

404. E. H. Riesenfeld und Fr. Müller: Über die thermische Zersetzung von Zucker und ihre katalytische Beschleunigung.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1935.)

Das wohl bekannte Experiment, daß ein Zuckerstück erst brennt, nachdem es mit Zigarren-Asche bestreut ist, wird in der physiologischen Chemie bisweilen als Vorlesungs-Versuch vorgeführt, um zu beweisen, daß schon äußerst kleine Eisen-Mengen die Verbrennung beschleunigen. Diese Deutung der Katalyse, die von Thomae¹⁾ herrührt, erscheint recht einleuchtend, besonders nachdem durch die Warburgschen Untersuchungen²⁾ bewiesen ist, daß die Sauerstoff-Aufnahme im tierischen Organismus als eine Eisen-Katalyse aufgefaßt werden muß. Sie wird durch die eingehenden Untersuchungen von Schade, Hedvall, v. Euler und Josephson³⁾ über katalytische Wirkungen bei der Verbrennung organischer Substanzen, wenn auch nicht bestätigt, so doch ebensowenig vollständig widerlegt⁴⁾. Denn diese Forscher, deren Untersuchungen lange vor den Warburgschen Arbeiten ausgeführt wurden, achteten noch nicht auf den möglichen Einfluß kleinster Eisen-Beimengungen in den von ihnen benutzten Salzen. Es besteht nämlich die Möglichkeit, daß alle von diesen verwandten Präparate äußerst geringe Eisenspuren enthielten, und daß diese Eisenspuren die eigentlichen Katalysatoren waren. Die Entscheidung, ob diese Erklärung zutrifft oder nicht, ist nicht leicht zu erbringen. Denn in der Form, in der der Versuch bisher ausgeführt wurde, lassen sich die Versuchs-Bedingungen nicht so genau konstant halten, daß sicher reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Hingegen erhielten wir bei folgender Anordnung eine sichere Entscheidung: Zucker und Katalysator wurden fein pulverisiert, innigst gemischt und im Trockenschrank eine bestimmte Zeit auf konstanter Temperatur gehalten. Schärfer beobachtbar als der Brennpunkt erwies sich der Beginn der Zersetzung. Da der Flammen-Bildung stets die Zersetzung vorausgeht, gelten die für letztere gefundenen Regelmäßigkeiten auch für den Brennpunkt.

Als Katalysator diente reinstes Kochsalz, dem wechselnde Mengen Eisenchlorid beigemischt waren. Diese Zumischung geschah so, daß zunächst durch inniges Vermengen von feinpulverisiertem Kochsalz und Eisenchlorid in abgewogenen Mengen die konzentrierteste der später benutzten Mischungen hergestellt wurde. Ein abgewogener Teil dieser Mischung wurde in der gleichen Weise von neuem mit Kochsalz vermischt u. s. f. bis zu den äußersten Verdünnungen. Im folgenden ist stets der prozentische Gehalt des Katalysators an Eisen angegeben. Es entspricht also z. B. 1% Fe einer Beimischung von 4.8% $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu 95.2% NaCl . Von dem so hergestellten Katalysator wurde jeweils 1 Tl. mit 20 Tln. Zucker innigst gemischt, so daß der Zucker 5% Katalysator enthielt. Zu jedem Versuch wurde die

1) C. Thomae, *Chemiker-Ztg.* **43**, 747 [1919].2) O. Warburg, *Naturwiss.* **16**, 345 [1928].3) H. Schade, *München. medicin. Wchschr.* **1905**, I 1088; A. Hedvall, *Svensk kem. Tidskr.* **32**, 99 [1920]; H. v. Euler u. K. O. Josephson, *Brennstoff-Chem.* **1**, 63 [1920].

4) Weitgehend, wenn auch nicht ganz bündig, wurde die Auffassung Thomaes schon durch Hedvall, l. c. S. 101, widerlegt, der aus dem Vergleich der katalytischen Wirkung der Alkali- und Erdalkalisalze mit der von Eisenoxyd schloß, „daß die Teilrolle des Eisenoxyds bei der Aschen-Katalyse eine sehr kleine ist“.

gleiche Menge einer solchen Mischung in einem Porzellan-Tiegel in einen elektrisch geheizten Trockenschrank gestellt und eine bestimmte Zeit darin belassen. So erfolgte die Anwärmung bei allen Proben ganz gleichmäßig. Am geeignetsten erwies sich eine Erhitzungs-Dauer von $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 150° . Es wurde je eine Versuchsreihe mit Handels-Zucker und mit Saccharose ausgeführt. Dabei ergaben sich keine Unterschiede. Das beweist, daß die kleinen Mengen Verunreinigungen, die stets im Handels-Zucker vorhanden sind, auf die Geschwindigkeit und den Verlauf der Zucker-Zersetzung keinen Einfluß ausüben.

