

148. C. N. Riiber und V. Esp.: Lösungsvolumen und Refraktionskonstante der Fructose. (V. Mitteilung über Mutarotation.)

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

(Eingegangen am 19. Februar 1925.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns das Lösungsvolumen und die Refraktionskonstante der α - und β -Glucose berechnet. Da die Differenz zwischen dem Drehungsvermögen der α -Glucose und dem des Gleichgewichtsgemisches, 110.1° bzw. 52.1° , sich nicht wesentlich von der entsprechenden Differenz für kristallisierte Fructose und ihrem Gleichgewichtsgemisch ($\div 132.5^{\circ}$ und $\div 92.5^{\circ}$) unterscheidet, so konnte man vielleicht erwarten, daß die Änderungen des Volumens und des Brechungsvermögens von ungefähr derselben Art und Größe sein würden. Dies ist aber nicht der Fall; die Fructose verhält sich vielmehr ganz verschieden von der Glucose. Allerdings nimmt das Volumen während der Mutarotation zu, wie es auch bei der α -Glucose der Fall ist; diese Änderung ist aber etwa sechsmal größer²⁾. Während der Brechungsindex bei der Glucose steigt, fällt er bei der Fructose, und zwar um soviel, daß die Refraktionskonstante $\frac{n-1}{d}$ fast konstant bleibt. Während sich bei der Mutarotation der α -Glucose Wärme entwickelt, wird bei der Mutarotation der kristallisierten Fructose etwa die achtfache Wärmemenge absorbiert³⁾.

Die folgende Übersicht zeigt deutlich die Unterschiede des Volumens (v_m) und der Brechungskonstanten (M) für 10-proz. Lösungen:

	α -Glucose	\rightleftharpoons Glucose	β -Glucose	\rightleftharpoons Fructose	β -Fructose ⁴⁾
v_m	111.23	111.49	111.65	110.45	108.90
M	62.68	62.92	63.07	62.17	62.13

Für unendlich große Verdünnung erhält man folgende Zahlen:

	α -Glucose	\rightleftharpoons Glucose	β -Glucose	\rightleftharpoons Fructose	β -Fructose
$v_{m\infty}$	110.80	111.06	111.22	110.03	108.45
M_{∞}	62.53	62.77	62.92	62.03	61.98

Die unten beschriebenen Versuche zeigen, daß während der Mutarotation der Fructose sowohl die Änderung der Drehung, als auch des Volumens, des Brechungsvermögens und der Temperatur nach derselben logarithmischen Gleichung verläuft, und zwar ist die Geschwindigkeitskonstante fast dieselbe.

¹⁾ B. 57, 1599 [1924].

²⁾ Wie in einer früheren Mitteilung kürzlich erwähnt wurde, hat U. Pratolongo schon 1912 die Volumänderung wäßriger Lösungen einiger Zuckerarten während der Mutarotation ermittelt. Meine Zahlen stimmen aber durchaus nicht mit seinen Ergebnissen überein (vergl. besonders Rend. Ist. Lombards 45, 976 und 980 [1912]). Er beobachtete z. B. eine geringere Volumänderung für Fructose als für Glucose, während ich sie sechsmal größer finde. Auch gibt er für Fructose eine Anfangsdrehung von $[\alpha]_D = \div 104.5^{\circ}$ an, während ich $\div 132.5^{\circ}$ finde. (C. S. Hudson und Janovsky haben $\div 133.5^{\circ}$, Nelson und Beegle $\div 130.8^{\circ}$ gefunden (Am. Soc. 39, 1035 [1917], 41, 567 [1919].)

³⁾ Soc. 71, 168 [1897].

⁴⁾ Nach C. S. Hudson, Am. Soc. 37, 77 [1909], wird die gewöhnliche, kristallisierte Fructose als β -Fructose bezeichnet.

Sie beträgt nämlich, wenn man die Gleichung der vollständig verlaufenden Reaktionen und gewöhnliche Logarithmen verwendet:

nach der dilatometrischen Methode	0.0839
nach der interferometrischen Methode	0.0862
nach der calorimetrischen Methode	0.0850
nach der polarimetrischen Methode	0.0824.

Da die Mutarotation der Fructose sehr rasch verläuft (Halbierungszeit $3\frac{1}{2}$ Min.) und daher die wesentliche Änderung schon stattgefunden hat, bevor man mit den Messungen beginnen kann, ist eine größere Genauigkeit nicht zu erwarten.

