

362. C. N. Riiber und J. Minsaas: Eine dritte Modifikation der Galaktose (VII. Mitteilung über Mutarotation).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]
(Eingegangen am 9. August 1926.)

Bekanntlich sind augenblicklich zwei kristallisierte Modifikationen der Galaktose bekannt: die gewöhnliche, als α -Galaktose bezeichnete Form, die durch Auskristallisation aus Alkohol erhältlich ist, und die sog. β -Galaktose, die zuerst von Tanret¹⁾ dargestellt worden ist. Wenn eine dieser beiden Formen in Wasser gelöst wird, so ändert sich die Drehung der Lösung, bis die spez. Drehungskonstante den Endwert $+81^\circ$ angenommen hat.

Diese zeitliche Drehungsänderung der α -Galaktose folgt nach F. Urech²⁾ der einfachen logarithmischen Gleichung der Reaktionen erster Ordnung. Y. Ozaka³⁾ hat diese Änderung genauer untersucht und konnte die Ergebnisse Urechs bestätigen. Tanret⁴⁾ kam zu dem Resultat, daß eine alte wäßrige Lösung ein Gleichgewicht zwischen α - und β -Galaktose darstellt, und zwar sind nach seiner Berechnung 35.4% α -Galaktose und 64.6% β -Galaktose in einer alten 10-proz. Lösung vorhanden.

Diese jetzt allgemeine Auffassung der Natur wäßriger Galaktose-Lösungen ist jedoch nach unseren Versuchen nicht stichhaltig, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Wenn in einer Zucker-Lösung zwei Modifikationen vorhanden sind, die teilweise ineinander übergehen können, so läßt sich theoretisch ableiten, daß die zeitliche Änderung der physikalischen Eigenschaften, z. B. die Lichtdrehung, einer einfachen logarithmischen Kurve entspricht. Aber umgekehrt darf man nicht sicher schließen, daß nur zwei Modifikationen vorhanden sind, wenn die Kurve der Drehungsänderung einer solchen einfachen Kurve folgt; denn es läßt sich theoretisch zeigen, daß unter Umständen auch drei (und mehrere) Modifikationen in Lösung eine zeitliche Änderung erleiden können, die innerhalb der Versuchsfehler mit einer logarithmischen Kurve zusammenfällt. Wenn also sowohl die α - wie die β -Galaktose eine Änderung der Lichtdrehung hervorruft, die in befriedigender Weise mit einer solchen Kurve stimmt, so ist damit die Frage nach der Anzahl der Modifikationen nicht endgültig erledigt. Denn, wenn man die Änderung des Volumens und der Lichtbrechung untersucht, so ergibt sich, daß die Verhältnisse ganz anders liegen. Wie E. Berner und der eine von uns schon vor 4 Jahren mitgeteilt haben⁵⁾, erfährt nach einer vorläufigen orientierenden Untersuchung eine Lösung von α -Galaktose in den ersten etwa 20 Min. eine Dilatation, dann eine Kontraktion. Unsere genauen Versuche, die unten beschrieben sind, bestätigen diese Beobachtungen und zeigen, daß die Volumänderung der Lösung erst nach etwa 50 Min. der einfachen logarithmischen Gleichung folgt⁶⁾.

Was das Lichtbrechungsvermögen betrifft, so nimmt die Refraktion einer Lösung von α -Galaktose (von 20 Min. ab) erst langsam, dann schneller zu, um allmählich in die einfache logarithmische Kurve überzugehen. Schließ-

¹⁾ Bl. [3] **15**, 337 [1896]. ²⁾ B. **18**, 3060 [1885]. ³⁾ Ph. Ch. **35**, 668 [1900].

⁴⁾ Bl. [3] **33**, 348 [1905]. ⁵⁾ B. **55**, 3136, 3142 [1922].

⁶⁾ U. Prato-longo, Rend. Ist. Lombardo **45**, 973 [1912], hat schon früher Galaktose im Dilatometer untersucht. Seine Zahlen-Ergebnisse, die allerdings nicht sehr genau sind, assen keine Anomalien in der Volumkurve erkennen.

lich muß noch erwähnt werden, daß auch die thermischen Verhältnisse in der Nähe von $t = 0$ abnormal sind. Wie nämlich E. Berner uns freundlichst mitgeteilt hat, sinkt die Temperatur rasch in den ersten 13 Min. nach dem Lösen der α -Galaktose in Wasser, um nach dieser Zeit langsam wieder zu steigen. Alle oben erwähnten Abweichungen wurden beim Lösen von α -Galaktose in Wasser beobachtet. Bei der β -Galaktose haben wir dagegen ähnliche Verhältnisse nicht bemerkt.

2. Nimmt man an, daß in einer wäßrigen Lösung von Galaktose nur zwei Modifikationen, nämlich α - und β -Galaktose, vorhanden sind, und berechnet nun aus der Lichtdrehung die Mengen dieser beiden Modifikationen, die in einer alten, 10g/dl-Lösung*) ($[\alpha] = 81.10^0$) vorhanden sind, so findet man 30.81 Proz. α -Galaktose ($[\alpha] = 146.45^0$) und 69.19 Proz. β -Galaktose ($[\alpha] = 51.94^0$), wenn man die Voraussetzung macht, daß das Drehungsvermögen eines Gemisches sich additiv aus den Drehungsvermögen der Komponenten zusammensetzt. Ein Gemisch von krystallisierter α - und β -Galaktose in dem genannten Mengenverhältnis hat also die Eigenschaft, daß, wenn es in Wasser gelöst wird, seine Anfangsdrehung (bei $t = 0$) und Enddrehung (bei $t = \infty$) gleich groß sind. Wären nun wirklich nur die beiden genannten Modifikationen in der Lösung vorhanden, so müßten sie während des ganzen Intervalls $t = 0$ bis $t = \infty$ in Gleichgewicht miteinander sein. Infolgedessen müßten auch die physikalischen Eigenschaften einer solchen Lösung während der ganzen Zeit unverändert bleiben. Dies ist jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall.

Das molekulare Lösungsvolumen ändert sich nämlich von $t = 10$ Min. bis $t = \infty$ von 109.7080 ml zu 109.7262 ml. Auch das Lichtbrechungsvermögen erleidet eine Veränderung, indem der Brechungsindex einer solchen Lösung in dem Zeitraum $t = 20$ Min. bis $t = \infty$ um 0.00000785 steigt. Wir vermögen überhaupt kein Gemisch von α - und β -Galaktose herzustellen, dessen physikalische Eigenschaften in dem ganzen Intervall $t = 0$ bis $t = \infty$ unverändert bleiben.

Aus den oben angeführten Tatsachen geht zur Genüge hervor, daß die Annahme, eine wäßrige Lösung von Galaktose enthalte nur zwei isomere Modifikationen, nicht aufrecht erhalten werden kann.

