

315. O. N. Riiber: Lösungsvolumen und Refraktionskonstante der α - und β -Glucose. (III. Mitteilung über Mutarotation.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]

(Eingegangen am 26. Juli 1924.)

In zwei früheren Mitteilungen habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ über den zeitlichen Verlauf der Änderung des Volumens²⁾ und des Brechungsvermögens einer wäßrigen Lösung von α - und β -Glucose während der Mutarotation berichtet. Um nun diese Änderungen mit solchen isomerer anderer Zuckerarten und ihrer Derivate vergleichen zu können, erscheint es zweckmäßig, geeignete Konstanten für das Volumen und das Brechungsvermögen der α - und β -Glucose zu berechnen.

Was das Volumen betrifft, so habe ich das „molekulare Lösungsvolumen“ nach I. Traube³⁾ berechnet. Traube versteht darunter dasjenige Volumen, welches ein Gramm-Molekül Substanz in gelöstem Zustande einnimmt, wenn man die Voraussetzung macht, daß nur die Substanz, nicht aber das Lösungsmittel eine Kontraktion in der Lösung erlitten hat.

Diese Konstante beträgt für eine 10-proz. wäßrige Lösung:

von α -Glucose 111.230 ml, von β -Glucose 111.648 ml.

Da dieser Wert sich etwas mit der Konzentration ändert, habe ich ihn durch Extrapolation für stark verd. Lösungen berechnet. Man findet somit für unendlich starke Verdünnung:

für α -Glucose 110.795 ml, für β -Glucose 111.218 ml.

Was weiter das Brechungsvermögen angeht, so habe ich die Gladstone-Dalesche n -Formel (I) benutzt. Für eine 10-proz. Lösung finde ich folgende Werte:

für α -Glucose 62.676, für β -Glucose 63.066.

Extrapoliert man auch hier für unendliche Verdünnung, so findet man:

für α -Glucose 62.532, für β -Glucose 62.923.

Wie man sieht, bewirkt die Verschiedenheit in der Atomanordnung der beiden Glucosen einen nicht unbedeutenden Unterschied in den Werten der Lösungsvolumina und der Refraktionskonstanten. Es würde jedoch verfrüht sein, schon jetzt aus diesen Zahlen Schlüsse hinsichtlich der Konstitution ziehen zu wollen. Erst wenn das Zahlenmaterial für eine ganze Reihe von Zuckerarten und ihren Derivaten vorliegt, kann dies mit Erfolg geschehen. Zur Zeit untersuche ich zusammen mit meinen Schülern folgende Körper in bezug auf Lösungsvolumen und Refraktionskonstante: α - und β -Methylglucosid, Gluconsäure-lacton, Lävulose, Sorbose, Mannose, Galaktose, Sorbit, Mannit, Dulcit, Lactose, Maltose und Saccharose.

$$I. \frac{n_D - 1}{d} \cdot m \quad II. t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x} \quad III. t = \frac{1}{k} \ln \frac{a_1}{a_1 - x_1} \quad IV. t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{x} + C$$

¹⁾ B. 55, 3132 [1922], 56, 2185 [1923].

²⁾ C. S. Hudson hat mich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß Pratolongo (Rend. Inst. Lombardo 45, 975 [1912]) schon i. J. 1912 Lösungen verschiedener Zuckerarten in einem Dilatometer untersucht hat. Es ist mir jedoch noch nicht gelungen, mir seine Arbeit zu verschaffen; auch sind diese Versuche nicht im „Zentralblatt“ referiert.

³⁾ I. Traube, Über den Raum der Atome. Stuttgart 1899.

Berechnung des molekularen Lösungsvolumens der α - und β -Glucose.

Die Grundlage für diese Berechnung bilden die bereits⁴⁾ mitgeteilten Pyknometer- und Dilatometer-Messungen für α - und β -Glucose. Wie schon früher⁵⁾ bemerkt, ist es nicht möglich, die durch die Wärmetönung bewirkte Temperaturdifferenz zwischen der Dilatometer-Flüssigkeit und dem Thermostaten vollkommen auszuschalten, weshalb die beobachtete Kurve nicht völlig isotherm ist. Man muß daher für jeden Fall untersuchen, ob die Abweichungen von praktischer Bedeutung sind, und eventuell Korrektionswerte berechnen und in Anwendung bringen.

In nebenstehender Figur stellt Kurve I die gesuchte isotherme Kurve dar, Kurve II die adiabatische Kurve, zu der man kommen würde, wenn das Dilatometer vollkommen thermisch isoliert wäre, und Kurve III die wirklich beobachtete Kurve.