Wir haben im Laufe dieser Arbeit versucht, die noch unbekanntes α -Modifikation der Fructose zu fassen. Es ist uns allerdings bis jetzt nicht gelungen, die reine, krystallisierte α -Fructose zu isolieren, wir haben aber durch unsere Versuche bewiesen, daß die vorsichtig geschmolzene und rasch abgekühlte Fructose ein Gemisch von α - und β -Fructose darstellt, in welchem die α -Form in weit größerer Menge vorhanden ist als in einer wäßrigen alten Lösung.

Dies geht aus folgenden Tatsachen hervor: Wird die gepulverte Schmelze in Wasser gelöst, so steigt allmählich der negative Drehungswinkel (von $\div 63.6^\circ$ bis $\div 92.3^\circ$), während er bei der β -Form sinkt (von $\div 132.5^\circ$ bis $\div 92.5^\circ$). Gleichzeitig verkleinert sich das Volumen, vergrößert sich der Brechungsindex und entwickelt sich Wärme, während bei der β -Form die entgegengesetzten Erscheinungen auftreten.

Was die Geschwindigkeitskonstante k_x betrifft, so sollte sie bekanntlich nach der Theorie gleich k_β sein, wenn man die Formel für die vollständig verlaufende monomolekulare Reaktion benutzt⁵⁾. In Wirklichkeit jedoch finden wir sie etwas größer (mittels Polarimeters: $k_x = 0.0862$, $k_\beta = 0.0824$).

Dies kann aber nicht überraschen, wenn man bedenkt, daß das Schmelzen in gläsernen Gefäßen ausgeführt wurde, wobei sich nicht umgehen läßt, daß Spuren Alkali von dem geschmolzenen Zucker aufgenommen werden. Außerdem ist eine geringe Zersetzung der empfindlichen Fructose beim Schmelzen nicht zu vermeiden.

Es kann also nicht zweifelhaft sein, daß die Schmelze große Mengen von α -Fructose enthält. Wieviel β -Fructose noch beigemischt ist, läßt sich aus diesen Versuchen nicht entnehmen; denn ein Gemisch von α - und β -Fructose muß nach der Theorie dieselbe Geschwindigkeitskonstante besitzen wie reine α - oder β -Fructose⁶⁾.

Es ist übrigens bemerkenswert, daß eine solche amorphe Schmelze bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder in β -Fructose übergeht; denn als sie nach 2 Monaten in Wasser gelöst wurde, zeigte die Lösung abnehmende negative Drehung.

⁵⁾ k_x bezeichnet also die Konstante der Geschwindigkeit, mit der α -Fructose in das Gleichgewichtsgemisch übergeht, k_1 dagegen die Konstante, mit der α -Fructose in β -Fructose übergeht. k_β und k_2 sind die entsprechenden Konstanten für β -Fructose. Man hat bekanntlich: $k_x = k_\beta = k_1 + k_2$.

⁶⁾ C. S. Hudson, Am. Soc. **31**, 78, 660, **39**, 1026, hat auf drei Weisen versucht, das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ der α -Fructose zu berechnen, ist dabei aber zu drei verschiedenen Zahlen gekommen, nämlich $\div 77^\circ$, $+ 17^\circ$ und $\div 21^\circ$. Der Winkel muß jedenfalls kleiner als $\div 63.6^\circ$, d. i. der Winkel der geschmolzenen Fructose, sein.

Die Mutarotation kann also auch in einer festen, amorphen Substanz bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden.

Eine nähere Untersuchung zeigte, daß auch diese Änderung nach der logarithmischen Gleichung vor sich geht, aber weit langsamer als in wäßriger Lösung.

Beschreibung der Versuche.

Verhältnis zwischen dem spez. Gewicht und dem Trockengehalt wäßriger (alter, sich im Gleichgewicht befindender) Fructose-Lösungen.

Das benutzte Präparat stammte von E. Merck und war als „puriss. cryst.“ bezeichnet. Es hatte den spez. Drehungswinkel $[\alpha]_D^{20} = \div 89.95^\circ$. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol blieb der Drehungswinkel konstant, nämlich $\div 92.54^\circ$.

