

Unter den Oxydationsproducten ist nach Kiliani Glykolsäure vorhanden, und auch wir erhielten aus den Filtraten von den Gemengen von oxalsaurem und weinsaurem Calcium durch Versetzen mit Kalkmilch, Abfiltriren des Niederschlages und Eindunsten nadelige Krystalle, welche sich wie glykolsaures Calcium verhielten.

Agric.-chem. Labor. d. Univ. Göttingen.

208. Robert H. Smith und B. Tollens:

Untersuchungen über die Polarisation und die Reductionskraft der Sorbose.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

A. Allgemeines.

Ueber die Sorbose sind wegen der Schwierigkeiten, welche die Gewinnung dieses Zuckers früher bot, weniger ausgedehnte Untersuchungen als über manche andere Zuckerarten ausgeführt worden, und so ist auch das Verhalten der Sorbose zum polarisirten Licht und gegen alkalische Kupferlösungen weniger studirt worden als dasjenige von z. B. der Glucose (Dextrose, Traubenzucker).

Seit einigen Jahren war der Eine von uns (Tollens) im Besitze einer grösseren Menge von Sorbose, und dies hat uns veranlasst, einige Versuche besonders über das oben genannte Verhalten der Sorbose anzustellen.

Die Sorbose hat Tollens aus Vogelbeersaft hergestellt, und zwar nach dem alten Verfahren des Stehenlassens während längerer Zeit. Mehrere Jahre hatte indessen der Vogelbeersaft keine Sorbose geliefert, es war dagegen gelungen, in nicht unbedeutender Menge Sorbit aus demselben zu gewinnen, und es ist u. a. die Untersuchung von Hitzemann und Tollens¹⁾ mit so hergestelltem Sorbit ausgeführt.

Erklärlicherweise versuchte Tollens die Inficirung der Vogelbeersäfte mit oxydirenden Fermenten, welchen bekanntlich schon vor Bertrand's²⁾ genauen Untersuchungen die Bildung der Sorbose aus dem Sorbit zugeschrieben wurde, und in der That zeigte die Einführung von etwas Substanz aus der Kahldecke von Fässern mit säuernden Gurken Erfolg. Die eingebrachten Organismen breiteten sich all-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1048.

²⁾ Bull. soc. chim. (3), 15 627.

mählich zu einer Decke aus, welche die äusseren Kennzeichen des *Bacterium xylinum* Brown besass, zuerst gallertartig war, sich bei zeitweiligem Ersatz der verdunsteten Flüssigkeit erhielt und beim allmählichen Eintrocknen der Flüssigkeit der Schalen als trockne papierartige Decke oberhalb des Syrups suspendirt blieb.

Von Zeit zu Zeit genommene, auf Objectträgern eingetrocknete Tropfen der Flüssigkeiten zeigten nach dem Impfen mit einer Spur Sorbose stets besser werdende Krystallisation, und, als diese nicht mehr zuzunehmen schien, wurden die eingetrockneten, krystallinisch gewordenen Syrupe endlich durch Leinen gepresst und die zurückgebliebene Masse durch mehrmals wiederholte Krystallisation aus Wasser, zuletzt mit Blutkohle, in schön weisse, grosse Krystalle verwandelt, oder aber die Sorbose wurde als Krystallpulver gewonnen, indem die fast reinen Krystalle mit wenig Wasser bei 100° geschmolzen wurden, der so entstandene Syrup mit seinem doppelten Volum an 93-procentigem Alkohol und etwas Blutkohle vermischt, noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmt und durch einen Heisswassertrichter filtrirt wurde. Am folgenden Tage wurde die abgeschiedene Sorbose abgesogen, mit Alkohol und nachher Aether nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

In anderen Fällen haben wir den lange gestandenen Vogelbeersaft mit Bleiessig versetzt, nach dem Abfiltriren, Pressen und Beseitigen des Bleiessig-Niederschlages und dem Entbleien der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Filtrat im Vacuum eingedampft und die so erhaltenen Krystalle auf die obige Art weiter gereinigt.

