

Substanz nicht angängig erschien, so wurde sie lediglich vacuum-trocken analysirt.

0.2056 g Sbst.: 0.3972 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 760 mm).

C₈H₇NO₄. Ber. C 53.04, H 3.86, N 7.73.

Gef. » 52.69, » 4.12, » 8.20.

Das aus der Säure dargestellte Silbersalz stimmte mit dem oben beschriebenen überein.

0.1852 g Sbst.: 0.1015 g Ag.

C₈H₅NO₄Ag₂. Ber. Ag 54.59. Gef. Ag 54.80.

Das Kupfersalz krystallisirt in schwerlöslichen, kleinen, grünen Tüfelchen.

0.1821 g Sbst.: 0.0471 g Cu.

C₈H₅NO₄Cu. Ber. Cu 26.09. Gef. Cu 25.86.

Aus 5 g roher α -Aminosäure wurde durch Diazotiren¹⁾ α -Oxyphthalsäure hergestellt und diese ohne weitere Reinigung durch Kochen mit Acetylchlorid in das bei 145—146° schmelzende α -Oxyphthalsäureanhydrid verwandelt: Ausbeute 2 g aus 5 g Aminosäure.

Um den noch nicht bekannten Dimethylester der α -Methoxyphthalsäure darzustellen, erhitzte ich das Anhydrid mit der nach der Gleichung $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{ONa} + 2\text{CH}_3\text{J} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_4\text{O} + 2\text{NaJ}$ berechneten Menge von Natriummethylat in Holzgeist und Jodmethyl im Einschlussrohr 1 Stunde auf 100°. Nach dem Verjagen des Holzgeistes und Waschen mit Wasser bildete der Ester ein erstarrendes Oel und krystallisirte aus viel heissem Wasser in kleinen Nadelchen vom Schmp. 71°.

0.1516 g Sbst.: 0.3278 g CO₂, 0.0763 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₅. Ber. C 58.93, H 5.36.

Gef. » 58.97, » 5.59.

554. Edmund O. von Lippmann: Zur Inversion des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 29. October 1901.)

In einer, mit dem obigen Titel überschriebenen Notiz (diese Berichte 33, 3560 [1900]), wies ich auf gewisse Schwierigkeiten hin, welche die neuere Theorie der Zuckerinversion noch bietet; ich hob als solche besonders hervor:

1. Die Hypothese von Arrhenius, nach der eine unter Wärmeverbrauch erfolgende Umlagerung des gewöhnlichen Zuckers in »activen«

¹⁾ A. Bernthsen und A. Semper, diese Berichte 19, 166 [1886] und 20, 937 [1887].

Zucker stattfindet, wobei aber die Ursachen des Wärmeverbrauches, sowie die Natur des »activen« Zuckers unerklärt bleiben.

2. Die Annahme Rothmund's, dass die Inversionsgeschwindigkeit für Salzsäure deshalb mit steigendem Drucke falle, weil dieser die Zahl der activen Moleküle vermindere, deren Lösung ein grösseres Volumen aufweisen müsse als die Lösung der inactiven Moleküle, während doch thatsächlich bei der Inversion Contraction stattfindet und bei anderen Säuren, z. B. Phosphorsäure, die Inversionsgeschwindigkeit mit steigendem Drucke zunimmt.

3. Die Hypothese einer elektrolytischen Dissociation des Nichtleiters Zucker in Glykose- und Fructose-Ionen, unter primärer Umlagerung in eine »salzartige Modification vom Charakter eines Neutral-salzes« und unter Volumzunahme.

