Condensation zwischen beiden Gemengtheilen stattfand, doch wegen des Einflusses auf die Concentration der Lösung die Wirkung der Säure auf jeden Bestandtheil durch die Gegenwart des anderen etwas modificirt werden würde. Es wurden demnach die Versuche mit Glucose und Lävulose sowohl in der Concentration, die dem einzelnen Bestandtheile bei den früheren Versuchen an sich zukam, als auch in der der Gesamtmenge entsprechenden doppelten Concentration ausgeführt.

- I. 6.85 g Glucose gaben nach halbstündigem Erhitzen mit 1 ccm Salzsäure von 0.04 pCt. und 0.35 ccm Salzsäure von 0.08 pCt. Polarisaton $= +41.9$; für reine Glucose wurde Polarisaton $= +42.0$ gefunden.
- II. 3.425 g Glucose gaben unter gleichen Umständen $+20.95$ Polarisaton berechnet $+21.0$.
- III. 6.85 g Lävulose gaben nach halbstündigem Erhitzen Polarisaton $= -63.5$ g; Kupfer $= 0.264$ g. Für die unveränderte Substanz wurde gefunden Polarisaton $= -73.1$ g; Kupfer $= 0.300$ g.

IV. 3.425 g Lävulose gaben nach halbstündigem Erhitzen Polarisation = - 31.5 g; Kupfer = 0.133 g. Für reine Substanz wurde gefunden Polarisation = - 36.15 g; Kupfer = 0.153 g.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass unter den angegebenen Bedingungen Glucose von den geringen Säuremengen merklich nicht angegriffen wird, dass dagegen die Lävulose eine Verminderung des Drehungs- und Reductionsvermögens erleidet, die mit den für die Einwirkung auf das Invertzuckergemenge und den invertirten Rohrzucker beobachteten Werthen nahe übereinstimmt und wie es zu erwarten war noch um ein geringes übersteigt. Es erhellt dies aus folgender Zusammenstellung:

	Verminderung der Polarisation in			Verminderung der Reduction in		
	17 Min.	30 Min.	60 Min.	17 Min.	30 Min.	60 Min.
Zucker . . .	3.6	3.5	15.0	18 mg	17 mg	76 mg
Invertzucker .	3.2	3.75	—	— »	19 »	— »
Lävulose . .	3.45	4.65	17.35	14 »	20 »	72 »

Demnach ergibt sich, dass die Condensation des gebildeten Invertzuckers bei der Inversion des Rohrzuckers unter den beschriebenen Versuchsbedingungen wohl nicht eine Condensation zwischen Dextrose und Lävulose, d. h. keine Rückbildung von Rohrzucker darstellen kann, sondern im wesentlichen auf eine Condensation der Lävulose für sich durch die Einwirkung der invertirenden Säure zurückgeführt werden muss, da bereits die Lävulose allein unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen annähernd die gleichen Veränderungen erleidet wie der Invertzucker.

Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurde die Einwirkung einer erneuten Inversion in verdünnter Lösung nach Clerget auf die in concentrirter Lösung mit Säure behandelten Producte untersucht. Es zeigte sich auch hier ein gleiches Verhalten des invertirten Zuckers, des Invertzuckergemenges und der Lävulose, indem durch die erneute Inversion das Reductionsvermögen bei allen bis fast auf den für die reinen Substanzen berechneten Werth wieder erhöht wurde, die Polarisation zwar auch wesentlich und gleichmässig stieg aber den berechneten Werth nie wieder erreichte.

In der folgenden Tabelle sind die bei 17 Minuten Erhitzungsdauer mit 0.01 pCt. Salzsäure direct und nach der Inversion beobachteten Werthe zusammengestellt, bei der Lävulose ist, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, jedesmal Drehung bzw. Reduction der gleichen Glukosemenge und der Einfluss derselben berücksichtigt.

	Polarisation			
	gefunden für unveränderte Substanz	nach dem Erhitzen	nach der Inversion nach Clerget	berechnet für die invertirte Substanz
Zucker	—15.8	—12.4	—15.4	—16.3
Invertzucker . .	—15.8	—12.6	—15.3	—16.3
Lävulose	—15.8	—12.35	—15.1	—16.3

	Reductionsvermögen		
	gefunden für unveränderte Substanz	nach dem Erhitzen	nach der Inversion nach Clerget
Zucker	313	294	312.3 mg
Invertzucker . .	313	296	311 »
Lävulose	313	300	310 »

Diese Rückverwandlung bei der erneuten Inversion in verdünnter Lösung erfolgt um so unvollständiger, je länger die Producte in concentrirter Lösung erhitzt waren, je weiter also die Condensation bereits vorgeschritten war. Nach einstündigem Erhitzen von Lävulose bei dem weiter unten beschriebenen Versuche war die Polarisation von —36.15 auf —18.8 zurückgegangen; bei der Inversion nach Clerget stieg dieselbe auf —23.0 also war hier nur noch $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Drehungsverminderung wieder hergestellt worden; die folgenden Versuche zeigen, dass auch dies nicht etwa auf einer bereits merkbaren Zerstörung von Lävulose, sondern darauf beruht, dass die gebildeten Producte erst von stärkerer Säure resp. bei längerem Erhitzen wieder zurückverwandelt werden.

IV. Lävulosin¹⁾.

Es galt die Natur des aus der Lävulose entstehenden Condensationsproductes etwas näher festzustellen. Nach den bei der Inversion des Zuckers gemachten Beobachtungen musste bei höherer

¹⁾ Es dürfte sich empfehlen, die aus den Monosen und wahrscheinlich auch aus Milchsucker und Maltose entstehenden dextrinartigen Condensationsproducte, die mit den eigentlichen Zwischenproducten der hydrolytischen Spaltung (Dextrin, Lävulin u. s. w.) kaum identisch sein dürften, mit kurzen Namen zu bezeichnen, die sowohl die dextrinähnliche Natur als auch die Abstammung von den einzelnen Monosen bezw. Biosen kennzeichnen, also vielleicht als Lävulosin (Fruktosin), Glucosin, Galactosin etc.).