Da die früher von Tollens in Gemeinschaft mit Wehmer¹⁾ angestellte Prüfung der Sorbose auf Lävulinsäurebildung durch Erhitzen mit Salzsäure ein vielleicht nicht ganz einwandfreies Resultat ergeben hatte, hat Tollens den Versuch wiederholt, indem er 10 g Sorbose mit 50 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure im Wasserbade 5 Stunden lang kochte, das entstandene Humin abfiltrirte und das Filtrat nach Zusatz von noch 5 ccm concentrirter Salzsäure wieder einige Stunden im Wasserbade kochte²⁾. Das mit Calciumcarbonat gesättigte und eingedampfte Filtrat gab nach dem Versetzen mit Salzsäure an Aether eine saure Substanz ab, welche auf die gewöhnliche Weise erst in Zinksalz und dann in Silbersalz verwandelt wurde. Das in Sechsecken krystallisirte Silbersalz lieferte 48.43 pCt. Silber, während lävulinsaures Silber 48.40 pCt. Silber verlangt.

Die Sorbose zeigt ferner sehr schön die für Fructose (Lävulose) charakteristische rothe Reaction mit Resorcin und Salzsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 243, 320.

²⁾ Im Ganzen wurden aus den obigen 10 g Sorbose 3.3 g Humin erhalten

Wenn in dieser Hinsicht die Sorbose auch sich der Fructose ähnlich verhält, so zeigt sie sich doch in anderer Hinsicht sehr verschieden von der Fructose. So gelang es uns nicht, auf die Weise, welche bei der Fructose sofort zum Ziel führt, eine Kalkverbindung der Sorbose herzustellen, denn als wir gleichzeitig in Sorboselösung und in Fructoselösung nach der Peligot'schen Vorschrift Kalk eintrugen, erstarrte die Fructoselösung sehr bald, in der Sorboselösung zeigte sich dagegen nichts Derartiges, indem der Kalk unter theilweiser Lösung zwar gelbe Farbe aber keinerlei Verdickung hervorbrachte.

Ferner gelang es nicht, auch nur irgend eine der Verbindungen, wie sie die Fructose mit den Haloïdsalzen der Metalle der alkalischen Erden liefert (s. die vorhergehende Abhandlung), zu erhalten.

Die Sorbose ist somit weniger als die Fructose zu Verbindungen mit Basen oder Salzen geneigt.

B. Polarisation der Sorbose.

Für die spezifische Drehung der Sorbose ist in neuerer Zeit für die gewöhnliche, nicht näher bestimmte Temperatur in 10-procentiger Lösung von Wehmer und Tollens¹⁾ $[\alpha]_D = -43.4^\circ$ gefunden worden, und dies stimmt zu den früheren Angaben von $[\alpha]_r = -36^\circ$ (Pelouze) und $[\alpha]_D = -46.6^\circ$ (Berthelot)²⁾.

Wünschenswerth waren genauere Untersuchungen mit Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur und der Concentration der Lösungen auf die spezifische Drehung.

Zu unserer Untersuchung trockneten wir die lufttrockne, möglichst reine, gepulverte Sorbose eine halbe Stunde lang bei $50-60^\circ$ und wogen die über Schwefelsäure abgekühlte Substanz in zur Herstellung von 5-, 10-, 20-, 30-, 40-, 50-procentigen Lösungen passenden Mengen möglichst schnell in einem Wägegläschen von ca. 40 ccm Inhalt ab, wogen die mit einer Bürette abgemessenen Mengen Wasser dazu, lösten in der Kälte oder in gelinder Wärme und bestimmten darauf das spezifische Gewicht d_4^{20} mittels des Sprengel-Landolt'schen Pyknometers unter Benutzung der Formel³⁾

$$d_4^{20} = \frac{F}{W} 0.99705 - 0.0012.$$

¹⁾ Ann. d. Chem. 243, 314.

²⁾ Ferner haben in der allerneuesten Zeit Lobry de Bruyn und van Ekenstein (Rec. d. trav. d. Pays-Bas 19, 1) für *d*-Sorbose bei 17° für 4-procentige Lösung $[\alpha]_D = -42.7^\circ$, für 1-procentige Lösung $[\alpha]_D = -40.3^\circ$ gefunden.

³⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1. Aufl. 137.

Die Drehung bestimmte der Eine von uns (Smith) mit dem neuen Landolt-Lippich'schen Polarisationsapparate¹⁾ mit 3-theiligem Gesichtsfelde und Vorrichtung zur Temperatur-Regulirung. Dieser vorzügliche Apparat, welcher uns von Hrn. Geh. Rath Fleischmann freundlichst geliehen worden ist, erlaubt Ablesungen, welche unter sich höchstens um 1—2 Hundertstel Grade differiren.