Bei der Fructose begegnet man der Schwierigkeit, daß eine Lösung derselben sich überhaupt nicht bis zur Gewichtskonstanz eintrocknen läßt. Bei dem Trocknen in meinem früher beschriebenen Vakuum-Zirkulationsapparat, wobei die Lösung in Filtrierpapier aufgesaugt und so getrocknet wird, erleidet die Fructose bei 65° unter Braunfärbung allmählich eine Zersetzung, indem sie unter fortwährendem Gewichtsverlust ein Anhydrid bildet. Nach 33 Tagen wurden 19.710% gefunden, anstatt eingewogen 20.114%. Selbst bei gewöhnlicher Zimmertemperatur trat (mit Phosphor-pentoxyd als Trocknungsmittel) eine geringe Anhydridbildung ein. Es wurden 9.932% in Wasser eingewogen und nach 1 Monat 9.955%, nach 2 Monaten 9.944%, nach 3 Monaten 9.913% und nach 4 Monaten 9.904% gefunden.

Es bleibt hiernach nichts anderes übrig, als die Elementaranalyse als Grundlage für das Aufstellen der Gleichung zwischen Konzentration und spez. Gewicht zu benutzen. Hierzu wurde das oben erwähnte, dreimal aus absol. Alkohol umkrystallisierte Präparat verwendet. Nachdem es 2 Tage bei 60° in einem wasserfreien zirkulierenden Luftstrom getrocknet worden war, entsprach es bei der Verbrennung der Formel $C_6H_{12}O_6$:

0.1799 g Sbst.: 0.2637 g CO_2 , 0.1111 g H_2O . — 0.1799 g Sbst.: 0.2635 g CO_2 , 0.1083 g H_2O .

$C_6H_{12}O_6$. Ber. C 39.98, H 6.72. Gef. C 39.98, 39.95, H 6.91, 6.73.

Eine gewogene Menge dieses Präparates wurde in einer ebenfalls gewogenen Menge destillierten Wassers gelöst, sodaß man eine Lösung von etwa 20% erhielt, und das spez. Gew. desselben bestimmt. Sodann wurden wiederum gewogene Mengen dieser Lösung mit bekannten Mengen Wasser verdünnt, so daß man Lösungen von 15, 10 und 5% bekam; schließlich wurde dann auch das spez. Gew. dieser drei Lösungen bestimmt. Auf dieser Grundlage wurden die unten gegebenen Gleichungen aufgestellt (alle Wägungen sind auf Luftleere reduziert):

$$c = az + bz^2 \dots \dots \dots (I)$$

$$\log a = 2.4087838 \quad \log b = 1.5874099.$$

$$z = a'c \div b'c^2 + e'c^3 \dots \dots \dots (II)$$

$$\log a' = 0.5912162 \div 3 \quad \log b' = 0.3612312 \div 6 \quad \log e' = 0.42563 \div 9$$

Mittels der letzten Gleichung findet man z. B.:

c	d_4^{20}	c	d_4^{20}
0	0.998232	15	1.056245
5	1.017682	20	1.075362
10	1.037019	25	1.094372

Die erste Gleichung gibt beispielsweise folgende Werte für c:

d_4^{20}	c	d_4^{20}	c
0.998232	0.0000	1.050000	13.3729
1.010000	3.0217	1.060000	15.9800
1.020000	5.5979	1.070000	18.5948
1.030000	8.1818	1.080000	21.2174
1.040000	10.7735	1.090000	23.8477

Für die Richtigkeit dieser Gleichungen sprechen folgende Belegversuche:

c	d_4^{20}	c	d_4^{20}
gef.	gef.	ber nach (I)	ber. nach (II)
9.8996	1.036632	9.8997	1.036631
14.7220	1.055178	14.7218	1.055178
20.0789	1.075663	20.0790	1.075662

Verhältnis zwischen dem Brechungsindex und der Konzentration.

Wie bei der Glucose, kann man auch bei der β -Fructose dieses Verhältnis linear ausdrücken, nämlich durch die Gleichung:

$$n_D^{20} - \nu = 0.0014100 \cdot c$$

c	n gef.	n ber.
0	1.33298	1.33298
4.970	1.33998	1.33999
10.186	1.34734	1.34734

Das untersuchte Präparat war 12-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert und nachher 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt worden. Das Präparat wurde also überhaupt nicht erhitzt. Die zu der Untersuchung bereitete Lösung wurde 1 Tag in einer offenen Schale in das Vakuum über Chlorcalcium gestellt und so von Spuren Alkohol befreit. Der Brechungsindex wurde im Pulfrichschen Refraktometer („Neukonstruktion“) mit Doppeltrug bestimmt. Eine 10-proz. Lösung von Fructose besitzt hiernach folgende Konstanten:

$$p = 10.000, \quad d_4^{20} = 1.038503, \quad n_D^{20} = 1.34762.$$

Dilatometer-Versuche mit β -Fructose.