Zur Beurteilung der durch das Erhitzen hervorgerufenen Veränderung des Zuckers wurde der Tiegel-Inhalt je 10 Min. mit 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und der gelöste Anteil vom kohligen Rückstand abfiltriert. Die Versuchs-Bedingungen waren so gewählt, daß bei reinem Zucker ohne Katalysator fast keine Kohle-Abscheidung eingetreten war. Es löste sich noch aller Zucker. Die Lösung war schwach gelb gefärbt. Die Karamelisierung hatte also gerade erst begonnen. Ein Zusatz von reinem Kochsalz beförderte die Zersetzung stark. Die Lösung färbte sich orange, und es blieben nach dem Auflösen des Zuckers und Karamels Flocken eines kohligen Rückstandes auf dem Filter zurück. Das gleiche Ergebnis wiesen alle Versuche auf, bei denen dem Kochsalz Eisen bis zu einem Gehalt von $10^{-2}\%$ zugesetzt war. Erst bei einem Gehalt von $10^{-1}\%$ Fe und darüber bemerkte man eine deutliche Zunahme der Zersetzung. Die Lösung war jetzt dunkel orange gefärbt, und der kohlige Rückstand wurde bedeutend stärker. Beim Erhitzen des Zuckers mit reinem Eisenchlorid, das einen Fe-Gehalt von 20.7% hat, tritt überhaupt keine Karamelisierung mehr ein, sondern findet nur noch Verkohlung statt. Daher ist bei diesem Versuch und auch bei dem mit 10% Fe die Lösung farblos und der Kohle-Rückstand sehr stark. Diese Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle.

Zersetzung von Zucker mit 5% Kochsalz.
Temperatur 150° ; Zersetzungs-Dauer $3\frac{1}{2}$ Stdn.

% Fe	ohne Katalysator	Kochsalz-Katalysator										
	0	0	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	20.7	
Farbe der Lösung	schwach gelb	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	dunkel-orange	gelb	farblos	farblos
Kohle-Rückstand	verschwindend	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	viel	sehr viel	sehr viel

Die Eisen-Katalyse setzt also erst bei einem Eisen-Gehalt von 0.1% im Katalysator ein, was einem Gehalt von 0.005% Fe in Bezug auf die Mischung von Zucker und Katalysator entspricht. Bei einem kleineren Eisen-Gehalt ist sie unmerklich. Durch die Berliner-Blau- und die Dimethyl-glyoxim-Probe konnten wir feststellen, daß das verwendete Kochsalz nur etwa $10^{-6}\%$ Fe

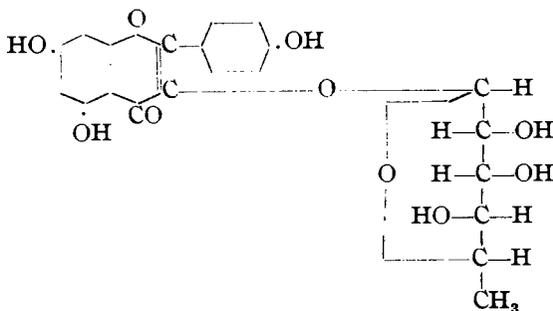
enthielt. Die durch das Kochsalz bewirkte Beschleunigung der Zucker-Zersetzung ist also eine Katalyse dieses Salzes und nicht etwa der in diesem Salze enthaltenen Eisen-Spuren. Denn sonst müßte die Katalyse in dem Gebiet zwischen $10^{-6}\%$ Fe und $10^{-2}\%$ Fe deutlich zunehmen.

Daß sich Kaliumcarbonat und andere Salze dem Kochsalz analog verhalten, haben schon Schade, Hedvall und v. Euler nachgewiesen. Es ist daher anzunehmen, daß auch bei der Einwirkung der Zigarren-Asche auf Zucker der katalytisch wirksame Bestandteil das in dieser enthaltene Salz, also vornehmlich das Kaliumcarbonat, und nicht das nur in sehr kleiner Menge in der Asche vorhandene Eisen ist. Wenn auch das Eisen zweifellos eine sehr große Bedeutung als Katalysator organischer Oxydations-Reaktionen hat, so darf man nun auch nicht jede Katalyse, bei der Eisen zugegen ist, als Eisen-Katalyse ansprechen. Als Demonstrations-Versuch für die Eisen-Katalyse darf demnach das Brennen von Zucker beim Bestreuen mit Zigarren-Asche nicht mehr herangezogen werden.

405. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Über Robinobiose und Kämpferol-rhamnosid.

(Eingegangen am 7. Oktober 1935.)

Bei der Spaltung des Robinins mit einem Enzym aus den Samen von *Rhamnus utilis* erhielt Charaux¹⁾ neben Kämpferol ein wenig charakterisiertes Trisaccharid, das er Robinose nannte. Dieses Trisaccharid ergibt bei der Spaltung des Robinins mit verd. Säuren 1 Mol. Galaktose und 2 Mol. Rhamnose. Um die Robinose besser kennen zu lernen, haben wir die enzymatische Spaltung des Robinins näher untersucht, jedoch ein durchaus von Charaux verschiedenes Resultat erhalten. Wir konnten feststellen, daß bei der Einwirkung des Fermentes, als schwerlösliches Produkt nicht Kämpferol gebildet wird, sondern ein neues Glucosid, das bei der Säure-Hydrolyse Kämpferol und *l*-Rhamnose ergibt, demnach als Kämpferol-*l*-rhamnosid bezeichnet wird. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Attree und Perkin²⁾ besitzt das Rhamnosid aller Wahrscheinlichkeit nach untenstehende Konstitution. Aus den Mutterlaugen des



¹⁾ Bull. Soc. Chim. biol. 8, 915 [1926]; C. 1926, II 2922.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 234.