Es liegt nahe, zu versuchen, die oben erwähnten Anomalien durch die Annahme zu erklären, daß in der wäßrigen Lösung von Galaktose drei Modifikationen, die wir vorläufig A-, B- und C-Galaktose nennen wollen und die teilweise ineinander übergehen können, vorhanden sind. Die A-Galaktose würde der bisher α -Galaktose genannten Modifikation, die C-Galaktose der β -Galaktose und die B-Galaktose der neuen, noch nicht isolierten Modifikation⁷⁾ entsprechen. Eine solche Annahme würde erklären,

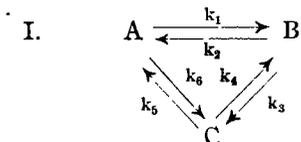
*) g/dl ist die der internat. Konvention (Paris 1910) entsprechende Bezeichnung für: Gramme pro Deciliter.

⁷⁾ Wir haben auf verschiedene Weise versucht, die neue Modifikation in krystallisierter Form zu fassen, bisher aber ohne positives Resultat. Wir wollten auch das Hydrat untersuchen, es ist uns aber in keiner Weise gelungen, es in einwandfreiem Zustande darzustellen. In den chemischen Handbüchern findet man die Angabe, daß das Hydrat aus wäßrigen Galaktose-Lösungen auskrystallisieren solle. Obschon wir aber unsere Krystallisationsversuche in der verschiedensten Weise abgeändert haben, erhielten wir doch immer das Anhydrid; vielleicht kann einer unserer geehrten Fachgenossen uns bezüglich dieser Frage wertvolle Winke geben, für die wir sehr dankbar wären.

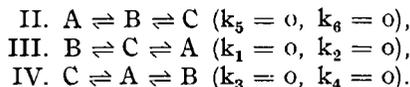
daß die Kurven der Volumen- und Lichtbrechungs-Änderungen nicht der einfachen logarithmischen Gleichung folgen. Diese Annahme erklärt auch, warum man nicht ein Gemisch von A- und C-Galaktose herstellen kann, welches nach dem Lösen seine physikalischen Eigenschaften unverändert beibehält; denn wenn ein solches Gemisch gelöst wird, so muß ein Teil von A und von C allmählich in die Substanz B umgewandelt werden, und ein solcher Übergang muß von einer Änderung der physikalischen Eigenschaften begleitet sein. Nur wenn alle drei Substanzen, die sich in einer alten Lösung im Gleichgewicht befinden, in fester Form isoliert sind, kann man ein Gemisch dieser drei Substanzen herstellen, welches in gelöstem Zustande keine physikalischen Änderungen erleidet.

Es sei hier erwähnt, daß bereits M. Lowry⁸⁾ durch seine Polarimeter-Versuche mit α -Galaktose als Bodenkörper zu der Schlußfolgerung gekommen ist, daß wäßrige Lösungen neben α - und β -Galaktose noch eine dritte Form des Zuckers enthalten, die nach seiner Ansicht wahrscheinlich einen Orthoaldehyd darstellt, und daß diese Form eine Zwischenstufe zwischen α - und β -Galaktose bildet. Auch C. S. Hudson⁹⁾ hat ein abnormes Verhalten der Drehung beobachtet, als er absol. Alkohol zu einer gesättigten Galaktose-Lösung hinzufügte; dieses Verhalten scheint aber nach seiner Meinung darauf hinzuweisen, daß bei der Mutarotation der Galaktose Nebenreaktionen stattfinden. Ferner haben es W. N. Haworth, D. A. Ruell und G. C. Westgard¹⁰⁾ wahrscheinlich gemacht, daß 3 Methyl-galaktoside existieren, weil sie durch erschöpfende Methylierung 3 krystallisierte Tetramethyl-methylgalaktoside erhalten haben.

Wenn es sich um 3 Körper A, B und C handelt, die ineinander teilweise übergehen können, so ergibt sich das folgende Gesamtbild:



in welchem $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ die Geschwindigkeits-Konstanten bedeuten. Dieser allgemeine Fall kann sich in folgender Weise vereinfachen:



Wir haben nun die für den allgemeinen Fall I geltenden Differentialgleichungen aufgestellt; hierbei zeigte sich aber, daß bei der Integration derselben sehr umfangreiche Gleichungen herauskommen, deren Anwendung eine überaus große und zeitraubende Rechenarbeit erfordern würde. Glücklicherweise ergab sich jedoch, daß der einfachere Fall II für die Galaktose genügt, da die bei der Polarisierung, Volumänderung und Refraktion gefundenen Zahlen mit den berechneten übereinstimmten. Die Substanz A („ α -Galaktose“) geht also nach diesem Schema mit zwar großer, aber meßbarer Geschwindigkeit teilweise in die (noch nicht in festem, krystallisiertem Zustande isolierte) Substanz B und diese dann ihrerseits mit bedeutend

⁸⁾ Soc. 85, 1570 [1904].

⁹⁾ Am. Soc. 39, 1022 [1917].

¹⁰⁾ Soc. 125, 2468 [1924].

geringerer Geschwindigkeit teilweise in die Substanz C („ β -Galaktose“) über. Die Substanz B spielt also nach diesem Schema die Rolle eines Zwischenproduktes zwischen A und C.

Wie man aus den unten mitgeteilten Versuchen ersehen wird, stimmen die beobachteten Zahlen mit den berechneten in befriedigender Weise überein, wenn man folgende Werte für das mol. Lösungsvolumen, die Refraktionskonstante und das spez. Drehungsvermögen annimmt (das mol. Lösungsvolumen und die Refraktionskonstante sind für unendlich große Verdünnung umgerechnet):

	$v_m \infty$	$M \infty$	$[\alpha]_D$
A-Galaktose	109.312	62.10	+144.5 ⁰
B-Galaktose	109.538	62.15	+135.0 ⁰
C-Galaktose	109.128	62.51	+52.2 ⁰

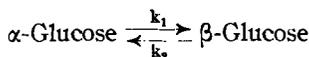
Es geht weiter aus den Berechnungen hervor, daß in einer alten, sich im Gleichgewicht befindenden, wäßrigen Lösung, die 10 g Galaktose in 100 ml enthält, sich 0.661 g A-Galaktose, 2.735 g B-Galaktose und 6.604 g C-Galaktose befinden.

Zum Vergleich führen wir die entsprechenden Werte auf, die wir früher für Glucose gefunden haben:

	$v_m \infty$	$M \infty$	$[\alpha]_D$
α -Glucose	110.795	62.53	+110.1 ⁰
β -Glucose	111.218	62.92	+19.3 ⁰

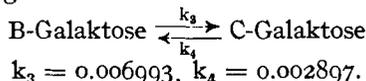
Es ist bemerkenswert, daß die Differenz zwischen den beiden Refraktionskonstanten der B- und C-Galaktose ungefähr ebenso groß ist, wie die entsprechende Differenz zwischen denselben Konstanten der α - und β -Glucose (0.36 gegen 0.39). Dasselbe gilt für die Differenz zwischen den spez. Drehungsvermögen (82.8⁰ gegen 90.8⁰). Bei den mol. Lösungsvolumen sind die Differenzen zwar ebenso groß, gehen aber in umgekehrter Richtung (0.41 gegen \div 0.42).