Die Kurve I folgt wie bekannt der Gleichung II. In dem vorliegenden Fall ist $k = 0.00632$, wenn man \log statt \ln benützt. Der Unterschied zwischen Kurve I und Kurve II, also die Größe x_1 ,

wird durch die Wärmetönung bewirkt; wenn keine Wärme entzogen wird, kann die Gleichung III angewendet werden. In dieser hat k denselben Wert wie in I, weil die Wärmeentwicklung proportional mit der umgewandelten Menge α -Glucose ist. a_1 bedeutet diejenige Verschiebung in mm der Dilatometer-Säule, welche beim Eintreten des Gleichgewichts von der Wärmeentwicklung bewirkt wird, vorausgesetzt, daß keine Wärme entfernt oder vom Dilatometer absorbiert wird. Diese Größe läßt sich berechnen, wenn man die Wärmetönung beim Übergang von α -Glucose in das Gleichgewichtsgemisch kennt. Sie beträgt nach Brown und Pickering⁶⁾ $+ 0.588$ cal. pro Gramm Glucose. Da ich auch den Ausdehnungskoeffizienten der Glucoselösung bestimmt habe, läßt sich ausrechnen, daß $a_1 = 1.179$ mm ist.

Endlich muß man in der logarithmischen Gleichung IV, nach welcher die Abkühlung des Dilatometers in dem Thermostaten vor sich geht, die Geschwindigkeitskonstante k' kennen. Sie wurde experimentell zu 0.41 gefunden (vorausgesetzt, daß \log statt \ln benützt wird).

Der Differentialquotient V für die gesuchte Korrektionsgröße x setzt sich zusammen aus dem Differentialquotienten für Kurve II und für die Abkühlungskurve IV. Die Integration dieses Ausdrucks gibt VI.

$$V. \frac{dx}{dt} = (a_1 - x_1)k - xk' \quad \text{VI. } x = \frac{a_1 k}{k' - k} (e^{-kt} - e^{-k't})$$

Für den maximalen Wert von x findet man:

$$t_{\max} = \frac{1}{k' - k} \cdot \ln \frac{k'}{k}, \quad x_{\max} = a_1 \frac{k}{k'} \cdot e^{-kt}$$

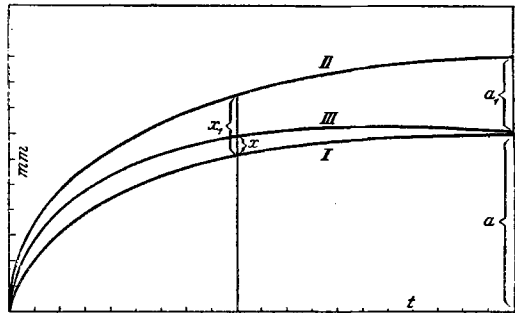
Für Versuch 3 mit α -Glucose⁷⁾ ergibt sich somit:

$$x_{\max} = 17.03 \mu \quad (\mu = 0.001 \text{ mm}). \quad t_{\max} = 4.489 \text{ Min.}$$

Nach $4\frac{1}{2}$ Min. ist also die Abweichung am größten, sie beträgt aber nur 0.017 mm. Man findet weiter für:

⁴⁾ B. 55, 3139 [1922], 56, 2192 [1923]. ⁵⁾ B. 56, 2187 [1923].

⁶⁾ Soc. 71, 168 [1897]. ⁷⁾ B. 55, 3139 [1922].



t (in Min.)	30	40	50	60	70	80	90	100	130	160	24 Stdn.
x in μ	11.92	10.31	8.92	7.71	6.67	5.76	4.98	4.31	2.78	1.80	0

Zieht man nun diese Korrektionswerte von dem Stande des Meniscus ab und berechnet k und a wie früher für Versuch 3, so findet man $k = 0.006328$ (anstatt unkorrigiert 0.006320) und $a = 12.313$ mm (anstatt unkorrigiert 12.280), wenn $d_4^{20} = 1.036188$ ist.

Bei dem Versuch mit β -Glucose⁸⁾ wird Wärme absorbiert, wodurch eine Kontraktion bewirkt wird. Die Korrektionswerte müssen also in diesem Falle zu dem Stande des Meniscus addiert werden. Verfährt man nun in ähnlicher Weise wie bei dem Versuch mit α -Glucose, so erhält man als Endresultat: $a = 7.220$ mm (anstatt unkorrigiert 7.209), wenn $d_4^{20} = 1.036080$ ist.