Zu den Versuchen mit dem Dilatometer, Interferometer, Polarimeter und Calorimeter wurde das Präparat benutzt, welches dreimal aus absol. Alkohol umkrystallisiert war, weil es sich zeigte, daß die Geschwindigkeitskonstante bei weiterem Umkrystallisieren unverändert blieb.

Wegen der bedeutenden Wärmemenge, die während der Mutarotation absorbiert (bzw. entwickelt) wird, muß bei den Dilatometer-Versuchen eine Korrektur vorgenommen werden, wie dies früher ausführlich erklärt wurde⁷⁾. Bei den Versuchen mit dem Interferometer und Polarimeter spielen dagegen

⁷⁾ B. 57, 1600 [1924].

die Korrektionswerte praktisch keine Rolle. Für den unten angeführten Versuch findet man: $a_1 = 11.841$ mm und $x_{\max} = 1.608$ mm. Man findet weiter folgende Korrektionswerte, die den beobachteten Größen zuzufügen sind:

t (in Min.): 8 9 10 11 12 13 14 15 16 18 3 Stdn.
 x (in μ): 649 535 442 365 301 248 205 169 139 95 0

Ohne Anwendung von Korrektionswerten würde man $a = 99.49$ (anstatt 96.85) mm und $k = 0.0837$ (anstatt 0.0839) finden.

Dilatometer-Versuch mit β -Fructose.

Badtemperatur 20.000°.

Zeit nach dem Lösen (in Min.)	Stand des Meniscus \times beobachtet mm	Stand des Meniscus korrigiert mm	Konstante k für $t_2 - t_1$	Stand des Meniscus berechnet mm	Differenz \times beobachtet $\div \times$ berechnet mm
0	—	—	—	$\div 66.85$	—
8	8.62	9.27	> 0.0850	8.69	$\div 0.07$
9	12.42	12.96	> 0.0868	12.44	$\div 0.02$
10	15.60	16.04	> 0.0839	15.53	$+ 0.07$
11	18.13	18.50	> 0.0851	18.07	$+ 0.06$
12	20.24	20.54	> 0.0825	20.16	$+ 0.08$
13	21.93	22.18	> 0.0828	21.89	$+ 0.04$
14	23.33	23.54	> 0.0797	23.32	$+ 0.01$
15	24.45	24.62	> 0.0824	24.49	$\div 0.04$
16	25.41	25.55	> 0.0803	25.46	$\div 0.05$
18	26.83	26.93	—	26.91	$\div 0.08$
3 Stdn.	30.00	30.00	—	30.00	0.00

$a = 96.85$ mm $k = 0.0839$.

Halbierungsperiode = 3.59 Min.

$d_4^{20} = 1.036953$ bei $t = \infty$, entspr. $c = 9.9830$.

Inhalt des Dilatometers 83.970 ml, Durchmesser des Capillarrohres 0.979 mm.

Die relative Volumenvermehrung von $t = 0$ bis $t = \infty$ beträgt also 0.0008682.

Das spez. Gew. bei $t = 0$ ist daher $d_4^{20} = 1.037853$.

Dilatometer-Versuch mit geschmolzener Fructose.

Badtemperatur 20.000°.

Zeit nach dem Lösen	Stand des Meniscus \times beobachtet mm	Stand des Meniscus korrigiert mm	Konstante für $t_2 - t_1$	Stand des Meniscus berechnet mm	Differenz \times beobachtet $\div \times$ berechnet mm
0 Min.	—	—	—	—	—
8 Min.	35.31	34.89	> 0.0968	35.25	$+ 0.06$
9 Min.	32.94	32.59	> 0.0934	32.99	$\div 0.05$
10 Min.	31.10	30.81	> 0.0916	31.16	$\div 0.06$
11 Min.	29.64	29.40	> 0.0914	29.69	$\div 0.05$
12 Min.	28.46	28.26	> 0.0883	28.49	$\div 0.03$
13 Min.	27.53	27.37	> 0.0899	27.52	$+ 0.01$
14 Min.	26.76	26.63	> 0.0854	26.74	$+ 0.02$
15 Min.	26.16	26.05	> 0.0890	26.10	$+ 0.06$
17 Min.	25.25	25.16	—	25.19	$+ 0.06$
2 Stdn.	23.40	23.40	—	23.40	0.00

$$a = 62.20 \text{ mm} \quad k = 0.0920.$$

Halbierungsperiode = 3.27 Min.

$$d_4^{20} = 1.036240 \text{ bei } t = \infty, \text{ entspr. } c = 9.79811.$$

Die relative Volumenverkleinerung von $t = 0$ bis $t = \infty$ beträgt also 0.0005576.

