

238. Paul Fuchs: Seltsamer Verlauf der Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Rohrzucker-Lösungen geringer Konzentrationen.

(Eingegangen am 22. April 1929.)

In einer älteren Auflage von F. Mohrs „Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode“¹⁾ fand ich folgende Angaben über die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Rohrzucker-Lösungen und die Möglichkeit ihrer Ausnützung für die analytische Bestimmung des Rohrzuckers: „Man hat die Löslichkeit des Kalkes in einer Zucker-Lösung als Prinzip der Bestimmung angewendet. Leider ist diese Löslichkeit verschieden, je nach der Konzentration der ganzen Flüssigkeit, wodurch ungleiche Resultate hervorkommen, je nachdem man mehr oder weniger Wasser bei gleicher Zuckermenge in der Lösung hat. Es wäre sonst die alkalimetrische Bestimmung des Kalkes durch Säure eine sehr leichte und sichere Arbeit.“ Durch diese Sätze wurde ich an einen vor längerer Zeit (Sommer 1926) ohne Kenntnis der angeführten Literaturstelle angestellten Versuch zur analytischen Bestimmung des Rohrzuckers nach dem gleichen Gedanken erinnert. Ich stieß damals auf die merkwürdige Tatsache, daß diese in einigen Gebieten der Zucker-Konzentration wohl möglich war, in anderen aber wieder nicht. Zwar war die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in den Zucker-Lösungen in Abhängigkeit von der Zucker-Konzentration bei der gewählten Arbeitsweise leicht und sicher festzustellen, nahm aber einen so seltsamen Verlauf, daß ich die Resultate hier noch nachträglich mitteilen möchte.

Die damalige Arbeitsweise zur Feststellung von Rohrzucker-Mengen war folgende: Zu stets der gleichen Menge Zucker-Lösung, z. B. 25 ccm, wurden 50 ccm Normal-Natronlauge gegeben und in dieses alkalische Gemisch darauf 25 ccm einer etwas stärker als doppelnormalen CaCl_2 -Lösung. Dadurch wurde die dem NaOH entsprechende Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebildet, das zum größten Teil ausfallen, zu einem anderen Teil aber je nach der vorhandenen Zucker-Menge in Lösung gehalten werden mußte und nach Filtration des Gemisches z. B. mit Normalsalzsäure titriert werden konnte. Neben dem gelösten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ blieb noch die geringe überschüssige (stets gleiche) Menge CaCl_2 in Lösung. Der Übelstand, den Mohr erwähnt, war auf diese Weise von vornherein vermieden, denn das Endvolumen der Lösung war stets das gleiche, 100 ccm, die schließliche Zucker-Konzentration daher nur noch von der vorhandenen Zucker-Menge abhängig, und die gelöst bleibende Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konnte daher nur noch mit dieser variieren. Aber selbst unter so gleichmäßigen Versuchs-Bedingungen war analytische Eindeutigkeit der Befunde nicht immer vorhanden.

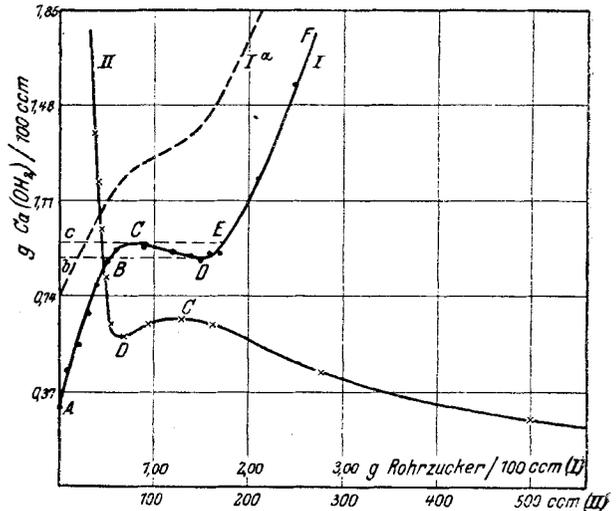
Um den Zusammenhang zwischen Zucker- und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration festzustellen, wurde von bekannten Zucker-Konzentrationen ausgegangen, indem von einer Rohrzucker-Lösung, die 10 g Rohrzucker in 100 ccm enthielt, von 0–25 ccm ansteigende Mengen entnommen und mit Wasser je auf 25 ccm ergänzt wurden. Dann wurde weiter wie oben verfahren. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde das Gemisch vor dem Filtrieren genau 5 Min. unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen, worauf vom Filtrat, nachdem jedesmal etwa 75 ccm durchgelaufen waren, 50 ccm mit $n\text{-HCl}$ und Methylorange titriert wurden. Alle Versuche wurden bei

¹⁾ 4. Aufl. [1874], S. 110, § 32.

17–17.5° ausgeführt. So ergab sich der folgende Zusammenhang zwischen Zucker-Konzentration und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit, beide Größen in g/100 ccm Filtrat ausgedrückt:

Tabelle I.