Wie man sieht, wirkt die Wärmetönung in diesem Falle wenig störend ein; anders liegt aber die Sache, wenn, wie dies bei der Lävulose der Fall ist, die Wärmeentwicklung und die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich größer sind.

Rechnet man nun die oben gefundenen Zahlen für eine 10-proz. Lösung um ($d_4^{20} = 1.0378811$), so findet man:

für α -Glucose 12.866 mm, für β -Glucose 7.566 mm.

Hieraus ergibt sich dann durch weitere Ausrechnungen, daß

eine 10-proz. Lösung von α -Glucose die $d_4^{20} = 1.0380383$ hat,

„ „ „ „ β -Glucose „ „ = 1.0377886 „ .

Nun läßt sich das molekulare Lösungsvolumen nach der Formel:

$$v_m = \frac{m + 1}{d} - \frac{1}{\delta}$$

ausrechnen. Hier bedeutet:

m das Molekulargewicht des gelösten Körpers in Grammen (für Glucose 180.096),
 1 die Anzahl von Grammen Lösungsmittel, in welchen m Gramme Glucose gelöst sind (hier 180.096 \times 9),

d das spezifische Gewicht der Lösung,

δ das spezifische Gewicht des Lösungsmittels (für Wasser ist $\delta_4^{20} = 0.998232$).

Man findet dann

für α -Glucose 111.230 ml, für β -Glucose 111.648 ml.

In einer 10-proz. Lösung von 20⁰ nehmen also 180.096 g α -Glucose das Volumen von 111.230 ml ein, wenn man voraussetzt, daß in einer solchen Lösung nur die Glucose, nicht aber das Wasser eine Kontraktion erlitten hat.

Will man die entsprechenden Werte für unendlich dünne Lösungen berechnen, so kann man wie folgt verfahren:

Die Gleichung $c = f(z)$ ist⁹⁾:

für eine alte Lösung von Glucose (Gleichgewichtsgemisch):

$$c = 260.1387 z + 3.9816 z^2 + 3.144 z^3;$$

für eine Lösung von α -Glucose wird sie:

$$c = 259.1439 z + 3.9664 z^2 + 3.132 z^3$$

und für eine Lösung von β -Glucose:

$$c = 260.7275 z + 3.9906 z^2 + 3.151 z^3.$$

Bei stark verd. Lösungen kann man die beiden letzten Glieder vernachlässigen, und man bekommt somit die einfachen Gleichungen:

für α -Glucose $c = 259.1439 z$ (1), für β -Glucose $c = 260.7275 z$ (2).

⁸⁾ B. 56, 2191 [1923].

⁹⁾ B. 56, 2189 [1923].

Rechnet man mit diesen Zahlen, so findet man:

$$\begin{aligned} &\text{für } \alpha\text{-Glucose } v_{m,\infty} = 110.795 \text{ ml,} \\ &\text{und } \beta\text{-Glucose } v_{m,\infty} = 111.218 \text{ ,,} \end{aligned}$$

Berechnung des molekularen Refraktionsvermögens (nach der n -Formel).

Den Berechnungsindex n_D^{20} einer wäßrigen alten Glucose-Lösung kann man, wenn die Temperatur der Lösung 20° beträgt, nach meinen Versuchen einfach so ausdrücken:

$$n_D^{20} - \nu = 0.0014325 \cdot c.$$

Hier bedeutet:

ν der Brechungsindex des Wassers (1.33298) und c wie früher die Konzentration der Lösung in g/dl. Die Konzentration wird aus $c = f(z)$ berechnet.

Für Werte von c bis 10 ist die Gleichung auf 0.00001 genau:

c	n gefunden:	n berechnet:
0	1.33298	1.33298
5.089	1.34026	1.34027
10.632	1.34822	1.34821

Der Brechungsindex wurde in einem Pulfrichschen Refraktometer („Neukonstruktion“) mit Doppeltrug bestimmt. In die eine Kammer des Troges wurde die Lösung und in die andere reines Wasser gegossen. Wenn man 10 Ablesungen für die Lösung und ebenso viele für das Wasser ausführt, erzielt man leicht eine Genauigkeit von 0.00001 in den Werten des Brechungsindex, d. h. zwei verschiedene Personen erhalten für dieselbe Lösung Zahlen, die höchstens um die genannte Größe verschieden sind.

Weit schwieriger ist es, das untersuchte Präparat so weit zu reinigen, daß diese Genauigkeit nicht eine rein illusorische wird. Ich bin so verfahren, daß ich das Präparat so oft umkrystallisiert habe, bis das Verhältnis $(n - \nu) : c$ oder $(n - \nu) : z$ unverändert bleibt, wenn man das Präparat noch einmal umkrystallisiert.