Die Geschwindigkeitskonstanten bei dem Übergang:



sind: $k_1 = 0.004153$, $k_2 = 0.002348$

und bei dem Übergang:



$k_3 = 0.006993$, $k_4 = 0.002897$.

Man hat mithin folgende Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der α - und β -Glucose einerseits und der B- und C-Galaktose andererseits:

$$(k_1 + k_2) : (k_3 + k_4) = 2 : 3,$$

$$(k_1 : k_2) : (k_3 : k_4) = 3 : 4.$$

Was die thermischen Verhältnisse betrifft, so wird bei dem Übergang von A-Galaktose in B-Galaktose Wärme aufgenommen; dagegen wird Wärme abgegeben, wenn B-Galaktose in C-Galaktose übergeht. Umgekehrt wird natürlich Wärme aufgenommen, wenn C-Galaktose („ β -Galaktose“) in B-Galaktose übergeht. In ähnlicher Weise wird, wie wir früher gezeigt haben, Wärme aufgenommen, wenn β -Glucose in α -Glucose über-

geht¹¹⁾. Wir haben diejenige Wärmemenge, welche aufgenommen wird, wenn C-Galaktose als 10-proz. wäßrige Lösung in das Gleichgewichtsgemisch übergeht, zu 0.77 Grammkalorien pro Gramm Zucker gefunden¹²⁾.

Bei den unten beschriebenen Versuchen hat Hr. Chemie-Ingenieur Th. Sörensen uns wertvolle Hilfe geleistet, namentlich bei der mühevollen Rechenarbeit bei Anwendung der approximativen Methode, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Wir hoffen, in der nächsten Zeit eine ähnliche Untersuchung über die Mutarotation der Mannose veröffentlichen zu können.

Beschreibung der Versuche.

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

Das benutzte Präparat stammte von E. Merck und war als „puriss.“ bezeichnet ($[\alpha]_D^{20} = 80.8^0$ für eine 10-proz. Lösung). Schmp. 164–165⁰. Dieses Präparat wurde 13-mal aus 85-proz. Alkohol umkrystallisiert. Das Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Dichte blieb dann nach weiterem Umkrystallisieren konstant. $[\alpha]_D^{20} = 81.1^0$; Schmp. 166.7⁰ (korr.).

0.14261 g Sbst.: 0.20880 g CO₂, 0.08518 g H₂O.

C₆H₁₂O₆. Ber. C 39.98, H 6.72. Gef. C 39.94, H 6.68.

Das Eintrocknen einer Galaktose-Lösung ließ sich in meinem früher beschriebenen Vakuum-Zirkulationsapparat bei 50⁰ durchführen, und zwar trat nach 3 Wochen Gewichtskonstanz ein. Eine Lösung von $d_4^{20} = 1.038114$ besaß einen Trockensubstanz-Gehalt von 9.806 g pro 100 g, also von 10.180 g pro 100 ml.

Es wurde dann weiter eine Galaktose-Lösung von etwa 20% bereitete und das spez. Gew. derselben genau bestimmt. Sodann wurden 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):

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

$$\log a = 2.4040168, \log b = 1.6375793,$$

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

$$\log a' = 0.5959832 \div 3, \log b' = 0.4253476 \div 6, \log e' = 0.53435 \div 9.$$

Die erste Gleichung gibt beispielsweise folgende Werte für c:

d_4^{20}	c	d_4^{20}	c
0.998232	0.0000	1.050000	13.2406
1.010000	2.9895	1.060000	15.8252
1.020000	5.5393	1.070000	18.4184
1.030000	8.0977	1.080000	21.0203
1.040000	10.6649	1.090000	23.6308.

¹¹⁾ Es scheint oft der Fall zu sein, daß eine Zucker-Modifikation der d-Reihe mit dem niedrigsten Drehungsvermögen (in positiver Richtung gerechnet) auch die geringste Energie-Menge enthält; vergl. C. S. Hudson *Am. Soc.* **31**, 80 [1909].

¹²⁾ Wegen dieses geringen Betrages der entwickelten Wärme darf man, ohne größere Fehler zu machen, bei den Ausrechnungen die Korrektion wegen der Wärmetönung (B. 57, 1600 [1924]) unterlassen, die übrigens bei der Galaktose sehr kompliziert sein würde.

Mittels der letzten Gleichung findet man z. B.:

c	d_4^{20}	c	d_4^{20}
0	0.998232	15	1.056811
5	1.017888	20	1.076083
10	1.037413	25	1.095232.

Für die Richtigkeit dieser Gleichungen sprechen folgende Belegversuche:

c	d_4^{20}	c	d_4^{20}
gef.	gef.	ber. nach (I)	ber. nach (II)
21.6055	1.082241	21.6046	1.082245
17.7614	1.059759	15.7628	1.059754
10.4466	1.039149	10.4461	1.039151
5.5072	1.019876	5.5076	1.019875.

Verhältnis zwischen Brechungsindex und Konzentration.

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

$$n_D^{20} - \nu = 0.0014447 \cdot c.$$

Bei der Bestimmung der Brechung wurde ganz wie bei der Fructose¹³⁾ verfahren.

c	n gef.	n ber.
0	1.33298	1.33298
5.495	1.34092	1.34092
10.423	1.34804	1.34804
15.726	1.35570	1.35570
21.558	1.36411	1.36413.

Eine 10-proz. alte Lösung von Galaktose besitzt hiernach die folgenden physikalischen Konstanten:

$$p = 10.000, d_4^{20} = 1.038928, n_D^{20} = 1.34799.$$

Dilatometer-Versuche mit α - und β -Galaktose.

Die für die Versuche im Dilatometer, Interferometer und Polarimeter notwendige Menge α -Galaktose wurde im wesentlichen nach Hudson und Janovsky¹⁴⁾ dargestellt, und zwar in folgender Weise: 250 g käufliche Galaktose (Mercks „puriss.“) wurden mit 200 ml destilliertem Wasser auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen; dann wurde ein wenig Blutkohle hinzugefügt und die Lösung filtriert. Nach Zusatz von 3 l kochendem absol. Alkohol wurde die Lösung dann mit α -Galaktose-Krystallen infiziert und unter stetem Umrühren dem freiwilligen Abkühlen überlassen. Als das Auskrystallisieren beendet war, wurden die Krystalle durch Abnutschen von der Mutterlauge befreit. Das beschriebene Umkrystallisieren wurde 10-mal wiederholt. Um die letzten Spuren von β -Galaktose zu entfernen, wurden die Krystalle 2-mal mit 60-proz. Alkohol eine Woche bei Zimmer-Temperatur behandelt. Die abgenutzten Krystalle wurden zuletzt im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium mehrere Wochen getrocknet.