Concentration als 84 pCt. und längerem Erhitzen die Condensation weit stärker auftreten, ohne dass es nöthig gewesen wäre, die Säuremenge zu erhöhen.

3.425 Lävulose wurden mit 0.25 ccm Salzsäure von 0.136 pCt. (entsprechend 0.000326 g Salzsäure) eine Stunde in siedendem Wasser erhitzt (Procentgehalt der Lösung = 92.3). Die Masse war nach wenigen Minuten zu einer hellen, dicken Flüssigkeit geschmolzen, die sich im Verlauf der Erhitzungszeit goldgelb färbte. Nach dem Erhitzen wurde zu 50 ccm aufgefüllt; beobachtet Pol = -18.8 statt -36.15; Kupfer = 0.081 g statt 0.153 g.

Eine grössere Menge (13.7 g) Lävulose wurden in gleicher Weise erhitzt und dann in 50 ccm erwärmtem käuflichem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten trübte sich die goldgelbe Lösung milchig und nach 12 Stunden hatte sich eine feste Schicht einer dextrinartigen Substanz am Boden abgesetzt; dieselbe wurde nach dem Abgiessen der Lösung mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und noch einmal in 50 ccm warmem Alkohol gelöst. Nach abermaligem 12stündigem Stehen war wiederum Abscheidung erfolgt und die so erhaltene reine, weisse, stark hygroskopische Masse wurde gesammelt, mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und entwässert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie zu einem weissen, staubigen Pulver zerfiel.

0.271 g Substanz wurden in 12.152 g Wasser gelöst. Die Polarisation war im 200 mm Rohr bei 20° = -6.8. Die erhaltene Kupfermenge war für 0.065 g Substanz = 0.0375 g. Dieser Körper, dessen Drehungsvermögen etwa die Hälfte, dessen Reductionsvermögen weniger als ein Drittel von dem der Lävulose beträgt, stellt wohl kaum eine einheitliche Verbindung dar, sondern ist wahrscheinlich ein Gemenge von Dehydratationsproducten der Lävulose von verschiedener Moleculargrösse, deren Trennung von einander wie von der Lävulose wegen der fast gleichen Löslichkeitsverhältnisse mit Sicherheit kaum durchführbar ist. Die Dextrinnatur der Substanz liess sich jedoch mit voller Schärfe dadurch erweisen, dass dieselbe in verdünnter Lösung mit stärkeren Säuren behandelt langsam wieder in Lävulose übergeführt wurde. Die polarisirte Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzt, die durch Auffüllen von 5 ccm Salzsäure von 1.188 specifisches Gewicht zu 50 ccm erhalten war. Die Säure in der Gesamtmflüssigkeit hatte also die der Clerget'schen Inversionsmethode entsprechende Concentration. Es wurden für gleiche Substanzmengen beobachtet:

für die nicht mit Säure ver-

setzte Lösung Polarisation = -6.8, Kupfer = 37.5 mg
nach 7 Minuten Erhitzen mit

Säure auf 70° » = -7.2, » = 65.8 »

nach 15 Minuten Erhitzen mit

Säure auf 95° Polarisation = -8.6, Kupfer = — mg

wieder nach 15 Minuten Er-

hitzen mit Säure auf 95° » = -9.4, » = 105.0 »

Für die der Substanzmenge entsprechende Menge Lävulose hätten — 12.5 Polarisation und 129 mg Kupfer erhalten werden müssen. Da die Substanz erschöpft war, diese Grenzwerte auch bei längerem Erhitzen doch nicht erreicht werden konnten wegen der erneuten Reversion durch die starke erforderliche Säure, wurde der Versuch abgebrochen. Nach den Versuchen von Hönig und Schubert über die Verzuckerung des Inulins entspricht die Grenze des Kupferreduktionsvermögens beim Maximum der Linksdrehung einer hydrolytischen Spaltung zu 93.0 pCt.; aus den obigen Werten berechnet sich, dass aus dem erhaltenen Lävulosin bereits 82.0 pCt. der berechneten Menge Lävulose gebildet waren.

Hiermit ist der Beweis erbracht, dass die Lävulose unter der Einwirkung minimaler Säuremengen in concentrirter Lösung in dextrinartige (lävulinartige) Producte verwandelt wird.

V. Einwirkung der Salzsäure auf die Glukose.

Es lag nahe zu untersuchen, ob die Glukose, die unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen nicht merklich angegriffen worden war, nicht unter etwas abweichenden Bedingungen eine gleichartige Condensation erleidet. Für die folgenden Versuche wurden je 8.17 g Glukose, die zu 50 ccm aufgefällt + 49.5 polarisirten, mit steigenden Säuremengen in 80 procentiger Lösung auf 105° erhitzt; die alsdann beobachteten Polarisationen betragen:

Säuremenge auf Glukose pCt.	1/2 Stunde pCt.	1 Stunde pCt.	2 Stunden Erhitzungs- dauer pCt.
0.05	—	53.6	—
0.1	53.0	—	60
0.2	—	—	66
0.5	—	67.1	—
1.0	65.8	71.0	—

bei 95° wurde mit 0.1 pCt. Salzsäure nach halbstündigem Erhitzen 51.3 gefunden.