Zucker-Konzentration	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit
0.00	0.304
0.10	0.452
0.20	0.545
0.30	0.671
0.40	0.785
0.50	0.871
0.60	0.915
0.70	0.943
0.90	0.926
1.20	0.911
1.40	0.893
1.50	0.882
1.60	0.900
1.70	0.904
2.10	1.193
2.50	1.559



Zur Diskussion der obigen Kurve im einzelnen und ihrer analytischen Anwendbarkeit braucht man ihre vollständige Gestalt, die in Kurve I dargestellt ist. Die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ steigt danach zunächst mit der Zucker-Konzentration an, derart, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht, Stück AB. In diesem Gebiete ist die Kurve also analytisch verwendbar. Das gleiche ist der Fall für das Stück EF. Zwischen diesen beiden Kurvenstücken liegt aber ein Gebiet, in welchem sich die Löslichkeit ganz unerwartet verhält, indem sie nacheinander durch ein Maximum und ein Minimum geht. Diese Vereinigung von Maximum und Minimum auf einer Löslichkeits-Kurve dürfte ein bisher sehr selten oder nicht beobachteter Fall sein. In dem von den Punkten B und E begrenzten mittleren Kurvenstück ist der Zusammenhang zwischen Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Zucker-Konzentration daher nicht mehr eindeutig. Schon zu der dem Punkt B entsprechenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration b gehören zwei Zucker-Konzentrationen; dasselbe ist bei c der Fall. Zwischen diesen Punkten aber sind bei jeder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration sogar drei verschiedene Zucker-Konzentrationen möglich, so daß hier die analytische Anwendbarkeit der Kurve nicht ohne weiteres gegeben ist.

Der Verlauf der Löslichkeits-Kurve erinnert an denjenigen der aus der van der Waalsschen Gleichung berechneten, aber im mittleren Teil nur zu einem sehr geringen Bruchteil realisierbaren Druck-Volum-Kurve für nicht-ideale Gase etwas unterhalb der kritischen Temperatur. An Stelle des Gasdruckes tritt hier die Konzentration des gelösten Stoffes, des $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Als zweite Variable tritt aber hier statt des Gasvolumens zunächst die Zucker-Konzentration auf, die ja maßgebend ist für die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration, indem sie die jeweils gelöste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge gewissermaßen in den zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsraum hineinpreßt. Die gesuchten Volumina

sind also die zu den angegebenen Zucker-Konzentrationen reziproken Größen, d. h. diejenigen Flüssigkeits-Volumina, in denen 1 g Rohrzucker jedesmal gelöst werden muß, um die betreffende Zucker-Konzentration zu ergeben, denn diese Volumina sind zugleich diejenigen, welche die jedesmal in Lösung gegangenen Mengen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ einnehmen, und müssen daher den Zusammenhang zwischen Volumen und „Druck“ (Konzentration) des gelösten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erkennen lassen, wenn auch die Maßeinheiten beider Größen zunächst willkürliche sind. Wenn man von dem insgesamt gelösten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ noch die für reines Wasser sich ergebende Löslichkeit (= 0.304 g/100 ccm unter den Versuchs-Bedingungen) abzieht, erhält man z. B. die Zahlenpaare der Tabelle 2.

Tabelle 2.

g $\text{Ca}(\text{OH})_2/100$ ccm	ccm/g Rohrzucker
0.07	3333.3
0.26	500.0
0.44	277.7
0.63	161.3
0.65	129.9
0.63	95.2
0.58	66.7
0.63	58.2
0.81	50.2
1.00	45.0
1.18	41.3
1.37	38.2

Bei vollständiger bildlicher Darstellung dieser Kurve kommt nun eine geradezu frappante, bis ins einzelne gehende Ähnlichkeit derselben mit der erwähnten van der Waalschen Druck-Volum-Kurve zum Vorschein (Kurve II). Genau wie dort der Druck, nimmt hier mit abnehmendem Volumen die pro ccm Flüssigkeit vom Zucker in Lösung gehaltene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge zunächst langsam zu, darauf aber von Punkt C

an wieder ab bis D, um dann schließlich ziemlich unvermittelt sehr rasch anzusteigen. Das im Falle der Gase aber praktisch nicht erhaltliche Stück der Kurve zwischen den Punkten C und D ist hier vollständig realisiert. Der Zustand auf dem Teil CD der Kurve scheint ebenso wie auf dem entsprechenden Teil der Gaskurve labil zu sein, wie daraus hervorgeht, daß in dem dem Punkt D entsprechenden Falle, als das Gemisch statt nach 5 Min., erst nach 1-stdg. Stehen untersucht wurde, die gelöste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge deutlich kleiner gefunden wurde, was einer Kondensation beim Gase entspräche.