Zur Regelung der Temperatur benutzten wir den mit Asbest umhüllten Kasten, in welchem das 100 mm lange Beobachtungsrohr von Wasser umgeben ist. In einem Loche des Deckels dieses Kastens haben wir ein Thermometer von Franz Müller in Bonn, in einem anderen einen aus Glas hergestellten einfachen Rührer befestigt, welcher durch eine Turbine in beständiger Bewegung gehalten wurde.

Die Polarisationen wurden zuerst bei der gerade herrschenden Zimmertemperatur beobachtet, dann wurde eine sehr kleine Flamme unter den Wasserkasten gestellt, bis die Temperatur 20° erreicht und diese durch Regulirung des Flämmchens einige Zeit constant erhalten war, worauf die Ablesungen bei 20° erfolgten; durch Vergrößerung des Flämmchens wurden die Temperaturen 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° erreicht, und es wurden die Drehungen der Lösungen bei diesen Temperaturen beobachtet.

Stets wurden 5 Beobachtungen des Nullpunktes und 5 Beobachtungen bei eingeschobenem Rohr ausgeführt und das Mittel der wenig differirenden Einzelablesungen genommen.

Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle I, die aus denselben berechneten specifischen Drehungen in der Tabelle II niedergelegt.

Beim Betrachten dieser Zahlen sieht man sofort, dass die specifische Drehung der Sorbose mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und mit dem Steigen der Concentration zunimmt.

Wenn man für jede der untersuchten Lösungen die Temperaturen und die zugehörigen specifischen Drehungen in ein Liniennetz einträgt, erhält man ziemlich regelmässige, sanft abfallende Curven, welche der geraden Linie sehr nahe stehen; durch passende Benutzung von drei, gut zu dem Verlauf der Curven passenden Werthen erhält man Formeln, welche den Einfluss der Temperatur auf die specifischen Drehungen der Lösungen verschiedener Concentration ausdrücken.

Mit diesen Formeln haben wir die specifische Drehung berechnet, welche bei 20° und bei 30° den Lösungen der obigen Concentration zukommt. (Tabelle III.)

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl. 320; diese Berichte 28, 3102.

Tabelle I.

Procent- gehalt der Lösungen an Sorbose	Sorbose g	Wasser g	Spec. Gewicht der Lösungen d ₄ ²⁰	Abgelesene Drehungen bei						
				Zimmer- temperatur d. C.	20°	30°	40°	50°	60°	70°
5.00	1.6263	30.8983	1.0176	(16°) 2.150°	2.144°	2.130°	2.118°	2.070°	2.040°	1.990°
9.97	2.6561	23.9717	1.0381	(16°) 4.478°	4.424°	4.392°	4.338°	4.298°	4.168°	4.058°
19.90	4.9852	20.0705	1.0804	(14°) 9.384°	9.328°	9.262°	9.136°	8.988°	8.766°	8.518°
29.98	8.5940	20.0729	1.1264	(17°) 14.902°	14.814°	14.670°	14.500°	14.206°	13.948°	13.532°
39.93	15.8532	20.8508	1.1745	(16°) 21.002°	20.810°	20.640°	20.370°	20.026°	19.546°	19.038°
50.00	20.0068	20.0044	1.2268	—	27.674°	27.529°	27.346°	27.060°	26.491°	25.126°

Tabelle II.

Annähernder Procentgehalt	Zimmer- temperatur	Specifiche Drehung bei						
		20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
5	(16°) — 42.372°	42.254°	42.136°	41.851°	40.625°	40.381°	40.092°	39.109°
10	(16°) — 43.245°	42.998°	42.723°	42.414°	41.893°	41.507°	40.232°	39.189°
20	(14°) — 43.664°	43.654°	43.402°	43.095°	42.508°	41.820°	40.787°	39.633°
30	(17°) — 44.121°	44.101°	43.870°	43.444°	42.940°	42.069°	41.305°	40.073°
40	(16°) — 44.788°	44.737°	44.365°	44.012°	43.436°	42.702°	41.679°	40.596°
50	—	45.113°	44.876°	44.578°	44.014°	43.184°	42.192°	40.959°

Tabelle III.