Diese Schwierigkeiten suchte Hr. H. Euler in einem, kürzlich in diesen Berichten (34, 1568 [1901]) veröffentlichten Aufsätze zu beheben, und zwar wesentlich durch folgende Argumente, denen eine kurze Erläuterung angeschlossen sei:

Zu 1. wird, wenn ich den Sinn des nicht ganz deutlich Ausgesprochenen richtig verstehe, die Annahme besonderer »activer« Zuckermoleküle jetzt fallen gelassen, und wo Arrhenius sich solcher bediente, kommen fortan nur Rohrzucker-Ionen ins Spiel. Das Verhältniss zwischen dem Wärmeverbrauche nach Arrhenius und der Wärmentwicklung bei totaler Inversion des Zucker-Moleküles bleibt vorerst unerörtert, und an Stelle der Frage nach der Natur des activen Zuckers tritt die nach der Natur der Zucker-Ionen; sie wird dahin beantwortet, dass sich Anion und Kation des Zuckers zunächst nicht bestimmen lassen; Glykose und Fructose, wie früher vermuthet, scheinen sie also nicht zu sein.

Zu 2. ergibt sich die Folgerung, dass die Theorie zu Schlüssen auf die Inversionsgeschwindigkeit nicht berechtigt, sondern nur zu solchen auf die Art und Richtung der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den Systemen (Zucker—Wasser) und (Glykose—Fructose), und dass Rothmund's Befunde insoweit mit der Theorie stimmen. Hier bleiben die von Rothmund vorausgesetzten Volumverhältnisse unerörtert; der Befund Stern's wird dadurch erklärt, dass Phosphorsäure zu den schwachen Säuren gehöre (eine Grenze zwischen starken und schwachen Säuren lässt sich bekanntlich in scharfer Weise nicht ziehen, wie denn z. B. schon die Schwefelsäure gelegentlich zu Letzteren gerechnet wird).

Zu 3. ist von der Hypothese der unter Volumzunahme verlaufenden primären »Umlagerung« nicht mehr die Rede, sie scheint also nicht aufrecht erhalten zu werden. Wie nach Helmholtz keine absoluten Nichtleiter, so soll es auch keine absoluten Nichtelektrolyte

geben. Die Annahme, dass die Hydrolyse unter Vermittelung der (ihrer Natur nach noch unbekanntes) Zucker-Ionen verlaufe, soll eine einfache Beschreibung der katalytischen Inversion ermöglichen, und die Rolle des Wasserstoffions H^+ (gegenüber jener eines anderen Ions, z. B. des K^+ aus KCl) ersehen lassen; auch sollen die Befunde Kullgren's und Madsen's zeigen, dass Rohrzucker, Glykose und Fructose schwache Säuren, demnach schwach elektrolytisch dissociirt seien, allerdings so schwach, dass die Methoden der Leitfähigkeit zum Nachweise der Dissociation versagen.

Was nun die Beschreibung des Inversionsvorganges betrifft, so scheint sie durch die Annahme mitwirkender Zucker-Ionen nicht überzeugender auszufallen als ehemals; dass der Rohrzucker durch die Einwirkung von Wasserstoff-Ionen leicht invertirt wird, ist eine Thatsache, die man eben bisher nur anerkennen, nicht aber aus den Eigenschaften des Wasserstoff-Ions ableiten kann, da wir, wie auch Sackur jüngst wieder mit Recht bemerkte (Zeitschr. für physikal. Chem. 38, 160), von den Ursachen der sogenannten katalytischen Wirkung der Wasserstoff-Ionen überhaupt nichts wissen. Dass nun jene Thatsache, sowie die Rolle des Wasserstoff-Ions, verständlicher werde, falls man eine Dissociation des sich auflösenden Rohrzuckers annimmt, ist nicht leicht einzusehen; denn der, unter dem Einflusse der Wasserstoff-Ionen eintretende Zerfall schon des ersten der in Lösung gehenden Zuckermoleküle bleibt ebenso unerklärlich, wie der später erfolgende aller Uebrigen.