Das Ausgangsmaterial hatte eine Anfangsdrehung von $[\alpha]_D^{20} = +137^0$, das gereinigte Produkt drehte $+146.5^0$ (Polarimeter mit Rohrzucker kontrolliert!).

¹³⁾ B. 58, 740 [1925].

¹⁴⁾ Am. Soc. 39, 1020—1022 [1917].

Die beobachtete Kurve erreicht nach 15 Min. ein Maximum und sinkt dann allmählich, bis sie nach 50 Min. von der berechneten nicht mehr nennenswert abweicht.

Tabelle II: Dilatometer-Versuch mit β -Galaktose.

Bad-Temperatur 20.000°. Die Stelle des Capillarrohres, an welcher der Meniscus bei $t = \infty$ stehen bleibt, wird mit 0 bezeichnet. Bei einer Dilatation werden daher die Angaben von $t = 0$ bis $t = \infty$ mit negativen Werten aufgeführt. — Dilatation.

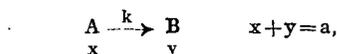
1.	2.	3.	4.	5.
Zeit nach dem Lösen in Min.	Stand des Meniscus, beobachtet mm	Konstante $k_1 + k_2$ für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Stand des Meniscus, berechn. für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Stand des Meniscus, berechn. für $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$
0	—		÷ 4.910	÷ 5.081
10	÷ 4.133	} 0.007933	÷ 4.058	÷ 4.122
20	÷ 3.443		÷ 3.354	÷ 3.387
30	÷ 2.827		÷ 2.772	÷ 2.792
40	÷ 2.307		÷ 2.291	÷ 2.306
50	÷ 1.903		÷ 1.893	÷ 1.905
60	÷ 1.570		÷ 1.565	÷ 1.574
80	÷ 1.067		÷ 1.069	÷ 1.075
100	÷ 0.723		÷ 0.730	÷ 0.734
120	÷ 0.490		÷ 0.499	÷ 0.502
24 Stdn.	0.000			÷ 0.000

Bei $t = \infty$ ist $d_4^{20} = 1.036203$, entsprechend $c = 9.6891$.

Bei dem Versuch mit β -Galaktose (Tabelle II) steht dagegen die Konstante ($k_1 + k_2$) innerhalb der ganzen Zeit von $t = 10$ bis $t = \infty$ durchaus befriedigend mit den Tatsachen in Einklang, und zwar stimmt der mittlere Wert recht gut mit dem Endwert der Konstante ($k_1 + k$) bei der α -Galaktose. Der kleine Unterschied dürfte durch geringe, schwer entfernbare Verunreinigungen verursacht sein.

Berechnet man dagegen den Stand des Meniscus von der Annahme aus, daß drei Modifikationen der Galaktose in wäßriger Lösung entstehen, dann stimmen sowohl für α - wie für β -Galaktose alle beobachteten Zahlen mit den berechneten, wie aus einem Vergleich der Kolonnen 2 und 5 in den Tabellen I und II hervorgeht.

Um zu erklären, wie diese Berechnung durchgeführt ist, sind die folgenden kurzen, mathematischen Entwicklungen notwendig: Geht ein Körper A vollständig in das Isomere B über:



wobei k die Geschwindigkeitskonstante, x die bei der Zeit t vorhandene Menge von A und y die entsprechende Menge von B bedeutet, so hat man nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage: $\frac{dx}{dt} = xk$. Daraus ergibt sich durch Integration: $x = C \cdot e^{-kt}$, wobei C die Integrationskonstante bedeutet. Ist $x = a$ bei $t = 0$, so hat man:

$$x = ae^{-kt} \quad y = a - ae^{-kt},$$

Bei $t = \infty$ ist $x = 0$ und $y = a$.

Geht dagegen A nur unvollständig in B über, wie es bei der Glucose der Fall ist:



so hat man: $\frac{dx}{dt} = xk_1 - yk_2,$

$$x = \frac{ak_2}{k_1+k_2} + Ce^{-(k_1+k_2)t}, \quad y = \frac{ak_1}{k_1+k_2} - Ce^{-(k_1+k_2)t}.$$

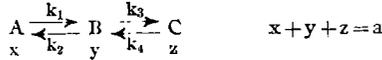
Für den Fall, daß man die Substanz A in Wasser löst ($x = a$ bei $t = 0$), hat man:

$$x = \frac{ak_2}{k_1+k_2} + \frac{ak_1}{k_1+k_2} e^{-(k_1+k_2)t}, \quad y = \frac{ak_1}{k_1+k_2} - \frac{ak_1}{k_1+k_2} e^{-(k_1+k_2)t}.$$

Bei $t = \infty$ tritt Gleichgewicht ein, und man hat:

$$x = \frac{ak_2}{k_1+k_2} \quad y = \frac{ak_1}{k_1+k_2} \quad \frac{x}{y} = \frac{k_2}{k_1}$$

Nehmen wir endlich den Fall:



so hat man:

$$\frac{dx}{dt} = xk_1 - yk_2 \quad \frac{dz}{dt} = zk_4 - yk_3$$

Durch Integration wird daraus erhalten:

$$x = a \frac{k_2 k_4}{\beta} - \frac{k_1 - r_2}{k_1 - k_4} Re - r_1 t - \frac{k_1 - r_1}{k_1 - k_4} Se^{-r_2 t} \dots \dots \dots (1)$$

$$y = a \frac{k_1 k_4}{\beta} + Re - r_1 t + Se^{-r_2 t} \dots \dots \dots (2)$$

$$z = a \frac{k_1 k_3}{\beta} + \frac{k_4 - r_2}{k_1 - k_4} Re - r_1 t + \frac{k_4 - r_1}{k_1 - k_4} Se^{-r_2 t} \dots \dots \dots (3)$$

Für den Gleichgewichtszustand ($t = \infty$) erhält man:

$$x = a \frac{k_2 k_4}{\beta} \quad y = a \frac{k_1 k_4}{\beta} \quad z = \frac{k_1 k_3}{\beta} \quad \frac{x}{y} = \frac{k_2}{k_1} \quad \frac{y}{z} = \frac{k_4}{k_3}$$

R und S sind Integrationskonstanten. Die Hilfsgrößen r_1 und r_2 haben folgende Bedeutung:

$$r_1 = \frac{1}{2} (\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4\beta}) \quad r_2 = \frac{1}{2} (\alpha - \sqrt{\alpha^2 + 4\beta})$$

wo

$$\alpha = r_1 + r_2 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4, \\ \beta = r_1 r_2 = k_2 k_4 + k_1 k_4 + k_1 k_3.$$