Das spez. Gew. bei $t = 0$ ist daher $d_4^{20} = 1.035662$.

Interferenz-Versuch mit β -Fructose.

Versuchstemperatur 20.00°, Kammerlänge 40 mm.

Zeit nach dem Lösen	Trommelteile \times beobachtet	Konstante k für $t_2 - t_1$	Trommelteile \times berechnet	Differenz \times beobachtet \div \times berechnet
0 Min.	—	—	\div 419.1	—
5 Min.	32.8		33.5	\div 0.7
6 Min.	81.8	> 0.08799	81.5	+ 0.3
7 Min.	121.8	> 0.08794	120.8	+ 1.0
8 Min.	153.3	> 0.08448	153.1	+ 0.2
9 Min.	179.7	> 0.08616	179.5	+ 0.2
10 Min.	201.4	> 0.08639	201.2	+ 0.2
12 Min.	233.9	> 0.08684	233.6	+ 0.3
14 Min.	254.9	> 0.08301	255.3	\div 0.4
16 Min.	269.3	> 0.08352	270.0	\div 0.7
3 Stdn.	300.0	—	300.0	0.0

$$a = 719.1 \text{ Trommelteile.} \quad k = 0.08621.$$

Halbierungsperiode = 3.49 Min.

$$\text{Für } t = \infty: d_4^{20} = 1.03698, n_D^{20} = 1.34707, c = 9.9900.$$

$$\Delta_n \div 719.1 \times 3.882 \times 10^{-7} = \div 0.000279.$$

Interferenz-Versuch mit geschmolzener Fructose.

Das Präparat war nicht vorher durch Umkrystallisieren gereinigt.

Versuchstemperatur 20.00°, Kammerlänge 40 mm.

Zeit nach dem Lösen	Trommelteile \times beobachtet	Konstante k für $t_2 - t_1$	Trommelteile \times berechnet	Differenz \times beobachtet \div \times berechnet
0 Min.	—		746.0	—
5 Min.	542.5		541.6	+ 0.9
6 Min.	521.0	> 0.0892	520.6	+ 0.4
7 Min.	503.0	> 0.0957	503.5	\div 0.5
8 Min.	489.0	> 0.0925	489.7	\div 0.7
9 Min.	478.0	> 0.0896	478.5	0.5
10 Min.	468.0	> 0.1014	469.4	\div 1.4
12 Min.	456.5	> 0.0783	456.0	+ 0.5
14 Min.	448.0	> 0.0840	447.1	+ 0.9
2 Stdn.	430.0	—	430.0	

$$a = 316.0 \text{ Trommelteile.} \quad k = 0.0905.$$

Halbierungsperiode 3.33 Min.

$$\text{Für } t = \infty: d_4^{20} = 1.03710, n_D^{20} = 1.34711, c = 10.021.$$

$$\Delta_n + 316.0 \times 3.882 \times 10^{-7} = + 0.0001227.$$

Polarimeter-Versuch mit β -Fructose.

Versuchstemperatur 20.00°, Rohrlänge 40 cm.

Zeit nach dem Lösen	Drehungswinkel × beobachtet	Konstante k für $t_2 \div t_1$	Drehungswinkel × berechnet	Differenz × beobachtet ÷ × berechnet
0 Min.	—	—	÷ 52.92°	—
2 Min.	÷ 47.91°		÷ 47.88°	+ 0.03°
3 Min.	÷ 45.97°	> 0.0848	÷ 46.00°	÷ 0.03°
4 Min.	÷ 44.44°	> 0.0809	÷ 44.44°	0.00°
5 Min.	÷ 43.15°	> 0.0823	÷ 43.15°	0.00°
6 Min.	÷ 42.08°	> 0.0826	÷ 42.08°	0.00°
7 Min.	÷ 41.21°	> 0.0810	÷ 41.20°	+ 0.01°
8 Min.	÷ 40.44°	> 0.0870	÷ 40.47°	÷ 0.03°
10 Min.	÷ 39.36°	> 0.0810	÷ 39.36°	0.00°
12 Min.	÷ 38.63°	> 0.0792	÷ 38.61°	+ 0.02°
3 Stdn.	÷ 36.97°	—	÷ 36.97°	0.00°

$$[\alpha]_D^{20} \text{ (für } t = 0) = \div 132.46^{\circ}. \quad [\alpha]_D^{20} \text{ (für } t = \infty) = \div 92.54^{\circ}.$$

$$a = 15.95^{\circ}. \quad k = 0.08241.$$

Halbierungsperiode = 3.65 Min.

$$d_{\frac{1}{4}}^{20} = 1.036971, \text{ entspr. } c = 9.9877.$$

Polarimeter-Versuch mit geschmolzener Fructose.