Was die Befunde der HHrn. Madsen und Kullgren anbelangt, so stehen sie gewiss zweifellos fest, ob dies aber auch für die gegebenen Deutungen zutrifft, kann doch wohl noch fraglich erscheinen. Die von Madsen (Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 290) beobachtete Reaction zwischen Zuckerarten und Alkali führt beim Rohrzucker offenbar zur Bildung von Alkalisaccharat, aber bei der Glykose und Fructose, die (namentlich die Letztere) durch Alkali sehr leicht verändert werden, und deren Alkaliverbindungen sehr unbeständig sind, kommen vielleicht auch Zersetzungen mit in das Spiel, sodass die Quelle der gemessenen Wärmetönungen nicht ohne Weiteres eindeutig feststeht. Statt von der Saccharatbildung sogleich von einer »Neutralisation« der Zuckerarten sprechen, heisst übrigens in gewissem Sinne das schon vorausnehmen, was man erst zu beweisen wünscht, dass nämlich die Zuckerarten »Säuren« seien; denn angesichts des ganz verschiedenen Verhältnisses von Säuren und Zuckern, Salzen und Saccharaten, kann doch von »Neutralisation« allenfalls nur in jenem sehr übertragenen Sinne die Rede sein, der etwa auch den Alkohol oder das Glycerin als »Säuren« anzusehen gestattet, weil sie Alkoholate oder Glycerate bilden. — Die von Kullgren (ebenda 37, 613) vorge-

tragenen und auch ausdrücklich als solche bezeichneten Hypothesen sind (ebenso wie die beobachteten, keineswegs eindeutigen Erscheinungen) sehr verwickelter Natur, und erklären zudem die Verlangsamung der Essigester-Verseifung durch Natron bei Zusatz von Rohrzucker, Glycerin, Aceton, Alkohol und Methylalkohol nur beim Rohrzucker vorwiegend durch Saccharat-Bildung, während beim Glycerin zum Theil, bei den anderen Substanzen fast durchaus, ganz andere Ursachen wirksam sein sollen; die ungefähre Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Zahlen erscheint überdies dadurch im Werthe etwas herabgemindert, dass in die Rechnung einige zum Theil sehr schwer zu controllirende Voraussetzungen eingeführt werden, indem z. B. der Dissociationsgrad des Natriumsaccharates gleich dem der Capronsäure und der Einfluss des (seiner Natur nach noch garrnicht bekannten) Saccharat-Ions auf die Leitfähigkeit gleich dem des Acetat-Ions gesetzt ist.

Bevor die Zweifel, denen die oben genannten Deutungen unterliegen, nicht beseitigt sind, dürfte auch der von Hrn. Cohen (ebenda 37, 69) gezogene Schluss unsicher bleiben, dass der Invertzucker eine stärkere »Säure« sei als der Rohrzucker, und die Fructose wieder eine stärkere als die Gykose. Bemerkt sei ferner, dass die Erklärung, Mannit wirke bei der Essigester-Verseifung deshalb anders als die Zuckerarten, »weil bei ihm eine Salzbildung ausgeschlossen ist«, nicht wörtlich zutrifft, denn der Mannit bildet ebenfalls Alkaliverbindungen, die jedoch weniger beständig und in verdünnter Lösung leichter zersetzlich sind als die des Rohrzuckers; vermuthlich hatte Cohen gerade dieses Verhalten im Sinne.

Schliesslich sei noch daran erinnert, dass für den Nachweis einer Dissociation der Zuckerarten nicht nur die Leitfähigkeits-Bestimmungen versagen, sondern auch die feinsten kryoskopischen Methoden, wenigstens kommt Loomis (ebenda 37, 425) auf Grund seiner neuesten Untersuchungen an 26 Nichtelektrolyten (darunter Glykose, Fructose, Rohrzucker, Milchzucker und Maltose) zum Schlusse, dass auch in sogenannter »äusserster«, und durch Extrapolation über $m = 0.01$ hinaus berechneter Verdünnung, kein einziger dieser Körper auch nur die geringste Dissociation zeige oder andeute.

Nachschrift bei der Correctur: Die inzwischen erschienene »Elektrochemie« von Arrhenius drückt sich über die angedeuteten Fragen nur sehr zurückhaltend aus, sodass man ihr kaum bestimmtere Aufklärungen zu entnehmen vermag als die bisher schon bekannten.