Es wäre von Interesse, zu untersuchen, ob hier mehr als eine äußerliche Analogie der beiden Kurven vorliegt, d. h. z. B., ob die Löslichkeits-Kurve bei Temperatur-Änderung die gleichen Gestalts-Änderungen erfährt, wie die Druck-Volum-Kurve der Gase, insbesondere ob auch hier wie dort eine „kritische Temperatur“ besteht, von welcher ab die Löslichkeits-Anomalien verschwinden. Diese Temperatur hätte dann die Bedeutung, daß von ihr an eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Zucker- und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration besteht, so daß in diesem Temperatur-Gebiet die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ störungslos zur analytischen Bestimmung des Rohrzuckers herangezogen werden könnte. Es sei darauf hingewiesen, daß diese „kritische Temperatur“ niedriger liegen müßte als die der Versuche, da ja die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit fallender Temperatur zunimmt. Die ihr entsprechende Kurve würde dann etwa die gestrichelt gezeichnete Gestalt Ia haben und bei weiterer Temperatur-Erniedrigung noch gleichmäßiger verlaufen.

Möglicherweise ist aber der eigenartige Verlauf der Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auch in rein chemischen Ursachen begründet. Auf chemische Verschiedenheit der Einzelvorgänge bei wechselnder Zucker-Konzentration

deuten z. B. folgende Beobachtungen: Wie aus Kurve I zu ersehen ist, halten 1.75 g Rohrzucker/100 ccm ebensoviel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Lösung wie 0.75 g Rohrzucker/100 ccm. Als aber ein Gemisch von 17.5 ccm obiger Zucker-Lösung + 7.5 ccm Wasser + 50 ccm *n*-NaOH-Lauge aus einer Bürette rasch und unter Umschütteln mit der für die vorstehenden Versuche verwendeten CaCl_2 -Lösung versetzt wurde, ging das beim Zusammentreffen der Flüssigkeiten zunächst entstehende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sofort in Lösung; erst nach Zusatz von 18.0 ccm CaCl_2 -Lösung trat ziemlich plötzlich eine dauernde Abscheidung auf. Dagegen ergab sich beim entsprechenden Versuch mit 7.5 ccm Zucker-Lösung + 17.5 ccm Wasser unter sonst gleichen Umständen schon nach Zusatz von weniger als 1 ccm CaCl_2 -Lösung dauernde Trübung.

Da mir zurzeit die Untersuchung der obigen Fragen nicht möglich ist, begnüge ich mich mit dieser Mitteilung in der Hoffnung, dadurch die Anregung zu weiterer Klärung der Angelegenheit gegeben zu haben.

Leipzig, 19. April 1929.

239. Eugen Bamann: Über die Konfigurations-Spezifität der Leber-Esterase verschiedener Tiere und ihre Abhängigkeit von der Substrat-Konzentration. (Zweite Mitteilung „Über asymmetrische Ester-Hydrolyse durch Enzyme“ in der von R. Willstätter, R. Kuhn und E. Bamann begonnenen Untersuchungsreihe).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften, München.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Einleitung.

Die erste¹⁾ Untersuchung dieser Reihe hat zu dem Ergebnis geführt, daß die von H. D. Dakin²⁾ aufgefundene Erscheinung der optischen Spezifität der Leber-Esterase, die in der Folgezeit insbesondere von R. Willstätter³⁾, sowie P. Rona⁴⁾ in Bezug auf Enzym-Material und Substrate erweitert wurde, aus den Dissoziationskonstanten und den Zerfallsgeschwindigkeiten der Reaktions-Zwischenprodukte erklärt werden kann. „Was bisher unter ‚optischer Spezifität‘ von Esterasen verstanden wurde, ist eine komplexe Erscheinung, in der die beiden genannten Einflüsse gleichzeitig zur Geltung kommen.“ Diese Erkenntnis weist die Erforschung der lipatischen Enzyme in neue Bahnen. Man darf erwarten, daß durch reaktions-

¹⁾ R. Willstätter, R. Kuhn und E. Bamann, Über asymmetrische Ester-Hydrolyse durch Enzyme (I. Mitteil.), B. **61**, 886 [1928].

²⁾ Proceed. chem. Soc. London **19**, 161 [1903]; Journ. Physiol. **30**, 253 [1903/1904], **32**, 199 [1905].

³⁾ R. Willstätter und F. Memmen (VIII. Abhandl. über Pankreas-Enzyme), Ztschr. physiol. Chem. **138**, 216 [1924]; R. Willstätter, F. Haurowitz und F. Memmen (IX. Abhandl.), Ztschr. physiol. Chem. **140**, 203 [1924]; R. Willstätter und H. Kumagawa (XIV. Abhandl.), Ztschr. physiol. Chem. **146**, 151 [1925]; R. Willstätter, E. Bamann und J. Waldschmidt-Graser (XVII. Abhandl.), Ztschr. physiol. Chem. **173**, 155 [1928].

⁴⁾ P. Rona und R. Annon, Biochem. Ztschr. **181**, 49 [1927]; P. Rona und R. Itelsohn-Schechter, Biochem. Ztschr. **197**, 482 [1928]; P. Rona und R. Itelsohn-Schechter, Biochem. Ztschr. **203**, 293 [1928].