Die beobachtete Erhöhung des Drehungs- und Verminderung des Reductionsvermögens der Glukose, die sich mit der wirkenden Säuremenge u. s. w. wachsend zeigten, beruht ebenfalls auf Bildung dextrinartiger Producte, die durch viel absoluten Alkohol aus den concentrirten Lösungen gefällt werden. Es steht dies im Einklang mit der oben erwähnten Beobachtung von Grimaux und Lefèvre, die beim Eindampfen von Glukose mit einer achtfachen Menge 5 procentiger Salzsäure *invacuo* auf dem Wasserbade ein Product von den Eigenschaften des Dextrins erhalten hatten. Die obigen Versuche zeigen, dass zur Bildung dieser dextrinartigen Producte nicht Wasserentziehung durch Eindampfen der Lösung erforderlich ist, sondern dass diese Bildung eine Wirkung der Säure darstellt, die der für Lävulose beobachteten ganz analog ist; in der concentrirteren Lösung und bei erhöhter Temperatur wird diese Umwandlung der Glukose auch bereits durch weitaus geringere Säuremengen bewirkt, die zwar erheblich grösser sind, als die beim Zucker verwandten nicht grösser jedoch als diejenigen, welche zu der im entgegengesetzten Sinne verlaufenden hydrolytischen Spaltung der Stärke und anderer Polysaccharide, die nur Glukosegruppen enthalten, verwandt werden und erforderlich sind.

Die vorstehend beschriebenen Versuche rechtfertigen also den folgenden Schluss, dessen Allgemeingültigkeit durch zahlreiche Beobachtungen weiterhin bestätigt wird: Die hydrolytische Spaltung der Di- und Polysaccharide ist nicht ein einfacher Vorgang erster Ordnung, sondern neben der invertirenden Wirkung der Säure, die auf Spaltung höherer Complexe in die einfachen Glykosen wirkt, tritt stets eine, wie es sich der Kürze wegen zu sagen empfiehlt, revertirende Wirkung der Säure auf, welche die einfachen Glukosen in höhere Complexe dextrinartiger Natur verwandelt bzw. zurückverwandelt.

VI. Inversion und Reversion.

Es erscheint bemerkenswerth, dass das Fortschreiten der Inversion und Reversion durch die Säuremenge, die Temperatur und Erhitzungsdauer in gleichem Sinne, durch die vorhandene Wassermenge im entgegengesetzten Sinne beeinflusst wird, und dass vor allem bei den einzelnen Monosen, wie ein Vergleich der für Lävulose und Glukose gefundenen Werthe zeigt, auch die Reversion um so leichter erfolgt, je leichter das einfache Kohlenhydrat aus seinen höhermolecularen Verbindungen abgespalten wird.

Zu einer nicht unwahrscheinlichen Erklärung hierfür gelangt man auf Grund der von Tollens aufgestellten, durch neuere Arbeiten von Skraup und Erwig und Königs bestätigten Anschauung, dass die Monosen nicht Pentaoxyaldehyde resp. Pentaoxyketone, sondern Penta-

der von Tollens und Parkus bestimmten Schnelligkeit des Rückganges der Multirotation bei Lävulose und Glykose sei hier nur angedeutet als gewichtiger Grund für die bestrittene ältere Anschauung, dass die Multirotation auf Aufnahme von Wasser durch die Kohlenhydrate beruhe.

Da bei der Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Kohlenhydrate hydrolytische Spaltung und Reversion nebeneinander verlaufen, so kann im Gegensatz zu der bisherigen Annahme die Bestimmung der Veränderung des Drehungs- und Reductionsvermögens im Allgemeinen nicht und zum mindesten nicht streng als ein Maass für das Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung gelten, sondern stellt nur die Differenz der Wirkung des Inversions- und Reversionsprozesses dar. Da die Reversion mit der Concentration der Zuckerlösung zugleich stark abnimmt, wird ihr Einfluss auf den beobachteten zeitlichen Verlauf der Inversion für verdünnte Zuckerlösungen sehr klein werden und dann das Wilhelmy'sche Gesetz in ziemlicher Strenge Geltung haben. Das allgemeine Gesetz für die Veränderungen des Drehungs- oder Reductionsvermögens bei der Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Kohlenhydrate, das beim Zucker die Inversion concentrirter Lösungen umfasst, bei anderen schwerer spaltbaren Polysaccharaten aber auch schon für die Inversion verdünnter Lösungen in Rücksicht gezogen werden muss, wie weiter hin an dem Beispiel der Verzuckerung der Stärke gezeigt werden wird, wird eine Form haben müssen, die sich aus der Erwägung ergibt, dass das Fortschreiten der beobachteten Drehung in jedem Zeitmoment die Differenz der invertirenden und revertirenden Wirkung darstellt, dass erstere, z. B. beim Zucker, dem noch vorhandenen Rohrzucker proportional, letztere von dem bereits gebildeten Invertzucker abhängig ist.

Der Versuch zeigt, dass beim Zucker das Fortschreiten der Reversion zu dem gebildeten Invertzucker nicht in einfachem proportionalem Verhältniss steht, sondern sich verlangsamt.

Es wurde Zucker in 80procentiger Lösung mit 0.005 pCt. Salzsäure auf Zucker im Ganzen 2 Stunden in siedendem Wasser erhitzt (Innentemperatur 100° C.); in der folgenden Tabelle bezeichnet A die von dem Beginne der Inversion an verflossene Zeit in Minuten, P die bei 20° C. beobachteten Polarisationen für eine dem halben Normalgewicht Zucker entsprechende Menge zu 100 ccm gelöst, $\frac{100(50 - P)}{65.8}$

die aus der Polarisation berechneten Procente des invertirten Zuckers, ξ die Procente invertirten Zuckers, die sich beim Fortschreiten der Inversion nach dem Wilhelmy'schen Gesetz ergeben würden, wobei die Constante aus dem ersten Werthe abgeleitet worden ist, mit R endlich die Differenz der letzten beiden Columnen, welche die durch Reversion scheinbar weniger invertirten Procente Zucker angiebt.