Annähernde Concentration der Lösungen	[α] _D bei 20°		[α] _D bei 30°
	Gefunden	Berechnet	
5 pCt.	42.254	42.995	42.136
10 »	42.993	43.126	42.879
20 »	43.645	43.675	43.526
30 »	44.101	44.100	43.895
40 »	44.737	44.722	44.451
50 »	45.113	45.113	44.923

Aus den für 20° berechneten Zahlen haben wir endlich folgende Formel ermittelt, welche die Veränderungen der spezifischen Drehung darstellt, welche mit der Aenderung des Procentgehaltes der Lösungen eintreten:

$$[\alpha]_D^1) \text{ bei } 20^\circ = -(42.65 + 0.047 p + 0.00007 p^2)^0.$$

Folgende Zusammenstellung zeigt den Grad der Uebereinstimmung unserer experimentell erhaltenen Zahlen der Tabelle II mit den nach der obigen Formel berechneten:

Concentration der Lösungen	Gefunden [α] _D s. Tabelle II	Berechnet ²⁾ [α] _D
5.00 pCt.	42.254 ⁰	42.887
9.97 »	42.993 ⁰	43.126
19.90 »	43.654 ⁰	43.613
29.98 »	44.101 ⁰	44.122
39.93 »	44.737 ⁰	44.638
50.00 »	45.113 ⁰	45.175

Die Veränderungen, welche Temperaturschwankungen hervorbringen, sind unbedeutend, wenn es sich um Temperaturen handelt, welche sich nur wenig von den gewöhnlichen Zimmertemperaturen entfernen; so ist z. B. nach der Tabelle III die Abnahme von [α]_D beim Erwärmen der Sorboselösungen von 20° auf 30° folgende:

Annähernde Con- centration der Sorboselösung	Abnahme von [α] _D von 20 - 30°	Abnahme für 1°
5 pCt	0.159 ⁰	0.016 ⁰
10 »	0.247 ⁰	0.025 ⁰
20 »	0.149 ⁰	0.015 ⁰
30 »	0.205 ⁰	0.020 ⁰
40 »	0.271 ⁰	0.027 ⁰
50 »	0.190 ⁰	0.019 ⁰
Mittel	0.203 ⁰	0.020 ⁰

1) Statt dieser genaueren Formel wird man in den meisten Fällen die folgende einfachere anwenden können. [α]_D bei 20° = -(42.65 + 0.0468 p).

2) Für sogenannte 100-procentige Lösung würde sich [α]_D = - 47.829⁰ berechnen.

Man wird folglich von den nach der obigen Formel für 20°

$$[\alpha]_D = - (42.65 + 0.047 p + 0.00007 p^2)^{\circ}$$

ausgerechneten specifischen Drehung für jeden Temperaturgrad oberhalb 20° 0.02° abziehen (und umgekehrt für Temperaturen unterhalb 20° verfahren); folglich wird die Formel für Beobachtungen bis etwa 30° zu:

$$[\alpha]_D = - (42.65 + 0.047 p + 0.00007 p^2 - [t - 20] 0.02)^{\circ}.$$

Für 10-procentige Lösungen ist z. B. die specifische Drehung bei 20° = - 43.13° und bei 30° = - 42.93°.

C. Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung der Sorbose mit Fehling'scher Lösung.

Ueber das quantitative Verhältniss, in welchem Sorbose Fehling'sche Lösung reducirt, ist bis jetzt nichts bekannt gewesen. Wir haben deshalb das Verhalten der Sorbose beim Erhitzen mit überschüssiger Fehling'scher Lösung untersucht und ein Verfahren zur Bestimmung derselben nach Soxhlet-Allihn'scher Methode ausgearbeitet.

Folgende Lösungen haben wir angewandt:

a.	b.
34.639 g Kupfervitriol zu 500 ccm gelöst.	173 g Seignettesalz, 54.6 g Natriumhydroxyd zu 500 ccm gelöst.
c. Sorboselösung.	

Von unmittelbar vorher bei 55° getrockneter Sorbose wurden je 5 g zu 500 ccm gelöst, sodass die Lösung nahezu 1-procentig war.

Zu den Bestimmungen wurden 25 ccm der Lösung a, 25 ccm der Lösung b, 50 ccm Wasser in einem Becherglase zum Kochen erhitzt und mit 25 ccm der betreffenden Sorboselösung, welche aus bestimmten Mengen der obigen Lösung c und dem an 25 ccm fehlenden Quantum Wasser gebildet wurden, versetzt; dann wurde wieder zum Sieden erhitzt und dies 3 Minuten unterhalten. Dann wurde durch ein Asbestrohr filtrirt, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen, im Wasserstoffstrom reducirt u. s. w.

