

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate

(III. Abhandlung)

von

M. Hönig und L. Jesser.

Aus dem technologischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule
in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1888.)

I. Über Lävulose.

Vor kurzem hat der Eine von uns, in Gemeinschaft mit St. Schubert,¹ die Darstellung der krystallisirten Lävulose aus Inulin beschrieben und gezeigt, dass unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln die Gewinnung dieser Zuckerart im krystallisirten Zustande keinerlei Schwierigkeiten bietet. Wir haben nun, gestützt auf diese Darstellungsmethode, grössere Mengen von vollkommen reinen, krystallisirten Fruchtzucker gewonnen und mit demselben einige wichtige Eigenschaften der Lävulose, in erster Linie ihr specifisches Drehungsvermögen und das Kupferreductionsvermögen endgiltig festzustellen versucht.

Der von uns eingehaltene Gang bei der Darstellung des Fruchtzuckers aus Inulin ist, kurz wiederholt, der folgende: Aus einer abgewogenen Menge reinen Inulins wird mit Hilfe einer halbprocentigen Schwefelsäure eine ungefähr 18- bis 20procentige Lösung hergestellt, diese im Maximum eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade digerirt, hierauf mit kohlenurem Baryt in der Kochhitze abgesättigt, filtrirt und das Filtrat auf einem mässig angeheizten Wasserbade sehr langsam zum Syrup eingeeengt.

Auf diese Weise erhält man einen nur wenig gelb gefärbten Syrup, der beim zwei- bis dreitägigen Stehen über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum sehr zähflüssig wird und beim nach-

¹ Monatsh. f. Chemie. 1887. 553.

herigen Einrühren einiger fertiger Krystalle schon nach kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt, die sich unter dem Mikroskop als aus langen, nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt erweist. In dünnen Lagen schießen die Krystalle in prachtvoll wavellitartig angeordneten Gruppen an, während in compacteren Massen die Substanz an ihrer Oberfläche ein mehr warzenförmiges Aussehen gewinnt.

Diese aus der wässerigen Lösung direct erhältlichen Krystalle stellen jedoch keine wasserfreie Lävulose dar. Mehrere, mit derartig gewonnenen Proben, angestellte Versuche zeigten stets, dass die Substanz wasserhaltig war, und die bei den Krystallwasserbestimmungen erhaltenen Werthe entsprechen am besten einem Körper von der Zusammensetzung $2 (C_6 H_{12} O_6) + H_2O$.

Für diese Bestimmungen wurde die Krystallmasse durch scharfes Abpressen zwischen Leinwand und Papier von dem noch anhaftenden Syrup möglichst vollständig befreit und hierauf im Vacuum bei $100^\circ C$. etwa zwei Stunden lang getrocknet. Die während dieser Zeit abgegebene Wassermenge entspricht fast genau der früher angegebenen Zusammensetzung. Bei weiter fortgesetztem Trocknen verliert die Substanz jedoch fortwährend noch geringe Mengen an Wasser unter gleichzeitiger Gelbfärbung, ein Beweis, dass dann Zersetzung einzutreten beginnt.

Zwei, in der angegebenen Weise ausgeführte Bestimmungen lieferten folgende Werthe:

1.	2.1146 g Substanz verloren	0.1038 g Wasser	
2.	1.2367 g " "	0.0626 g "	
		1.	2.
			berechnet
	Wasser . . .	4.91 %	5.06 % 4.76 %

Die wasserhaltigen Krystalle verlieren schon beim Stehenlassen über Schwefelsäure im Exsiccator einen Theil ihres Wassers.

Handelt es sich um die Darstellung von wasserfreier krystallisirter Lävulose, so werden von der wasserhaltigen Krystallmasse oder dem zähflüssigen Syrup je 50 g in 200 cc käuflichem absolutem Alkohol am Rückflusskühler heiss gelöst, die Lösungen nach dem Erkalten und 24 Stunden langem Stehenlassen klar abgossen und, nachdem man einige Kryställchen von reinem Fruchtzucker eingetragen, in einem bedeckten Becherglase sich selbst überlassen. Nach wenigen Tagen beginnt die krystallinische

Ausscheidung und wenn dieselbe keine bemerkbare Zunahme mehr erfährt, werden die Krystalle an der Pumpe auf einem Trichter abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Wenn man nach dem im Vorstehenden angegebenen Wege operirt, so bietet die Darstellung chemisch reiner Lävulose im krystallisirten Zustande kaum grössere Schwierigkeiten, als jene des krystallisirten Traubenzuckers. Bezüglich der krystallographischen Eigenschaften des wasserfreien Fruchtzuckers verweisen wir auf die früher citirte Abhandlung.

Specifiche Drehung der wasserfreien Lävulose.