Die Integrationskonstanten R und S sind durch die Anfangsbedingungen bestimmt. Löst man z. B. die Substanz A („ α -Galaktose“) in Wasser auf, so ist $x = a, y = 0, z = 0$ bei $t = 0$. Man findet dann:

$$\left. \begin{aligned} R_A &= a \frac{k_1}{\beta (r_2 - r_1)} (k_4 r_2 + \beta) \\ S_A &= a \frac{k_1}{\beta (r_2 - r_1)} (k_4 r_1 + \beta) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

Löst man dagegen die Substanz B in Wasser auf ($x = 0, y = a, z = 0$ bei $t = 0$), so hat man:

$$\left. \begin{aligned} R_B &= a \frac{1}{\beta (r_2 - r_1)} [(r_1 + k_1) (k_1 k_3 + k_2 k_4) + k_2 k_4 (k_1 - k_4)] \\ S_B &= a \frac{1}{\beta (r_2 - r_1)} [(r_2 + k_1) (k_1 k_3 + k_2 k_4) + k_2 k_4 (k_1 - k_4)] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Löst man endlich die Substanz C („β-Galaktose“), so wird:

$$\left. \begin{aligned} RC &= \div a \frac{I}{\beta (r_2 \div r_1)} [(k_1 \div r_1) k_1 k_4 + k_2 k_4 (k_1 \div k_4)] \\ SC &= a \frac{I}{\beta (r_2 \div r_1)} [(k_1 \div r_2) k_1 k_4 + k_2 k_4 (k_1 \div k_4)] \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

Die Größen x, y und z kann man nun in folgender Weise mit den Dilatometer-Versuchen in den Tabellen I und II in Verbindung bringen: Aus dem Stande des Dilatometers bei der Zeit t läßt sich leicht die Dichte der untersuchten Lösung bei der Zeit t berechnen, und aus dieser Größe und dem Gehalte der Lösung an Zucker das molekulare Lösungsvolumen v_{mt} des Zucker-Gemisches ableiten¹⁶⁾. Die Größe v_{mt} setzt sich aber aus den mol. Lösungsvolumen der Modifikationen A, B und C additiv zusammen:

$$v_{mt}^a = v_{mA}x + v_{mB}y + v_{mC}z \dots\dots\dots (7)$$

In den Tabellen I und II liegen 29 verschiedene beobachtete Werte von v_{mt} vor, welche 29 verschiedenen Werten von t entsprechen. Es gilt nun, solche Werte von k₁, k₂, k₃, k₄, v_{mA}, v_{mB} und v_{mC} zu wählen, daß sie, wenn sie in die Gleichungen (1), (2), (3) und (7) eingeführt werden, sämtliche beobachteten 29 Werte von v_{mt} befriedigen. Diese Frage wurde nach der approximativen Methode gelöst, wodurch folgende Zahlen erhalten wurden:

$$\begin{aligned} k_1 &= 0.042777 \times 2.302585 & k_3 &= 0.006993 \times 2.3 \dots\dots \\ k_2 &= 0.010333 \times 2.3 \dots\dots & k_4 &= 0.002897 \times 2.3 \dots\dots \\ v_{mA} &= 109.7862 \text{ ml, } v_{mB} = 110.0129 \text{ ml, } v_{mC} = 109.6012 \text{ ml.} \end{aligned}$$

Für das Gleichgewichts-Gemisch (bei t = ∞): v_{m∞} = 109.7262 ml.

Die oben angegebenen Lösungsvolumina sind für die Konzentration c = 10 umgerechnet. Berechnet man sie dagegen auf unendlich große Verdünnung, so werden die Zahlen erhalten:

$$v_{mA} = 109.312 \text{ ml, } v_{mB} = 109.538 \text{ ml, } v_{mC} = 109.128 \text{ ml; } v_{m\infty} = 109.252 \text{ ml.}$$

Dieses approximative Ausrechnen, das allerdings eine zeitraubende Geduldsprobe ist, wird dadurch wesentlich erleichtert, daß man im voraus mittels einer besonderen Hilfsgleichung die Werte von r₁, r₂, v_{mA} und v_{mC} feststellt. Führt man in die Gleichung (7) die Werte von x, y und z ein, wie sie aus den Gleichungen (1), (2) und (3) hervorgehen, so bekommt man eine Gleichung von der Form:

$$D = v_{mt} \div v_{m\infty} = Ee^{\div r_1 t} + Fe^{\div r_2 t} \dots\dots\dots (8)$$

Nun ist der Stand des Meniscus des Dilatometers, Δ_t, einfach mit D proportional:

$$\Delta_t = x(v_{mt} \div v_{m\infty}).$$

Man bekommt also folgende Gleichung für diejenige Kurve, welche die beobachteten Steighöhen des Dilatometers ausdrückt:

$$\Delta_t = xEe^{\div r_1 t} + xFe^{\div r_2 t} \dots\dots\dots (9)$$

Benutzt man nun 4 beobachtete Werte von Δ_t aus der Tabelle I, die 4 beobachteten Werten von t entsprechen, so bekommt man 4 Gleichungen von der Form (9), aus welchen man durch Elimination die Werte von r₁, r₂, xE und xF berechnen kann¹⁷⁾.

¹⁶⁾ B. 57, 1601 [1924].

¹⁷⁾ Man kann sich übrigens diese recht umständliche Elimination aus den vier Exponentialgleichungen durch einen Kunstgriff wesentlich erleichtern. Da nämlich r₂ viel größer als r₁ ist, so kann das Glied xFe^{÷ r₂t} bei den höheren Werten von t vernachlässigt werden, weil es kleiner als die Versuchsfehler wird. Benutzt man daher in der Tabelle I 2 Werte von Δ_t, bei welchen t₁ und t₂ größer als 50 Min. sind, so vereinfachen sich die Gleichungen zu: Δ_{t₁} = xEe^{÷ r₁t₁} und Δ_{t₂} = xEe^{÷ r₁t₂}. Durch Elimination werden leicht die Werte von r₁ und xE gefunden. Werden nun diese Werte in 2 Gleichungen von der Form (9), in welchen t₁ und t₂ kleiner als 50 Min. sind, eingesetzt, so findet man durch weitere Elimination r₂ und xF.