Das Brechungsvermögen der Lösungen von α - und β -Glucose läßt sich extrapolieren aus den Interferometer-Versuchen, die ich bereits¹⁰⁾ mitgeteilt habe. Doch ist zu bemerken, daß die Änderung des Brechungsindex nur die Hälfte des dort berechneten Wertes beträgt, weil ich mit einer Flüssigkeitsschicht von 40 anstatt 80 mm gerechnet habe. Die benutzte Kammer war zwar 40 mm lang; da aber der Lichtstrahl wegen der Reflexion zweimal die Kammer passiert, muß man mit der doppelten Länge rechnen. Außerdem müssen die erhaltenen Zahlen für D-Licht korrigiert und auch noch andere, allerdings geringere Fehlerquellen berücksichtigt werden. Ich habe daher das benutzte Interferometer nebst Kammer in folgender Weise mittels des Pulfrichschen Refraktometers korrigiert.

Die zur Kontrolle benutzte alte Glucose-Lösung hatte das spez. Gew. $d_4^{20} = 1.036317$, also $c_1 = 9.966870$. 20.6061 g dieser Lösung wurden mit so viel Wasser verdünnt, daß das Gewicht 20.8360 g betrug. Das spez. Gew. d_2 der verd. Lösung läßt sich dann zu 1.03588366 und die entsprechende Konzentration c_2 zu 9.852777 berechnen.

Der Unterschied im Brechungsvermögen der beiden Lösungen wird also: $(c_1 - c_2) \cdot 0.0014325 = 0.0016344$.

Die beiden Lösungen bewirkten im Interferometer eine Verschiebung der Interferenzstreifen von 421.0 Trommelteilen.

¹⁰⁾ B. 56, 2191 und 2193 [1923].

1 Trommelteil entspricht also $\Delta n_D^{20} = 0.0000003882$.

Man hat somit für den Versuch mit α -Glucose¹¹⁾ $\Delta n = + 0.00008665$ und für den Versuch mit β -Glucose¹²⁾ $\Delta n = - 0.00004811$. Rechnet man nun den Brechungsindex für eine 10-proz. Lösung um, so findet man für eine solche Lösung:

$$\begin{aligned} \text{von } \alpha\text{-Glucose } n_D^{20} &= 1.3477579 \quad (c = 10.380383) \\ \text{,, } \rightleftharpoons \text{ Glucose } \text{,,} &= 1.3478477 \quad (c = 10.378811) \\ \text{,, } \beta\text{-Glucose } \text{,,} &= 1.3478984 \quad (c = 10.377886) \end{aligned}$$

Hieraus findet man folgende Gleichungen für den Brechungsindex:

$$\begin{aligned} \text{für } \alpha\text{-Glucose } (n - \nu) &= c. 0.001423637 \quad (3) \\ \text{für } \beta\text{-Glucose } (n - \nu) &= c. 0.001437518 \quad (4) \end{aligned}$$

Man hat nun alle notwendigen Zahlen für das Ausrechnen des molekularen Brechungsvermögens von α - und β -Glucose.

Als Grundlage für diese Berechnung dient folgende Überlegung: Ein Lichtbündel geht durch ein zylindrisches Rohr, welches durch eine Scheidewand in zwei Räume von den Längen l und m getrennt ist. Die Gesamtlänge des Rohres beträgt also $l + m$. Werden die beiden Räume mit derselben Flüssigkeit gefüllt, so wird die Zeit, welche das Licht braucht, um durch das Rohr zu gehen, $= t(l + m)$, wenn t diejenige Zeit bedeutet, welche das Licht braucht, um eine Längeneinheit der Flüssigkeit zu passieren. Werden dagegen die beiden Räume mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt, etwa mit Benzol und Xylol, so braucht das Licht die Zeit $t_1 l + t_2 m$, um durch das ganze Rohr zu gehen, wenn t_1 und t_2 diejenigen Zeiten bedeuten, welche das Licht braucht, um die Längeneinheit von Benzol bzw. Xylol zu passieren. Entfernt man nun die Scheidewand und mischt die beiden Flüssigkeiten, so darf man annehmen, daß es für die Lichtgeschwindigkeit einerlei ist, ob die Flüssigkeiten getrennt oder gemischt sind, vorausgesetzt, daß sie nicht aufeinander wirken, weshalb auch keine Kontraktion eintritt. Man hat dann:

$$t(l + m) = t_1 l + t_2 m.$$

Nun sind die Längen l und m mit den Raummengen a und b der beiden Flüssigkeiten proportional, weshalb:

$$t(a + b) = t_1 a + t_2 b.$$

Da nun, wie bekannt, der Brechungsindex der Zeit proportional ist, die das Licht braucht, um durch die Längeneinheit einer Substanz zu gehen, so hat man:

$$n(a + b) = n_1 a + n_2 b \quad (5),$$

woraus man leicht den gesuchten Ausdruck für n_1 finden kann. Wie man sieht, läßt sich der Brechungsindex eines Gemisches additiv aus den Brechungsindizes der Komponenten zusammensetzen.