Die Asbeströhrchen waren vom Glasbläser Greiner in München nach Soxhlet'schem Muster mit eingedrücktem Siebplättchen aus fein durchlochtem Platinblech versehen und mit einer möglichst dünnen Schicht Asbest von Hoefel in Kufstein beschickt.

Vor dem Gebrauch wurden die Asbeströhrchen mehrmals mit Fehling'scher Lösung und mit Salpetersäure ausgewaschen, dann zeigte sich das Gewicht derselben bei wiederholter Benutzung soweit

constant, dass die Verminderung des Gewichtes bei der Benutzung nie ein Milligramm überstieg. Diesen Fehler, welcher bei Anwendung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungsmethode mittels Asbest wohl immer auftritt, haben wir nicht berücksichtigt.

In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate der Versuche:

Angewandt		Enthaltend Sorbitose	Erhalten an Kupfer		
I-procentige Sorbitlösung c	Wasser		I	II	Mittel
ccm	ccm	mg	mg	mg	mg
2	23	20	81.6	31.8	31.7
5	20	50	77.2	76.8	77.0
10	15	100	152.2	153.0	152.6
15	10	150	224.4	224.5	224.45
20	5	200	295.3	295.2	295.25
25	—	250	362.3	362.0	362.1

Trägt man diese Zahlen als Abscissen und Ordinaten in ein Liniennetz ein, so erhält man eine fast gerade und nur sehr schwach gebogene Linie, und man kann das Verhältniss zwischen Milligramm Kupfer und Milligramm Sorbitose durch die Formel

$$A. \text{ Sorbitose} = \text{Kupfer} \times 0.649 + (\text{Kupfer} - 77)^2 \cdot 0.00018$$

(in welcher, wenn Kupfer weniger als 77 mg, also die in's Quadrat zu erhebende Grösse negativ ist, man dies Quadrat nicht positiv, sondern ebenfalls negativ rechnet und also die durch Multiplication mit 0.00018 erhaltene Grösse von dem Werthe Kupfer $\times 0.649$ abzieht) ausdrücken.

Eine andere Formel, welche etwas weniger übereinstimmende Werthe liefert, ist

$$B. \text{ Sorbitose} = \text{Kupfer} [0.649 + (\text{Kupfer} - 77)0.00014].$$

Im Folgenden sind die oben angewandten und die nach den Formeln berechneten Sorbitosemengen gegenüber gestellt¹⁾.

¹⁾ Einige andere Versuche gaben folgende Resultate:

Sorbitose	Kupfer		Mittel
	I.	II.	
0.1200	0.1816	0.1801	0.1808
0.2000	0.3003	0.2989	0.2996
0.2459	0.3663	0.3639	0.3651
	Berechnet Sorbitose		
	nach Formel A	nach Formel B	
	0.1193	0.1176	
	0.2034	0.2041	
	0.2519	0.2517.	

Gewogenes Kupfer	Sorbitose		Nach Formel B berechnet
	Angewandt	Nach Formel A berechnet	
	mg	mg	
31.7	20	20.2	20.4
77.0	50	50.0	50.0
152.6	100	100.1	100.7
224.4	150	149.6	150.3
295.3	200	200.3	200.7
362.1	250	249.6	249.5

In der folgenden kleinen Tabelle findet man einige andere, mittels der obigen Formeln berechnete Mengen Sorbitose, welche dem daneben stehenden Kupfer entsprechen, und in Col. 4 die der Allihn'schen Tabelle für Glucose (Traubenzucker) entnommenen entsprechenden Zahlen.

Kupfer	Sorbitose nach		Glucose
	Formel A	Formel B	
	mg	mg	
50	32.3	32.3	25.9
100	65.0	65.2	50.9
150	98.3	98.9	76.5
200	132.5	133.2	102.6
250	167.9	168.3	129.2
300	203.6	204.1	156.5

Man sieht, dass von der Sorbitose grössere Mengen als von der Glucose erforderlich sind, um gleiche Mengen Kupfer als Oxydul abzuscheiden, und dass folglich die Sorbitose eine erheblich geringere Reduktionskraft besitzt als die Glucose.

Da die Zahlen der Colonne 2 und 3 sich zu denen der Colonne 4 wie 4:5 bis 5.2 verhalten, nimmt, während bekanntlich 1 Mol. Glucose ca. $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung aufnimmt, 1 Mol. Sorbitose bei der gleichen Reaction nur ca. 2 Atome Sauerstoff auf.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.