Man erhält in dieser Weise für den Fall, daß die Substanz A gelöst wird (Tabelle I), folgende Gleichung für den Stand des Meniscus des Dilatometers:

$$\Delta_t = 11.4134 \cdot e^{-\frac{1}{(0.0082787 \times 2.302585) \cdot t}} \div 8.9694 \cdot e^{-\frac{1}{(0.0547213 \times 2.302585) \cdot t}}$$

Setzt man in diese Gleichung verschiedene Werte von t ein und rechnet Δ_t aus, so wird man Werte finden, die vorzüglich mit den beobachteten Werten der Meniscushöhe (Tabelle I, Kolumne 2) übereinstimmen¹⁸⁾. Die Gleichung wird daher bei der Extrapolation zu t = 0 eine zuverlässige Zahl ergeben. Bevor man diese Extrapolation ausführt, dividiert man die Gleichung mit x, um die Gleichung (8) für D zu bekommen. Der Faktor x läßt sich leicht aus dem Prozentgehalt und der Dichte der Lösung, sowie dem Inhalt des Dilatometers und dem Durchmesser des Capillarrohres ausrechnen; er beträgt bei dem in der Tabelle I wiedergegebenen Versuch 40.734.

Setzt man in der Gleichung (8) t = 0 und erinnert sich, daß $v_{m0} = v_{mA}$ ist, so findet man:

$$D = v_{mA} - v_m \rightleftharpoons = 0.0600.$$

$v_m \rightleftharpoons$ rechnet man mit Hilfe des Prozentgehaltes und der Dichte der alten Lösung aus und findet¹⁹⁾:

$$v \rightleftharpoons = 109.7262 \text{ ml, also } v_{mA} = 109.7862 \text{ ml.}$$

Behandelt man in ganz derselben Weise die beobachteten Zahlen in der Tabelle II, so findet man:

$$v_{mC} = 109.6012 \text{ ml.}$$

Nachdem wir in der beschriebenen Weise die Werte von $k_1, k_2, k_3, k_4, v_{mA}, v_{mB}$ und v_{mC} ermittelt hatten, prüften wir sie endgültig in folgender Weise auf ihre Richtigkeit: Setzt man in die Gleichungen (1), (2) und (3), welche x, y und z als Funktionen von k_1, k_2, k_3 und k_4 und t ausdrücken, die Werte der Geschwindigkeitskonstanten ein und rechnet x, y und z für steigende Werte von t aus, so bekommt man drei Reihen von

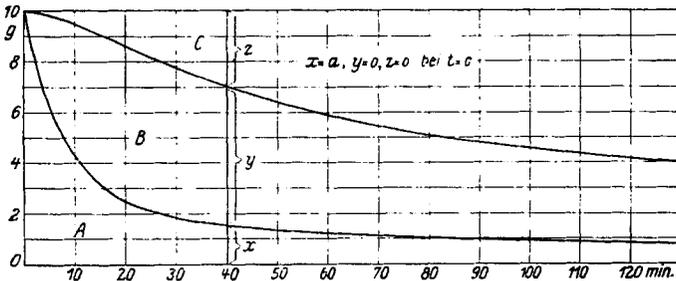


Fig. 1.

Zahlen, welche die Änderung der Mengen der Substanzen A, B und C mit der Zeit ausdrücken. Da die ausgerechneten Zahlen in dieser Zeitschrift zu viel Platz fortnehmen würden, sind statt ihrer die Resultate graphisch veranschaulicht worden. Fig. 1 drückt den Fall aus, daß die Substanz A gelöst wird, Fig. 2 und 3 geben die entsprechenden Kurven für B bzw. C. In allen drei Fällen stellt sich nach unendlich langer Zeit ein Gleichgewicht zwischen 6.61% A, 27.35% B und 66.04% C ein.

¹⁸⁾ Für das Maximum von Δ_t findet man: $t = \frac{1}{r_2 \div r_1} \ln \frac{Fr_2}{Er_1}$; hieraus berechnet sich daß das Maximum nach 15.4 Min. eintritt und 7.222 mm Steighöhe beträgt, was mit den Beobachtungen sehr gut übereinstimmt.

¹⁹⁾ vergl. B. 57, 1601 [1924].

Nachdem so die Werte von x , y und z ausgerechnet sind, braucht man nur noch die Werte von v_{mA} , v_{mB} und v_{mC} in die Gleichung (7) einzuführen, um v_{mt} für jeden gewünschten Wert von t zu erhalten.

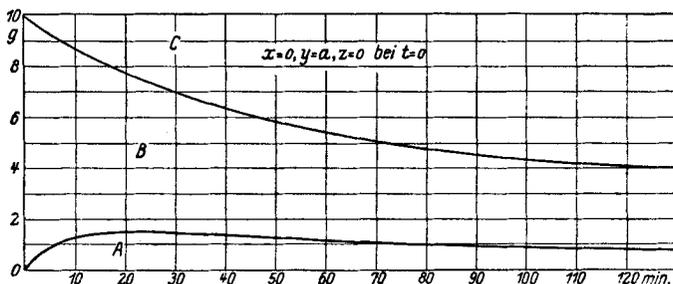


Fig. 2.

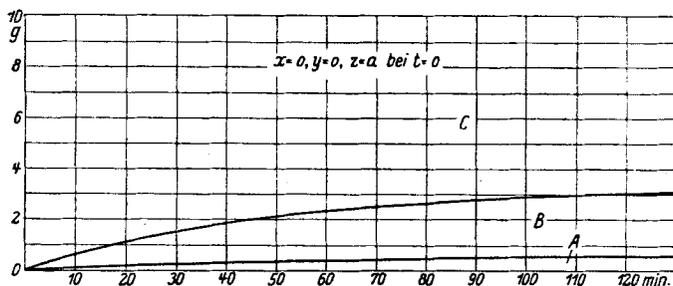


Fig. 3.

Beispielsweise findet man V_{m20} für den Fall, daß 10 g A gelöst wird, in folgender Weise:

$$v_{m20} \times 10 = 2.493 \times 109.7862 + 6.123 \times 110.0129 + 1.384 \times 109.6012;$$

mithin: $v_{m20} = 109.8995 \text{ ml,}$

$$(v_{m20} \div v_m) \times = (109.8995 \div 109.7262) \times 40.734 = 7.059 \text{ mm,}$$

während (siehe Tabelle I, Kolumne 2) 7.070 mm beobachtet wurden. Die in dieser Weise erhaltenen Zahlen sind in den Kolumnen 5 der Tabellen I und II aufgeführt und zeigen mit den beobachteten Zahlen in den Kolumnen 2 eine recht gute Übereinstimmung.

Hiermit ist bewiesen, daß in wäßrigen Galaktose-Lösungen in der Tat drei Modifikationen auftreten, die teilweise ineinander übergehen.

Für den Fall, daß die noch nicht isolierte Modifikation B gelöst wird, lassen sich aus der Fig. 2 die Meniscus-Höhen des benutzten Dilatometers vorausberechnen, und zwar bekommt man für eine Lösung von $c = 10$:

t in Min.	0	10	20	30	40
Höhe des Meniscus in mm ..	11.800	8.383	6.540	5.293	4.342
t in Min.	50	60	80	100	120
Höhe des Meniscus in mm ..	3.576	2.955	2.017	1.375	0.938
					0.