A.	P.	$\frac{100(50-P)}{65.8}$	ξ	R.	Farbe
15	— 3.6	81.46	—	—	} farblos
25	—10.7	92.25	93.92	1.67	
35	—12.35	94.76	98.02	3.26	
40	—12.3	94.68	98.87	4.19	
50	—12.1	94.38	99.63	5.25	} kaum gelblich
60	—11.8	93.92	99.87	5.95	
75	—11.43	93.36	99.99	6.63	} schwach gelblich
90	—11.00	92.70	100.0	7.30	} gelblich
120	—10.15	91.41	100.0	8.59	

Das Maximum der Linksdrehung, das mit dem Maximum des Reductionsvermögens sehr nahe zusammenfällt, bezeichnet den Punkt, an dem die in der Zeiteinheit erfolgende weitere Inversion von der Wirkung der Reversion gerade ausgeglichen wird. Es ist demnach nicht der Punkt vollständiger Inversion in dem Sinne, dass unveränderter Rohrzucker nicht mehr vorhanden wäre; aber die dann noch vorhandene Zuckermenge ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen sehr gering. Gefunden wurde durch Bestimmung des Reductionsvermögens eine scheinbare Inversion zu 95.8 pCt.; da nun dem bereits umgewandelten Antheile des Invertzuckers ein weit geringeres Reductionsvermögen zukommt als dem unveränderten, so muss die vorhandene Summe von unverändertem und verändertem Invertzucker wesentlich grösser sein als der gefundene scheinbare Gehalt, und die noch übrige Rohrzuckermenge entsprechend kleiner. Im Zusammenhang mit der oben angeführten Beobachtung, dass das reine Invertzuckergemenge von gleichen Theilen Glykose und Lävulose in der gleichen Zeit annähernd die gleiche Verminderung des Reductionsvermögens erleidet, kann also nur noch ausserordentlich wenig veränderter Zucker vorhanden sein. Dass auch die Reversion noch nicht weit vorgeschritten ist und das dabei gebildete Product der Lävulose noch recht nahe steht, zeigt sich daran, dass die concentrirte Lösung völlig farblos ist und bei der nachherigen Inversion in verdünnter Lösung die theoretische Linksdrehung sehr nahe erreicht wird.

Das Maximum der Linksdrehung bezeichnet demnach für die Inversion in concentrirter wie in verdünnter Lösung das Optimum, den Punkt der relativ vollständigen Inversion in dem Sinne, dass dann das für diese Concentration erreichbare Maximum an unverändertem Invertzucker vorhanden ist. Die bekannten Methoden zur Inversion des Zuckers für analytische wie für technische Zwecke wenden ausnahmslos überschüssige Säuremengen an; die Erfahrung zeigte, dass sich das Maximum der Linksdrehung und reine Producte nur bei verdünnten Lösungen bzw. niederer Temperatur erzielen liessen. Die Auffindung der Reversionserscheinungen giebt für die

Nothwendigkeit der starken Verdünnung die zureichende Erklärung, zugleich aber auch den Weg, das gleiche Ziel bequemer zu erreichen.

Nachdem erkannt worden war, dass die Zersetzungerscheinungen, die man bisher bei der Einwirkung der Mineralsäuren auf concentrirtere Zuckerlösungen beobachtet hatte, nicht eine nothwendige Begleiterscheinung der Inversion, sondern eine Wirkung des Säureüberschusses darstellten, ergab sich, dass wenn man die Nothwendigkeit des Säureüberschusses durch Bemessung der Säuremenge nach dem jedesmaligen Aschengehalte des Zuckers beseitigt, die Vollständigkeit der Inversion an bestimmte Concentrationsbedingungen der Zuckerlösung nicht mehr gebunden ist; dass dies bisher nicht beobachtet worden war, erklärt sich wohl daraus, dass für die meist zu Inversionsversuchen verwandte Salzsäure die grade erforderlichen und noch zulässigen Säuremengen ausserordentlich nahe bei einander liegen. Um reinen Zucker in farblosen Invertzucker überzuführen, darf bei halbstündigem Erhitzen auf 95° die angewandte Säuremenge höchstens innerhalb 0.01 pCt. Salzsäure auf Zucker schwanken; bleibt man unterhalb der Grenze, so wird die Inversion ganz ausserordentlich und in gar keinem Verhältniss zur weniger verwandten Säure verlangsamt, weil von der angewandten Menge ein nicht genau bestimmbarer Theil durch die Aschensalze gebunden worden und unwirksam gemacht ist; geht man über die Grenze hinaus, so tritt schnell Gelbfärbung und Caramelgeschmack auf, der das Product unbrauchbar macht.

Die bei der Inversion des Rohrzuckers gewonnenen Erfahrungen sind dann auch auf das Studium der hydrolytischen Spaltung anderer Kohlenhydrate übertragen worden.

VII. Ueber die Verzuckerung der Stärke.

Es ist bekannt, dass die Verzuckerung der Stärke, die in der Technik im allergrössten Maassstabe ausgeführt wird, niemals unter den üblichen Versuchsbedingungen vollständig ist, dass vielmehr die durch die Zunahme des Reductionsvermögens gemessene Verzuckerung gegen Ende der Reaction stark verzögert wird und sich einer von den Versuchsbedingungen abhängigen, etwa 90 pCt. betragenden Maximalgrenze nähert, die in der Praxis mit Rücksicht auf die Zeitersparniss nicht einmal erreicht wird.