Die Berechnung läßt sich nun in folgender Weise durchführen: 100 g einer 10-proz. Lösung von α -Glucose ($d_4^{20} = 1.0380383$) nehmen einen Raum von 96.33555 ml ein. Davon kommen 90.15938 ml auf die 90 g Wasser und 6.17617 ml auf die 10 g α -Glucose. Man hat daher:

$$n_a = \frac{1.3477579 \times 96.33555 + 1.33298 \times 90.15938}{6.17617} = 1.56348.$$

¹¹⁾ B. 56, 2191 [1923].

¹²⁾ B. 56, 2193 [1923].

Da nun $\frac{1}{d_1} = 0.617617$ ist, so wird

$$M_1 = \frac{n_1 - 1}{d_1} \cdot m = 62.6761.$$

In ganz ähnlicher Weise findet man für β -Glucose:

$$M_2 = 63.0653.$$

Die Berechnung kann man auch auf eine andere, und zwar einfachere Weise durchführen: Die Gleichung (5) läßt sich nämlich leicht wie folgt umformen:

$$(n-1)(a+b) = (n_1-1)a + (n_2-1)b.$$

Will man die Gewichtsmengen p und q anstatt der Raummengen a und b der Komponenten benutzen, so muß man sie mit den entsprechenden Dichten dividieren, wodurch man die Gleichung erhält:

$$\frac{n-1}{d} (p+q) = \frac{n_1-1}{d_1} \cdot p + \frac{n_2-1}{d_2} \cdot q,$$

woraus dann der gesuchte Ausdruck $\frac{n_1-1}{d_1} \cdot m$ hervorgeht.

Man kommt also durch diese Überlegung zu derselben Gleichung, wie sie Gladstone und Dale schon vor langer Zeit empirisch für Mischungen aufgestellt haben.

Das Ausrechnen führt zu denselben Zahlenwerten wie oben (für α -Glucose 62.6766 und für β -Glucose 63.0665) und dient daher zweckmäßig zur Kontrolle der Berechnung.

Will man auch die Werte des Brechungsvermögens für unendlich große Verdünnung berechnen, so benutzt man die Gleichungen (1), (2), (3) und (4). Nach dem ersten Berechnungsverfahren erhält man für α -Glucose 62.5309, für β -Glucose 62.9222 und nach dem zweiten Verfahren für α -Glucose 62.5320, für β -Glucose 62.9228.

316. Erhard Glaser und Hermann Krauter: Über die Saponine der *Polygala amara*.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Pharmakognost. Instituts d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 2. August 1924.)

Über die wirksamen Bestandteile der *Polygala amara*, welche wegen ihrer Heilwirkung¹⁾ früher vielfach verwendet wurde und die in ganz Mitteleuropa einheimisch als Ersatz für die in Nordamerika gedeihende *Polygala Senega* in Betracht kommt, liegen bisher noch gar keine Untersuchungen vor. Hanausek²⁾ führt lediglich an, daß die Pflanze Saponine enthält. Auch bei den Saponinen der Senegawurzel sind die Bruttoformeln unsicher und keine Konstanten angegeben.

Es wurden mit Hilfe der von Kobert³⁾ bei *Radix Senegae* angewendeten Bleimethode zwei Saponine, ein neutrales vom Schmp. 172⁰ und ein saures vom Schmp. 191⁰ dargestellt. Dem ersteren kommt die Formel $C_{34}H_{52}O_{20}$, dem letzteren $C_{22}H_{36}O_{10}$ zu. Bei beiden Körpern wurde die Mole-

¹⁾ Pascal Josef Ferro, Wahrnehmungen von den heilsamen Kräften der bitteren Kreuzblumenwurzel, 1780.

²⁾ Ch. Z. 1892, 1295.

³⁾ Kobert u. Atlaß, Arbeiten aus d. Pharmakol. Institut zu Dorpat, Bd. I.