Wenn man diese Zahlen graphisch aufzeichnet, wird man wahrnehmen, daß sie sich von 10 Min. ab nur unwesentlich von einer einfach logarithmischen Kurve unterscheiden, wie sie der Fall, daß nur zwei Isomere vorhanden wären, verlangen würde. Man kommt also zu dem interessanten

Resultat, daß, wäre zufälligerweise nicht die Modifikation A, sondern die Modifikation B neben C als fester Körper bekannt, man aus der Form der Kurven von B und C kaum schließen könnte, daß drei Modifikationen in der Lösung vorhanden sind.

Ganz in derselben Weise, wie wir oben das Verhalten der reinen Substanzen A, B und C im Dilatometer vorausberechnet haben, kann man auch das Verhalten jeder Mischung von zwei oder allen drei Modifikationen berechnen, wenn nur die relativen Mengen von A, B und C in dem Ausgangsmaterial bekannt sind. So kann man berechnen, daß ein Gemisch von 3.081 g „ α -Galaktose“ (Modifikation A) und 6.919 g „ β -Galaktose“ (Modifikation C) in 93.7 g Wasser gelöst, nach 10 Min. ein mol. Lösungsvolumen von 109.7080 ml besitzt, während die Lösung nach 24 Stdn. dem mol. Lösungsvolumen 109.7262 ml entspricht. Es tritt also zwischen $t = 10$ und $t = \infty$ eine Dilatation ein, welche eine Erhebung der Meniscus-Höhe des benutzten Dilatometers um 0.741 mm zur Folge haben muß, und tatsächlich hat ein Versuch diese Berechnung bestätigt.

Es ist nun zuletzt noch die Frage zu beantworten, ob die oben gefundenen Werte von k_1 , k_2 , k_3 , k_4 und v_{mB} , die ja, wenn sie in Gleichung (7) eingesetzt werden, Meniscus-Höhen geben, welche mit den beobachteten übereinstimmen, auch die wahren sind; d. h. mit anderen Worten, ob die Gleichungen (1), (2), (3) und (7) eindeutig sind, oder ob es noch einen anderen Satz von Werten für k_1 , k_2 , k_3 , k_4 und v_{mB} gibt, die bei der Berechnung dieselben Werte für die Meniscus-Höhen geben, die also ebenfalls mit den beobachteten übereinstimmen. Eine mathematische Untersuchung dieser Frage hat jedoch ergeben, daß diese Möglichkeit ausgeschlossen ist. Man kann also die oben angegebenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten und das Lösungsvolumen der Modifikation B als die wahren ansehen, vorausgesetzt, daß die Substanz B wirklich eine intermediäre Rolle im Sinne des Schemas $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ spielt.

Tabelle III: Polarimeter-Versuch mit α -Galaktose.

Versuchs-Temperatur 20.00°. Rohrlänge 40 cm. D-Licht.

1.	2.	3.	4.	5.
Zeit nach dem Lösen in Min.	Drehungswinkel (°) beobachtet	Konstante $k_1 + k_2$ für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Drehungswinkel (°) berechn. für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Drehungswinkel (°) berechn. für $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$
0	—	—	64.36	63.50
10	—	—	59.38	59.27
20	55.28	} 0.008497 } 0.008269 } 0.008172 } 0.008329 } 0.008126 } 0.008428 } 0.008127	55.26	55.33
30	51.79		51.85	51.95
40	48.99		49.04	49.12
50	46.70		46.71	46.78
60	44.77		44.79	44.83
80	41.92		41.89	41.90
100	39.90		39.91	39.92
120	38.57		38.56	38.52
24 Stdn.	35.64	35.64	35.57	

$d_4^{20} = 1.041250$ (bei $t = \infty$), entspr. $c = 10.9864$.

Die Zahlen in den Spalten 4 der Tabellen III und IV (S. 2279) sind nach der Gleichung für zwei Modifikationen ausgerechnet, und zwar ist, wie früher, $(k_1 + k_2) = 0.0082787$ gesetzt. Die Zahlen in den Spalten 5

Tabelle IV: Polarimeter-Versuch mit β -Galaktose.

Versuchs-Temperatur 20.00°. Rohrlänge 40 cm. D-Licht.

1.	2.	3.	4.	5.
Zeit nach dem Lösen in Min.	Drehungswinkel (°) beobachtet	Konstante $k_1 + k_2$ für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Drehungswinkel (°) berechn. für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Drehungswinkel (°) berechn. für A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C
0	—	—	20.65	20.75
10	22.68	} 0.008523	22.66	22.75
20	24.38		24.32	24.39
30	25.78		25.69	25.74
40	26.89		26.82	26.86
50	27.83		27.76	27.78
60	28.59		28.53	28.54
80	29.78		29.70	29.70
100	30.55		30.50	30.48
120	31.09		31.05	31.02
24 Stdn.	32.22		32.22	32.18

$$d_4^{20} = 1.037173 \text{ (bei } t = \infty), \text{ entspr. } c = 9.9383.$$

sind für drei Modifikationen berechnet, wobei von der Annahme ausgegangen ist, daß das spezif. Drehungsvermögen eines Gemisches sich additiv aus demjenigen der Komponenten zusammensetzen läßt:

$$[\alpha]_t \cdot a = [\alpha]_A \cdot x + [\alpha]_B \cdot y + [\alpha]_C \cdot z,$$

wobei $[\alpha]_t$ das spez. Drehungsvermögen des Zucker-Gemisches bei der Zeit t , $[\alpha]_A$ das Drehungsvermögen der Modifikation A, $[\alpha]_B$ das Drehungsvermögen der Modifikation B, $[\alpha]_C$ das Drehungsvermögen der Modifikation C bedeutet. Bei der Ausrechnung benutzten wir folgende Werte:

$$[\alpha]_{DA}^{20} = 144.5^\circ, [\alpha]_{DB}^{20} = 135.0^\circ, [\alpha]_{DC}^{20} = 52.2^\circ.$$

Tabelle V: Interferenz-Versuch mit α -Galaktose.Versuchs-Temperatur 20.00°. Kammerlänge 40 mm. Alte Lösung in der linken, frische Lösung in der rechten Kammer. Steigende n .

1.	2.	3.	4.	5.
Zeit nach dem Lösen in Min.	Trommelteile beobachtet $\div 1361.3$	Konstante $k_1 + k_2$ für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Trommelteile $\div 1361.3$ berechn. für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Trommelteile $\div 1361.3$ berechn. nach der Gleichung (10)
0	—	} 0.007412	640.9	469.3
10	—		529.7	481.0
20	424.5		437.7	423.9
30	357.9		361.8	357.9
40	296.9		299.0	298.0
50	247.1		247.1	246.8
60	204.9		204.2	204.1
80	138.8		139.5	139.5
100	95.5		95.3	95.3
120	64.5		65.1	65.1
24 Stdn.	0.0		0.0	0.0

$$d_4^{20} = 1.039177 \text{ (bei } t = \infty), \text{ entspr. } c = 10.45326; n_D^{20} = 1.3480818.$$

Wie man sieht, stimmen die beobachteten Werte (in den Kolonnen 2 der Tabellen III und IV) innerhalb der Fehlergrenze (etwa 0.1⁰) sowohl mit den Kolonnen 4 als auch 5 überein. Man wird daraus entnehmen dürfen, daß selbst, wenn die Drehungswerte innerhalb der Versuchsfehler mit einer einfachen logarithmischen Kurve übereinstimmen, darin doch kein sicherer Beweis dafür liegt, daß nur zwei Modifikationen in der Lösung vorhanden sind.