Für die Verzögerung und Unvollständigkeit der Reaction hatte John als Grund angegeben, dass im Verlaufe des Verzuckerungsprocesses ein Theil der invertirenden Säure an den Zucker gebunden bzw. zerstört werde. Allihn¹⁾, der die günstigsten Bedingungen für die Verzuckerung der Stärke eingehend studirt hat, giebt an, dass der angeführte Grund durch den Versuch als nicht zutreffend wider-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. **22**, 87.

legt werde, und die Erscheinung wohl auf einer grösseren Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren zurückzuführen sei. Meissl (Journ. für prakt. Chem. 25, 127) endlich erklärt, die Erscheinung sei zum Theil wohl durch Zerstörung bereits gebildeter Glucose bedingt, da er beim Kochen derselben mit gleichconcentrirter Säure Verminderung des Reductionsvermögens beobachtet hatte.

Auf Grund der oben angeführten Versuche über die Reversion der Glykose wie der entsprechenden Beobachtungen von Grimaux und Lefevre lag die Vermuthung nahe, dass unter dem Einfluss der stärkeren Säure ($\frac{1}{2}$ —1 procentigen Schwefelsäure), die zur hydrolytischen Spaltung der Stärke angewendet werden muss, auch in verdünnter Lösung bereits die Inversion durch Reversion begrenzt und somit verzögert und scheinbar unvollständig gemacht werde.

Das Experiment hat diese Vermuthung durchaus bestätigt. Von den von Allihn durchgeführten Versuchsreihen über den zeitlichen Fortgang der Verzuckerung wurde zu einem Vergleichsversuch mit reiner Glykose als am bequemsten ausführbar diejenige gewählt, bei der die Stärke mit 1 procentiger Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur erhitzt worden war.

Nach Maassgabe der von Allihn (loc. cit.) für den Versuch mit Stärke gegebenen Vorschrift wurden je 10 g Glucose mit 50 ccm 1 procentiger Schwefelsäure in siedendem Wasser erhitzt; berechnet Polarisation = 27.0, Kupfer = 0.336 g. Es wurden gefunden:

nach dem Lösen .	Pol. 27.05,	Cu 0.336 g,	also weniger Cu	0 mg
nach 1 stündigem				
Erhitzen	» 27.05,	» 0.329 g,	» » »	7 »
nach 2 stündigem				
Erhitzen	» 27.30,	» 0.323 g,	» » »	13 »
nach 4 stündigem				
Erhitzen	» 27.40,	» 0.318 g,	» » »	18 »
nach 8 stündigem				
Erhitzen	» 27.85,	» 0.312 g,	» » »	24 »

Dass hier nicht Zerstörung von Glucose, d. h. Ueberführung derselben in nicht mehr zur Reihe der Kohlehydrate gehörige Verbindungen stattfindet, sondern die Bildung dextrinartiger Producte, zeigt das wenn auch geringe Ansteigen der Polarisation bei gleichzeitiger Verminderung des Reductionsvermögens.

Die folgende Rechnung ergibt, dass die beobachtete Reductionsverminderung der Glucose beim Erhitzen mit 1 procentiger Schwefelsäure ausreicht, die Verzögerung und Unvollständigkeit der Verzuckerung der Stärke unter gleichen Versuchsbedingungen zu erklären.

Der zeitliche Verlauf der Zunahme des Reductionsvermögens bei der Verzuckerung der Stärke muss wie beim Rohrzucker bestimmt

werden dadurch, dass die in der Zeiteinheit beobachtete Zunahme die Differenz der Wirkung der Inversion und Reversion darstellt.

Unter der, wie sich ergeben wird, wesentlich zu modificirenden Annahme, dass der Verlauf der eigentlichen Inversion auch hier dem Wilhelmy'schen Gesetze folge und unter der hier angenähert zulässigen Annahme, dass die Wirkung der Reversion der vorhandenen Glucosemenge proportional sei, ergibt sich zunächst, wenn die Zeit mit t , die nach t -Stunden durch die Reductionsbestimmung gefundenen Procente Glucose mit x , die Inversionsconstante mit c und die Reversionsconstante, die sich aus den Versuchen mit reiner Glucose ergibt, mit c' bezeichnet wird:

$$\frac{dx}{dt} = (1-x) - c'x = c - (c+c')x$$

$$\frac{dx}{c - (c+c')x} = dt$$

$$t = \int \frac{dx}{c - (c+c')x} + \text{Const.} = \frac{1}{c+c'} \lg \frac{1}{1 - \frac{c+c'}{c}x}$$

Die Constante c wird aus dem ersten der von Allihn (loc. cit.) gegebenen Werthe, für den die Reversion noch verschwindend gering ist zu $c = \lg \frac{1}{1-0.16} = 0.0757$, die Constante c' aus dem bei vierstündigem Erhitzen der reinen Glucose gefundenen Werte zu $c' = \frac{1}{4} \cdot \lg \frac{1}{1-0.054} = 0.00602$ erhalten; die Gleichung erhält durch Einsetzen derselben die Form

$$t = 12.25 \lg \frac{1}{1 - 1.079x}$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werthe für x sind in der folgenden Tabelle den von Allihn bei der Verzuckerung der Stärke gefundenen gegenüber gestellt.

t	x berechnet	x von Allihn gefunden
1	15.9	16.1
2	29.1	29.8
3	40.0	48.7
4	49.0	57.8
6	62.7	70.2
8	72.0	79.7
10	78.6	84.1
12	82.9	86.2
16	88.2	88
32	92.5	—
∞	92.7	—

Benutzt man statt der für 4 Stunden Erhitzungszeit gefundenen Constanten c' die aus dem Versuch mit 8 Stunden abgeleitete, so berechnet sich für $t = 16$, $x = 89.9$.

Die Gegenüberstellung zeigt, dass in der That der von Allihn als Endwerth gefundene mit den berechneten Endwerthen befriedigend übereinstimmt, dass dagegen die mittleren Zahlen völlig abweichen, indem die experimentell gefundenen Werthe nach der Mitte zu eine stärkere Beschleunigung zeigen.

Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass die Verzuckerung der Stärke auch abgesehen von der Wirkung der Reversion, wie bekannt, nicht ein einfacher Process ist, sondern dass die Stärke zunächst in Zwischenproducte [Dextrin, Maltose (?)] zerlegt wird, die dann erst weiter in Glucose zerfallen. Es führt also die invertirende Wirkung der Säure zunächst in der Hauptsache zu Producten von geringerem Reductionsvermögen, die erst weiterhin zerlegt werden und dann das schnellere Ansteigen der Reductionscurve hervorrufen. Im weiteren Verlauf tritt diese Wirkung wieder mehr und mehr zurück und das Ende der Reaction wird im wesentlichen durch die Wirkung der einfachen hydrolytischen Spaltung und die Gegenwirkung der Reversion bestimmt.

VIII. Ueber Dextrinbildung.

Ebenso wie für die Unvollständigkeit der Verzuckerung der Stärke bietet die Erscheinung der Reversion der Glucose auch eine zureichende Erklärung für den technisch wichtigen Process der Dextringewinnung nach Payen. Es wird hierbei Stärke mit 0.1—0.2 pCt. Salpetersäure und so viel Wasser, als zum Durchfeuchten der Masse erforderlich ist, angerührt, nach dem Ablaufen des überschüssigen sauren Wassers bei gelinder Wärme getrocknet und dann fast trocken auf Temperaturen über 100° erhitzt. Dass hierbei ein sehr zuckerarmes Dextrin erhalten wird, beruht nicht darauf, dass die geringen Säuremengen nicht stark genug wären, die Reaction überhaupt bis zur Zuckerbildung zu führen, sondern darauf, dass auch die gebildete Glucose in der sehr hohen Concentration und bei der hohen Temperatur bereits sehr schnell revertirt wird.

Es wurden 8.17 g Glucose mit 0.9 ccm Salpetersäure von 1.23 pCt. $\frac{1}{2}$ Stunde auf $105-110^{\circ}$ erhitzt; gefunden Pol. 26.2 statt 25.0; $Cu = 0.1248$ g statt 0.1600 g.

Ob die durch Reversion gebildeten dextrinartigen Verbindungen mit den wirklichen Zwischenproducten, die bei der Spaltung höhermolecularer Kohlenhydrate entstehen, identisch sind, habe ich bisher nicht festzustellen vermocht, halte es jedoch für wenig wahrscheinlich, da bei der Reversion für die Bindung zwischen der reactionsfähigen Hydroxyl- oder Cl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe eines anderen

Kohlenhydratmolekels zahllose Reaktionsmöglichkeiten von anscheinend gleicher Berechtigung vorliegen. Dagegen kann es nach den vorstehenden Versuchen nicht bezweifelt werden, dass das käufliche Dextrin wie alle dextrinartigen Verbindungen, die durch starke Einwirkung von Säuren auf hochmoleculare Kohlenhydrate erhalten werden, zum Theil aus durch Reversion gebildeten Dextrinen (Glucosin u. s. w.) bestehen, und dass es der weiteren Untersuchung bedarf, um festzustellen, welche von den Eigenschaften des gewöhnlichen Dextrins dem Spaltungsproduct der Stärke und welche dem Reversionsproduct der Glucose und vielleicht auch der Maltose zukommen.

Eine Unterscheidung der eigentlichen und der durch Reversion entstandenen Dextrine wird sich möglicherweise auf die Beobachtung gründen lassen, dass das aus Lävulose erhaltene, oben beschriebene Lävulosin auch in verdünnter Lösung und durch starke Säuremengen nur langsam wieder invertirt wird, während Hönig und Schubert gefunden haben, dass das bei der hydrolytischen Spaltung des Inulins zu Anfang der Reaction gebildete Inulindextrin mit den durch Erhitzen von Inulin dargestellten Derivaten in seinen Eigenschaften übereinstimmt, und dass diese wie das Inulin selbst mit grösster Leichtigkeit durch Säuren und auch schon durch Wasser umgewandelt werden. Auch Grimaux und Lefèvre haben beobachtet, dass ihr Dextrin (Glucosin) durch Säuren nur sehr langsam wieder in Glucose zurückverwandelt wurde.

IX. Verzuckerung des Inulins.

Die schon von Dragendorf und von Kiliani hervorgehobene Leichtigkeit, mit der das Inulin invertirt wird und die hohe Reversionsgeschwindigkeit der Lävulose lassen die Verzuckerung des Inulins als das beste Beispiel für das Gegenspiel von Inversion und Reversion erscheinen. Den Verlauf der Spaltung bei Anwendung 18—20 procentiger Inulinlösungen und $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure haben bereits Hönig und Schubert näher studirt. Sie fanden, dass in weniger als einer Stunde das Maximum der Linksdrehung erreicht war und dass dann das Reduktionsvermögen weiterhin nur noch sehr wenig zunahm; auch beobachteten dieselben, dass bei dem Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung ein dextrinartiges Product entstand, das sich wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol nicht isoliren liess und das sie, entsprechend der Anschauung über das Auftreten des Dextrins bei der Stärkeverzuckerung, als Zwischenproduct, d. h. als neben der Lävulose aus Inulin entstehendes Spaltungsproduct auffassten.

Versuche über die hydrolytische Spaltung des Inulins nach den für die Inversion des Zuckers aufgefundenen Grundsätzen, also in

hochprocentiger Lösung mit minimalen Säuremengen, zeigten durch den Vergleich mit den für reine Lävulose erhaltenen Werthen, dass die scheinbare Unvollständigkeit der hydrolytischen Spaltung natürlich ebenfalls auf Reversion beruht und dass diese scheinbare Unvollständigkeit für 80procentige Lösungen bei Anwendung der grade erforderlichen Säuremenge nicht wesentlich stärker auftrat, als sie Hönlig und Schubert auch in verdünnter Lösung bei Anwendung eines entbehrlichen Säureüberschusses beobachtet hatten.