Vor dem Schmelzen wurde das Präparat durch 3-maliges Umkrystallisieren gereinigt.

Versuchstemperatur 20.00°, Rohrlänge 40 cm.

Zeit nach dem Lösen	Drehungswinkel × beobachtet	Konstante k für $t_2 - t_1$	Drehungswinkel × berechnet	Differenz × beobachtet ÷ × berechnet
0 Min.	—	—	÷ 24.65°	—
4 Min.	÷ 30.65°		÷ 30.73°	÷ 0.08°
5 Min.	÷ 31.68°	> 0.0980	÷ 31.64°	+ 0.04°
6 Min.	÷ 32.39°	> 0.0832	÷ 32.38°	+ 0.01°
8 Min.	÷ 33.49°	> 0.0861	÷ 33.48°	+ 0.01°
10 Min.	÷ 34.23°	> 0.0861	÷ 34.22°	+ 0.01°
12 Min.	÷ 34.73°	> 0.0866	÷ 34.72°	+ 0.01°
14 Min.	÷ 35.04°	> 0.0787	÷ 35.06°	÷ 0.02°
16 Min.	÷ 35.27°	> 0.0850	÷ 35.28°	÷ 0.01°
2 Stdn.	÷ 35.75°	—	÷ 35.75°	0.00°

$$[\alpha]_D^{20} \text{ (für } t = 0) = \div 63.64^{\circ}. \quad [\alpha]_D^{20} \text{ (für } t = \infty) = \div 92.30^{\circ}.$$

$$a = \div 11.10^{\circ}. \quad k = 0.0862.$$

Halbierungsperiode = 3.49 Min.

$$d_{\frac{1}{4}}^{20} = 1.035796, \text{ entspr. } c = 9.683.$$

⁸⁾ Die Angaben in der Literatur schwanken sehr, nämlich von 104° bis 140°. Es würde zu viel Platz erfordern, diese Zahlenergebnisse einzeln aufzuführen und zu diskutieren; man muß sie sich daher in den Sachregistern des „Zentralblattes“ aufsuchen.

Wärmetönungs-Versuche mit β -Fructose.

Der Versuch wurde in einem Dewarschen Gefäß ausgeführt.

Zimmertemperatur 20.6°.

Zeit nach dem Lösen	Temperatur der Lösung × beobachtet	Konstante k für $t_2 - t_1$	Temperatur der Lösung × berechnet	Differenz × beobachtet ÷ × berechnet
0 Min.	—	—	20.643 ⁰	—
2 Min.	20.493 ⁰	> 0.0890	20.493 ⁰	0.000 ⁰
3 Min.	20.435 ⁰	> 0.0802	20.438 ⁰	÷ 0.003 ⁰
4 Min.	20.392 ⁰	> 0.0833	20.392 ⁰	0.000 ⁰
5 Min.	20.355 ⁰	> 0.0817	20.354 ⁰	+ 0.001 ⁰
6 Min.	20.325 ⁰	> 0.0858	20.323 ⁰	+ 0.002 ⁰
7 Min.	20.299 ⁰	> 0.0888	20.298 ⁰	+ 0.001 ⁰
8 Min.	20.277 ⁰	> 0.0891	20.277 ⁰	0.000 ⁰
9 Min.	20.259 ⁰	> 0.0867	20.258 ⁰	+ 0.001 ⁰
11 Min.	20.233 ⁰	—	20.234 ⁰	÷ 0.001 ⁰
15 Min.	20.201 ⁰	—	—	—
20 Min.	20.185 ⁰	—	—	—
25 Min.	20.181 ⁰	—	—	—
30 Min.	20.180 ⁰	—	20.180 ⁰	0.000 ⁰

$$a = \div 0.463^0. \quad k = 0.0850.$$

Halbierungsperiode = 3.54 Min.

$$c = 10.02.$$

Wärmetönungs-Versuch mit geschmolzener Fructose.

Das Präparat war nicht vorher durch Umkrystallisation gereinigt.

Zimmertemperatur anfangs 20.0°, am Ende des Versuches 20.3°.