Tabelle VI: Interferenz-Versuch mit β -Galaktose.

Versuchs-Temperatur 20.00⁰. Kammerlänge 40 mm. Alte Lösung in der linken, frische Lösung in der rechten Kammer. Abnehmende n .

1.	2.	3.	4.	5.	
Zeit nach dem Lösen in Min.	Trommelteile beobachtet $\div 1066.0$	Konstante $k_1 + k_2$ für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Trommelteile $\div 1066.0$ berechn. für α -Gal. \rightleftharpoons β -Gal.	Trommelteile $\div 1066.0$ berechn. nach der Gleichung (11)	
0			$\div 186.5$	$\div 191.4$	
10			$\div 154.1$	$\div 155.2$	
20	$\div 129.6$	} 0.009232 0.008689 0.008421 0.008297 0.008257 0.008587 0.008644 0.008386	$\div 127.4$	$\div 127.8$	
30	$\div 106.1$		$\div 105.3$	$\div 105.4$	
40	$\div 87.4$		$\div 87.0$	$\div 87.0$	
50	$\div 72.2$		$\div 71.9$	$\div 71.9$	
60	$\div 59.7$		$\div 59.4$	$\div 59.4$	
80	$\div 40.2$		$\div 40.6$	$\div 40.6$	
100	$\div 27.0$		$\div 27.7$	$\div 27.7$	
120	$\div 18.4$		$\div 18.9$	$\div 18.9$	
24 Stdn.	0.0			0.0	0.0

$$d_4^{20} = 1.031554 \text{ (bei } t = \infty), \text{ entspr. } c = 8.4961; n_D^{20} = 1.3452543.$$

Die Ergebnisse der Interferenz-Versuche (Tabellen V und VI) stimmen nicht so gut mit den berechneten Werten überein wie bei den Dilatometer- und Polarimeter-Versuchen. Die Ursache liegt erstens darin, daß es zu Beginn des Versuches schwer ist, im Interferometer genaue und zuverlässige Zahlen abzulesen. Erst von $t = 20$ Min. ab sind die Zahlen brauchbar, weshalb man auf die für die Extrapolation wertvollsten Zahlen verzichten muß. Zweitens wirken die Volumänderungen störend. Wenn der Brechungsindex sich mit der Zeit ändert, so ist dies von zwei Gründen verursacht. Erstens ändert sich die Brechung, weil die neuen Modifikationen der Galaktose sich allmählich bilden. Aber zweitens ändert sich die Brechung auch, weil das Volumen sich allmählich ändert, wie ja die Dilatometer-Versuche zeigen. Diese letzte Änderung muß eliminiert werden, um das Brechungsvermögen der drei Modifikationen berechnen zu können. Dazu dient die Gladstone-Dalesche Gleichung:

$$(n_1 - 1) v_1 = (n_2 - 1) v_2,$$

wo n_1 den zu dem Volumen v_1 und n_2 den zu dem Volumen v_2 gehörenden Brechungsindex bedeutet, wenn eine Flüssigkeit ihr Volumen von v_1 in v_2 ändert. Aber weder diese, noch die entsprechende Formel von Lorenz-Lorentz ist ganz zutreffend.

Die Berechnung der Refraktionskonstanten der drei Modifikationen ist in der Weise durchgeführt, daß zuerst für den Versuch mit α -Galaktose folgende Extrapolationsgleichung abgeleitet wurde:

$$\Delta_t = 640.9 \cdot e^{-r_1 t} \div 171.6 \cdot e^{-r_2 t} \dots \dots \dots (10)$$

und dann mittels dieser Gleichung die in der Kolumne 5 der Tabelle V aufgeführten Zahlen ausgerechnet wurden. Als Extrapolationswert für $t = 0$ findet man 469.3 Trommelteile, und hieraus ergibt sich²⁰⁾ $n = 1.3478996$. Aus dem Dilatometer-Versuch in Tabelle I findet man, daß das spez. Gew. der Lösung bei $t = 0$ $d_0 = 1.0391411$, wenn $p = 10.059173$ ist. Aus diesen drei Zahlen erhält man²¹⁾:

$$M_A = 62.269.$$

In derselben Weise findet man für den Versuch mit β -Galaktose die Extrapolationsgleichung:

$$\Delta_t = \div 186.5 \cdot e^{\div r_1 t} \div 4.9 \cdot e^{\div r_2 t} \dots \dots \dots (11)$$

und weiter nach ganz demselben Verfahren wie bei der α -Galaktose:

$$M_C = 62.676.$$

Man kann auch bezüglich der Refraktion annehmen, daß die Refraktionskonstante eines Gemisches sich additiv aus den Refraktionskonstanten der Komponenten zusammensetzt:

$$M_{t,a} = M_A \cdot x + M_B \cdot y + M_C \cdot z.$$

Mittels dieser Gleichung findet man als Mittelwert für die Modifikation B:

$$M_B = 62.31.$$

Dieser letztere Wert darf aber aus den oben genannten Gründen keine große Genauigkeit beanspruchen. Aus dem Brechungsexponenten, der Dichte und dem Prozentgehalt der alten Lösung (Tabelle V, $t = \infty$) findet man für das Gleichgewichts-Gemisch:

$$M_{\rightleftharpoons} = 62.562.$$

Sämtliche Konstanten sind für eine Lösung von $p = 10.0592$ ausgerechnet. Rechnet man auf unendliche Verdünnung um²²⁾, so erhält man folgende Zahlen:

$$M_A = 62.104, M_B = 62.15, M_C = 62.511, M_{\rightleftharpoons} = 62.397.$$

In der früher erwähnten Weise kann man ferner berechnen, daß eine wäßrige Lösung, die in 100 ml 3.081 g „ α -Galaktose“ und 6.919 g „ β -Galaktose“ enthält, von $t = 20$ Min. bis $t = \infty$ eine Steigerung des Brechungsvermögens um 0.00000785 erleidet, die 20 Trommelteilen des Interferometers entspricht, was mit einem direkten Versuch übereinstimmt.

²⁰⁾ vergl. B. 57, 1602 [1924].

²¹⁾ vergl. B. 57, 1603 [1924].

²²⁾ B. 57, 1604 [1924].