Es wurden je 3.5 g käuflichen Inulins (Wassergehalt 9.1 pCt., Aschengehalt 0.26 pCt.) entsprechend 3.175 g reiner Substanz mit wechselnden Säuremengen im siedenden Wasser erhitzt; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, die erhitzten Substanzen wurden jedesmal zu 100 ccm aufgefüllt, polarisirt und in einzelnen Fällen mit je 5 ccm der Lösung das Reductionsvermögen bestimmt.

I. Versuche mit 70 procentiger Lösung.

pCt. HCl auf Inulin	15 Minuten pCt.	25 Minuten pCt.
0.11	P — 12.7 Cu 0.2326 g	P — 14.0 Cu 0.2500 g
0.216	P — 13.8	—
0.324	P — 12.9	—

II. Versuche mit 80 procentiger Lösung.

pCt. HCl auf Inulin	15 Minuten pCt.	25 Minuten pCt.	35 Minuten pCt.
0.11	{ — 13.0 0.2500 g	— 13.3 0.2480 g	— 12.8 —
0.088	{ — 12.2 0.227 g	— 12.9 0.219 g	— —
0.066	{ — 9.6 0.1115 g	— —	— —
0.044	{ — 8.4 0.042 g	— —	— —
—	{ — 7.2 0.0081 g	— —	— —

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass bei der hydrolytischen Spaltung in 80 procentiger Lösung mit der angegebenen Säuremenge nach 25—30 Minuten das Maximum der Linksdrehung erreicht ist und dass sich aus dem zugehörigen Werthe für das Reductionsvermögen berechnet, dass sich alsdann etwa 86 pCt. der theoretischen Zuckermenge gebildet hat. Aus den Versuchsdaten von Hönig und Schubert ergibt sich, dass dieselben bei Verwendung einer 17 procentigen Lösung eine Verzuckerung zu 91 pCt., bei Verwendung einer 4.62 procentigen Lösung eine Verzuckerung zu 93.8 pCt. erhalten hatten, berechnet aus dem Reductionsvermögen beim Maximum der Linksdrehung.

X. Darstellung der Lävulose.

Der Erste, der die Lävulose in Krystallen erhalten hatte, Jungfleisch, gewann dieselbe durch 120ständiges Erhitzen mit Wasser und vorsichtiges Concentriren der Lösung zur Syrupdicke und Behandeln derselben mit kaltem absolutem Alkohol. Herzfeld schrieb 10ständiges Erhitzen des Inulins in 20 procentiger Lösung mit $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure vor, vermochte aber aus den eingedickten Syrupen luftbeständige Krystalle von dem richtigen Drehungsvermögen nicht zu erhalten. Hönig und Schubert zeigten, dass das Inulin in 18—20procentiger Lösung mit $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure im Maximum eine Stunde zur Vollendung der Verzuckerung zu erhitzen sei und dann nach dem Neutralisiren langsam auf mässig angeheiztem Wasserbade eingedampft werden müsse, um aus Alkohol Krystalle zu liefern; wir verdanken dieser schönen Arbeit die Feststellung der physikalischen Constanten der wichtigen Zuckerart und den endgiltigen Nachweis der Identität der aus Inulin und aus Rohrzucker entstehenden Lävulose.

Die Reindarstellung der Lävulose bietet um so grössere Schwierigkeiten, je länger die Lösung der Einwirkung der starken Säure ausgesetzt war, je mehr Reversionsproducte also gebildet worden sind. Auch beim Eindampfen der neutralisirten Lösungen ist die grösste Vorsicht nothwendig, da bei einigermaassen höherer Temperatur die Syrupe sich schnell tiefdunkel färben und die nie ganz vermeidliche Condensation beim Ueberhitzen der Syrupe sehr erheblich stärker wird, so dass krystallisirte Lävulose dann kaum mehr daraus zu erhalten ist.

Die oben angeführten Versuche über die hydrolytische Spaltung des Inulins in concentrirter Lösung ermöglichen es, direct und leicht einen hochconcentrirten, fast reinen Lävulosesyrup zu erhalten, der durch einmaliges Umkrystallisiren in reichlicher Ausbeute chemisch reine Lävulose liefert.

Die Ausführung des Darstellungsverfahrens, nach welchem die Lävulose von allen Monosen bei weitem am leichtesten und schnellsten rein aus ihrer Muttersubstanz gewonnen werden kann, gestaltet sich folgendermaassen:

Für die Umwandlung von ganz reinem, aschefreiem Inulin sind sehr geringe Säuremengen anzuwenden und zwar ebenso wie für die Inversion des Zuckers 0.01 pCt.; für Inulin bis 0.2 pCt. Aschengehalt ist etwa die Hälfte, für Inulin von 0.2—0.4 pCt. Aschengehalt $\frac{4}{10}$ der Asche an Salzsäure zu nehmen; eine weitere Reinigung des käuflichen Inulins, wenn der Aschengehalt nicht höher ist als 0.4 pCt., ist für die Darstellung von Lävulose überflüssig.