Wenn man von einer grösseren Anzahl von Bestimmungen über das specifische Drehungsvermögen der Lävulose, die von Dubrunfaut, Neubauer, Jodin, Prantl, Kiliani, Allihn und Dragendorff ausgeführt wurden, absieht, weil denselben in keinem Falle ganz reine Substanz zu Grunde lag, so besitzen wir bisher nur in der von Dr. A. Herzfeld ausgeführten Untersuchung¹ die einzige Arbeit, welche diese Eigenschaft des Fruchtzuckers an möglichst gereinigtem Material und unter Berücksichtigung aller Momente, die bei der Bestimmung des Drehungsvermögens von Einfluss sind, festzustellen versucht hat. Später hat dann H. Winter in einer Arbeit „Einiges über Lävulose“² die Angaben Herzfeld's im Grossen und Ganzen bestätigt und weiters den Nachweis geführt, dass dem aus Invertzucker abgeschiedenen Fruchtzucker das gleiche Drehungsvermögen, wie dem aus Inulin gewonnenen, zukommt. Beide finden für das Ablenkungsvermögen der Lävulose einen viel kleineren Werth, als die meisten früher genannten Beobachter aus ihren Untersuchungen abgeleitet haben und dieser Umstand gibt Winter Veranlassung unter Vorbehalt unsere bisherige Annahme über die Zusammensetzung des Invertzuckers als nicht ganz zutreffende und darum der Berichtigung bedürftige hinzustellen. Wir kommen auf diesen Gegenstand noch später zurück und wollen jetzt nur noch bemerken, dass Herzfeld sowohl, wie Winter, die Lävulose zwar im krystallisirten, aber nebstbei

¹ Zeitschr. d. Vereines f. d. Rübenzuckerindust. Deutschlands 1884. 430.

² Zeitschr. d. Vereines f. d. Rübenzuckerindust. Deutschlands 1887. 796.

auch sehr zerfliesslichem Zustande bei ihren Darstellungen erhielten und aus diesem Grunde niemals die gewonnene feste Lävulose als Ausgangsmaterial für ihre Bestimmungen verwendeten, sondern einen Syrup derselben, in welchem sie mittelst Elementaranalyse die Menge des Fruchtzuckers feststellten, nachdem sie bei ihren Versuchen auch gefunden hatten, dass Bestimmungen der Trockensubstanz hier nicht zum Ziele führen.

Ganz abgesehen davon, dass dadurch den Bestimmungen, die Herzfeld und Winter ausgeführt haben, ein gewisser Grad von Unsicherheit innewohnt, geht aus diesem Umstande gleichzeitig auch die Verschiedenheit der von den Genannten und uns dargestellten Lävulosepräparaten hervor, da unsere Substanz wochen- und monatelang der gewöhnlichen Atmosphäre ausgesetzt werden kann, ohne auch nur im geringsten die Neigung zum Zerfliessen zu zeigen.

Es schien uns daher geboten, mit reiner Lävulose in der Form, wie sie nach unserem Verfahren erhalten werden kann, die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens zu wiederholen.

Der Apparat, mit dem die Polarisationen ausgeführt wurden, ist ein aus der Werkstätte von Schmidt und Haensch in Berlin hervorgegangenes, grosses Laurent'sches Polaristrobometer, genau in der Weise ausgeführt, wie es seinerzeit von Landolt in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1883, 121 in allen Einzelheiten beschrieben worden ist.

Die Länge des mit Wasserkühlung versehenen Beobachtungsrohres wurde auf Grund einer im chemischen Laboratorium des Vereines für die Rübenzucker-Industrie des D. R. in Berlin ausgeführten Messung zu 399.985 mm als Mittel aus vier Bestimmungen bei 18° C. ermittelt. Zur Bestimmung der Temperatur diente ein in 0.2° C. getheiltes Normalthermometer und als Lichtquelle die bekannte Muencke'sche Lampe für Natriumlicht.

Die für die Ermittlung des Drehungsvermögens nothwendigen Bestimmungen wurden genau so durchgeführt, wie es Landolt in seinem Buche „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen etc.“ beschreibt, und es sei nur noch hinzugefügt, dass jede Drehung das Mittel von 5 bis 10 Ablesungen darstellt.

Das specifische Gewicht der Lösungen, bezogen auf Wasser von 4°C., wurde nach der Formel $d_4^t = \frac{F}{W} (Q - \delta) + \delta$ berechnet, in welcher

F das Gewicht der Flüssigkeit im Pyknometer bei t° ,
 W das Gewicht des Wassers im Pyknometer bei t° ,
 Q die Dichte des Wassers bei t° (diejenige bei 4° = 1 gesetzt),
 δ die Dichtigkeit der Luft (= 0.00119) bedeutet.

Die Berechnung des specifischen Drehungsvermögens geschah nach der Formel $\alpha(D) = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}$, und hier bedeutet:

α den beobachteten Ablenkungswinkel,
 p den Procentgehalt an activer Substanz in Gewichtsprocenten,
 l die Länge der Flüssigkeitssäule in Decimetern und
 d das specifische Gewicht der Lösung.