Zeit nach dem Lösen	Temperatur der Lösung × beobachtet	Konstante k für $t_2 - t_1$	Temperatur der Lösung × berechnet	Differenz × beobachtet ÷ × berechnet
0 Min.	—	—	20.482 ⁰	—
1 1/2 Min.	20.555 ⁰	> 0.115	20.554 ⁰	+ 0.001 ⁰
2 Min.	20.573 ⁰	> 0.117	20.573 ⁰	0.000 ⁰
2 1/2 Min.	20.589 ⁰	> 0.117	20.589 ⁰	0.000 ⁰
3 Min.	20.603 ⁰	> 0.100	20.603 ⁰	0.000 ⁰
4 Min.	20.623 ⁰	> 0.117	20.626 ⁰	÷ 0.003 ⁰
5 Min.	20.641 ⁰	> 0.127	20.643 ⁰	÷ 0.002 ⁰
6 Min.	20.656 ⁰	> 0.125	20.657 ⁰	÷ 0.001 ⁰
7 Min.	20.667 ⁰	> 0.120	20.667 ⁰	0.000 ⁰
8 Min.	20.675 ⁰	—	20.675 ⁰	0.000 ⁰
10 Min.	20.686 ⁰	—	—	—
15 Min.	20.690 ⁰	—	—	—
20 Min.	20.700 ⁰	—	20.700 ⁰	0.000 ⁰

$$a = + 0.218^0. \quad k = 0.117.$$

Halbierungsperiode = 2.57 Min.

$$c = 9.7.$$

Berechnung des molekularen Lösungsvolumens.

Eine alte 10-proz. Lösung von Fructose hat das spez. Gew. $d_4^{20} = 1.038503$. Hieraus findet man für \rightleftharpoons Fructose $v_m = 110.454$ ml. Aus dem Dilatometer-

Versuch mit β -Fructose findet man unschwer, daß eine 10-proz. Lösung von β -Fructose das spez. Gew. $d^{20} = 1.039441$ besitzt. Hieraus ergibt sich für β -Fructose:

$$v_m = 108.889 \text{ ml.}$$

Um das Lösungsvolumen für unendlich große Verdünnung zu berechnen, geht man von der Gleichung für alte Fructose-Lösungen aus:

$$c = 256.3208 z + 38.6732 z^2.$$

Für unendliche Verdünnung genügt:

$$c = 256.3208 z \dots \dots \dots (1)$$

Hieraus findet man für \rightleftharpoons Fructose:

$$v_{m\infty} = 110.026 \text{ ml.}$$

Für Lösungen von β -Fructose gilt die Gleichung:

$$c = 250.6825 z + 37.8225 z^2$$

und für stark verdünnte Lösungen:

$$c = 250.6825 z \dots \dots \dots (2)$$

Hiernach ergibt sich für β -Fructose:

$$v_{m\infty} = 108.445 \text{ ml.}$$

Berechnung des molekularen Refraktionsvermögens.

Wie früher erwähnt, hat man für eine alte Fructose-Lösung

$$n - \nu = 0.0014100 c.$$

Aus dem Interferenz-Versuch mit β -Fructose findet man für β -Fructose:

$$n - \nu = 0.0014366 c.$$

Eine 10-proz. Lösung von \rightleftharpoons Fructose:

$$n_D^{20} = 1.3476229 \text{ (} c = 10.38503 \text{)} \dots \dots \dots (3)$$

Eine 10-proz. Lösung von β -Fructose:

$$n_D^{20} = 1.3479130 \text{ (} c = 10.39441 \text{)} \dots \dots \dots (4)$$

Aus diesen Zahlen findet man sowohl nach meinem Berechnungs-Verfahren wie nach Gladstone-Dale:

$$\rightleftharpoons \text{Fructose in 10-proz. Lösung } M = 62.17,$$

$$\beta\text{-Fructose in 10-proz. Lösung } M = 62.13.$$

Berechnet man die entsprechenden Werte für unendliche Verdünnung, indem man die Gleichungen (1), (2), (3) und (4) benutzt, so findet man:

$$\text{für } \rightleftharpoons \text{Fructose } M_\infty = 62.03, \text{ für } \beta\text{-Fructose } M_\infty = 61.98.$$

Bei diesen Berechnungen müssen wir jedoch einen Vorbehalt machen, weil sie auf einer weitgehenden Extrapolation beruhen. Wie aus den Versuchen hervorgeht, kann man z. B. mit dem Dilatometer erst nach 8 Min. die Beobachtungen beginnen, also erst nachdem bereits etwa $\frac{4}{5}$ der Änderung schon stattgefunden hat; man verfügt also über keinen experimentellen Beweis dafür, daß die Kurve der Änderung zwischen $t = 0$ und $t = 8$ nach derselben logarithmischen Gleichung verläuft wie zwischen $t = 8$ und $t = \infty$. Wahrscheinlich wird sich diese Frage durch die Bestimmung der Konstanten für die Methyl-fructoside entscheiden lassen, wie dies bei der Glucose schon geschehen ist⁹⁾.