In einem Erlenmeyer'schen Kolben von $\frac{1}{2}$ L Inhalt werden 50 ccm Wasser und die nach obigen Angaben auf den Aschengehalt berechnete Menge Normalsalzsäure (z. B. für 0.26 pCt. Asche 5 ccm Normalsalzsäure) gegeben und 200 g käuflichen Inulins eingeschüttet; es empfiehlt sich nicht, Wasser und Säure auf das bereits im Kolben befindliche Inulin zu geben, da die geringe Flüssigkeitsmenge nicht hinreicht, das Inulin vollständig zu benetzen und dann das am Boden liegende unbenetzte Inulin sehr fest anbackt. Unter öfterem Umrühren wird die Masse in dem durch einen Kork leicht verschlossenen Kolben in siedendem Wasser erhitzt (die Temperatur auf dem Wasserbade genügt nicht), wobei sie erweicht und sich schnell in einen dünnflüssigen Syrup verwandelt. Nach etwa halbstündiger Digestion, vom Beginn des Erweichens der ganzen Masse an gerechnet, ist die hydrolytische Spaltung bis zum Optimum vorgeschritten und der weiteren Einwirkung der Säure wird durch Einrühren von etwas überschüssigem kohlensaurem Kalk oder der berechneten Menge Bikarbonat ein Ziel gesetzt.

Der kaum gefärbte Syrup, in dem noch einige wenige Klümpchen unverzuckertes Inulin schwimmen dürfen, wird in 1 L angewärmten käuflichen absoluten Alkohols gegossen, die Lösung mit einer Messerspitze Blutkohle versetzt, nach 12stündigem Stehen von der geringen Menge abgeschiedenen Syrups abgegossen und filtrirt.

Einige Fruchtzuckerkryställchen, für deren gütige Ueberlassung ich Herrn Prof. B. Tollens zu grossem Danke verpflichtet bin, in diese farblose alkoholische Lösung eingetragen, genügten, um eine Krystallisation ganz weisser und vollkommen reiner Lävulose beginnen zu lassen.

Da sich jedoch aus dieser Lösung, die noch die gesammte Wassermenge des Syrups enthält, verhältnissmässig wenig abscheidet, wird die filtrirte alkoholische Lösung am besten sofort unter gelindem Erwärmen in vacuo bis zum dicken Syrup eingedampft. Der zurückbleibende, ganz helle, noch stark alkoholartige Syrup schmeckt rein süss, beginnt nach dem Einrühren einiger Fruchtzuckerkryställchen

in vacuo über Schwefelsäure sofort zu erstarren und hat sich in 2 bis 3 Tagen in eine rein weisse, körnige Masse verwandelt, die wie der durch Ausrystallisiren von Glukose fest gewordene Invertzucker aussieht. Das Abdampfen des Alkohols bei gelinder Wärme zur Entwässerung des Syrups ist dem von Jungfleisch für den gleichen Zweck empfohlenen Anrühren mit kaltem absoluten Alkohol vorzuziehen, weil es keinen Verlust an Lävulose bedingt.

Der so erhaltene dicke Syrup oder die erstarrte Krystallmasse werden in der 3—4fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst; nach 12stündigem Stehen wird die Lösung abgegossen. Beim Eintragen einiger Fruchtzuckerkryställchen in die klare Lösung und Reiben mit einem Glasstabe beginnt sofort die Krystallisation, und nach 24 Stunden hat sich $\frac{1}{3}$, nach weiteren 3 Tagen noch $\frac{1}{6}$ des angewandten Syrups an völlig reiner, wasserfreier Lävulose abgeschieden; weitere Mengen lassen sich durch Eindampfen der farblosen Mutterlaugen bei gelinder Wärme erhalten.

Die hydrolytische Spaltung in concentrirter Lösung unter Anwendung minimaler Säuremengen, die für jedes Kohlehydrat besonders bestimmt werden müssen und unter Berücksichtigung des Aschengehaltes der Substanz, dürfte auch für die Darstellung der andern Monoseu mit Vortheil Anwendung finden können. Wenn die Versuchsbedingungen richtig gewählt sind, wird meist die Reversion bei der hydrolytischen Spaltung concentrirter Lösungen geringer sein, als beim Eindampfen verdünnter Lösungen auf die gleiche Concentration; überdies wird die Reversion beim Eindampfen neutralisirter Lösungen meist zu Producten führen, die den Monosen näher stehen und deshalb schwerer von ihnen zu trennen sind. Vor allem aber bietet die hydrolytische Spaltung in concentrirter Lösung den Vortheil, weitaus bequemer und rascher zum Ziele zu führen; auch hat man es in der Hand, falls das Ausgangsproduct von der Monose leichter zu trennen ist, als die Reversionsproducte, durch partielle hydrolytische Spaltung die Reversion, die ja erst gegen Ende des Processes stark zunimmt, fast ganz zurücktreten zu lassen.

Für reinere Ausgangsmaterialien empfiehlt sich die Anwendung der Salzsäure, da hier die erforderlichen Mengen im allgemeinen so gering werden, dass sie als freie Säure, Kochsalz oder Chlorcalcium die Reindarstellung der Producte nicht stören. Bei aschereicheren Substanzen wird man Schwefelsäure verwenden und dieselbe mittels Calciumcarbonat entfernen, wenn eine Reinigung des erhaltenen Syrups durch Lösen in Alkohol nachfolgt; für aschereichere Producte endlich, die nur aus Wasser umkrystallisirt werden sollen, wird man wegen der Löslichkeit des Gypses Flusssäure vorziehen, die auch concentrirten Lösungen durch Calciumcarbonat leicht entzogen werden kann; heisse 70—80 procentige Zuckerlösungen lassen sich unter starkem

Saugen leicht filtriren, zumal, wenn es sich um die Trennung von geringen Mengen Niederschlag handelt.

Versuche über die Inversion und Reversion des Milchzuckers, die dem Abschlusse nahe sind, werden Gegenstand einer folgenden Abhandlung sein.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. A. Kollrepp, der mich bei der Durchführung der beschriebenen Versuche auf's eifrigste unterstützt hat, an dieser Stelle verbindlichst zu danken.

Berlin, im Juni 1890.

B e r i c h t i g u n g :

Jahrg. XXIII, No. 10, S. 1666, Z. 11 v. o. lies: »fast unlöslich«.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Juli 1890, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.