⁹⁾ B. 57, 1799 [1924].

Mutarotations-Versuche mit geschmolzener, amorpher Fructose. (Von E. Berner ausgeführt.)

Reine, dreimal umkrystallisierte Fructose wurde bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum geschmolzen. Ein blasenfreies Stück der so erhaltenen glasigen Masse wurde zwischen zwei Deckgläser, die durch einen Metallring in einem Abstand von 1.53 mm gehalten wurden, gelegt und in einem Trockenschrank bei 100° wieder geschmolzen, sodaß die Fructose-Masse den Zwischenraum zwischen den Deckgläsern ausfüllte. Sodann wurde zwischen zwei kalten Metallblöcken rasch abgekühlt. Die so erhaltene Fructose-Schicht wurde dann im Polarimeter bei 20° untersucht.

Nach Tagen	0	8	15	21	29	42	∞
gef.	÷ 1.60°	÷ 2.04°	÷ 2.19°	÷ 2.25°	÷ 2.27°	÷ 2.26°	
ber.	÷ 1.57°	÷ 2.05°	÷ 2.19°	÷ 2.23°	÷ 2.26°	÷ 2.27°	÷ 2.28°

k (für Tage als Zeiteinheit) = 0.06, Halbwertszeit 5.0 Tage.

$$\text{Anfangsdrehung (t = 0) } [\alpha]_D = \frac{\div 1.60 \times 100}{1.56 \times 1.53} = \div 67^\circ.$$

$$\text{Enddrehung (t = } \infty) [\alpha]_D = \div 96^\circ.$$

Ein anderer Versuch mit 0.72 mm dicker Fructose-Schicht gab:

Nach Tagen	0	8	15	21	29	42	∞
gef.	÷ 0.72°	÷ 1.03°	÷ 1.12°	÷ 1.20°	÷ 1.25°	÷ 1.23°	
ber.	÷ 0.61°	÷ 1.02°	÷ 1.16°	÷ 1.20°	÷ 1.22°	÷ 1.23°	÷ 1.24°

k = 0.06, Halbwertszeit = 5.0 Tage, Anfangsdrehung ÷ 64°, Enddrehung ÷ 110°.

Für die wertvolle Hilfe, die Hr. Dozent E. Berner uns bei der Ausführung der oben erwähnten Versuche geleistet hat, sagen wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

144. Robert Schwarz und Hans Weiß: Über die Photochemie der Komplexverbindungen (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am, 5. März 1925.)

Systematische Untersuchungen über die Photochemie der komplexen anorganischen Verbindungen sind bisher noch niemals durchgeführt worden. Lediglich an einigen wenigen Vertretern dieser so umfangreichen und mannigfaltigen Klasse wurden Versuche über ihr Verhalten im Lichte angestellt, so von Vranek¹⁾ und F. M. Jaeger und Berger²⁾ am Kaliumkobaltioxalat, von Haber³⁾ und Baudisch⁴⁾ am Ferrocyanalkalium und von Krafft und Bürger⁵⁾ am Nitroso-pentammin-kobaltonitrat.

Die vorliegende Untersuchung bezweckt, eine vollständige Reihe zusammengehörender Kobaltiate betreffs ihrer photochemischen Zersetzung zu verfolgen und damit den Einfluß der Substituenten nach Zahl und sterischer Anordnung auf diesen Prozeß kennen zu lernen. Aus später zu besprechenden Gründen wurde die Reihe der Nitrito-ammine gewählt, und so gelangten zur Untersuchung: Hexammin-kobaltichlorid, Nitropentammin-kobaltichlorid, Dinitro-tetrammine (*cis* und *trans*), Trinitro-triammine (2 Formen), Tetranitro-diammin (*cis*), Hexanitrokobaltiat.

¹⁾ Z. El. Ch. 23, 336 [1917].

²⁾ R. 40, 153 [1921].

³⁾ Ch. Z. 29, 652 [1905].

⁴⁾ B. 55, 2698 [1922].

⁵⁾ P. Ch. S. 27, 160 [1911].