Die zur Untersuchung verwendete Lävulose stellte immer ein durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gewonnenes, rein weisses, vollkommen aschenfreies Präparat dar, welches durch Liegenlassen im Vacuum über Schwefelsäure völlig vom anhaftenden Alkohol befreit und stets direct genau gewogen wurde. Verbrennungen, die mit derart hergestellten Producten wiederholt ausgeführt wurden, zeigten übereinstimmend die der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ entsprechenden Werthe.

I.

2.5075 g Substanz gelöst in 50.215 g Wasser; $p = 4.7541$
 $t = 12^\circ$, $F = 17.8199$, $W = 17.3731$, $d_4^{12} = 1.02522$,
 $l = 399.965$ mm, $\alpha = -18.4$
 $(\alpha)D = -94.352$.

II.

10.0069 g Substanz gelöst in 100.069 g Wasser; $p = 9.0870$
 $t = 12.9^\circ$, $F = 18.0181$, $W = 17.3735$, $d_4^{12.9} = 1.03635$
 $\alpha = -35.908$, $l = 399.967$ mm
 $(\alpha)D = -95.295$
 $t = 15.4^\circ$, $F = 18.0036$, $W = 17.3724$, $d_4^{15.4} = 1.03538$
 $\alpha = -35.21$, $l = 399.975$ mm
 $(\alpha)D = -93.526$

$$t = 20.2^\circ, F = 17.9888, W = 17.3583, d_{\frac{1}{4}}^{20.2} = 1.03442$$

$$\alpha = -34.01, l = 399.992 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -90.418$$

$$t = 30.4^\circ, F = 17.9387, W = 17.3187, d_{\frac{1}{4}}^{30.4} = 1.03371$$

$$\alpha = -31.376, l = 400.027 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -83.468$$

$$t = 39.9^\circ, F = 17.8811, W = 17.2681, d_{\frac{1}{4}}^{39.9} = 1.03005$$

$$\alpha = -28.9, l = 400.06 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -77.157.$$

III.

15.5003 g Substanz in 74.890 g Wasser gelöst; $p = 17.1421$

$$t = 15.4^\circ, F = 18.6094, W = 17.3714, d_{\frac{1}{4}}^{15.4} = 1.07024$$

$$\alpha = -70.37, l = 399.975 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -95.867$$

$$t = 20.2^\circ, F = 18.5864, W = 17.3594, d_{\frac{1}{4}}^{20.2} = 1.06895$$

$$\alpha = -67.947, l = 399.992 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -92.524$$

$$t = 35.2^\circ, F = 18.4958, W = 17.2925, d_{\frac{1}{4}}^{35.2} = 1.06323$$

$$\alpha = -60.218, l = 400.043 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -82.572$$

IV.

12.6515 g Substanz gelöst in 49.820 g Wasser; $p = 20.2446$

$$t = 12^\circ, F = 18.8644, W = 17.3765, d_{\frac{1}{4}}^{12} = 1.08503$$

$$\alpha = -86.81, l = 399.965 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -98.775$$

V.

15.6376 g Substanz gelöst in 50.890 g Wasser; $p = 23.4979$

$$t = 9^\circ, F = 19.1303, W = 17.3813, d_{\frac{1}{4}}^9 = 1.10029$$

$$\alpha = -104.944, l = 399.954 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -101.487$$

$$t = 14.4^\circ, F = 19.1096, W = 17.3736, d_{\frac{1}{4}}^{14.4} = 1.09896$$

$$\alpha = -100.75, l = 399.973 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -97.544$$

$$t = 20.6^\circ, F = 19.0832, W = 17.3570, d_{\frac{1}{4}}^{20.6} = 1.09730$$

$$\alpha = -96.496, l = 399.994 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -93.562$$

$$t = 33.5^\circ, F = 18.9794, W = 17.3032, d_{\frac{1}{4}}^{33.5} = 1.09092$$

$$\alpha = -86.443, l = 400.038 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -84.294$$

$$t = 44.6^\circ, F = 18.8933, W = 17.2370, d_{\frac{1}{4}}^{44.6} = 1.08819$$

$$\alpha = -78.646, l = 400.075 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -76.877.$$

VI.

23.0735 g Substanz gelöst in 35.567 g Wasser; $p = 39.3379$

$$t = 16.6^\circ, F = 20.4276, W = 17.3690, d_{\frac{1}{4}}^{16.6} = 1.14789$$

$$\alpha = -181.78, l = 399.983 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = -100.645.$$

Zur besseren Übersicht stellen wir die beobachteten Werthe in der folgenden Tabelle zusammen:

Procentgehalt p	Temperatur t	specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)D$
4.7541	12 ° C.	— 94.352
9.0870	12.9	— 95.295
9.0870	15.4	— 93.526
9.0870	20.2	— 90.418
9.0870	30.4	— 83.468
9.0870	39.9	— 77.157
17.1421	15.4	— 95.867
17.1421	20.2	— 92.524
17.1421	35.2	— 82.572
20.2446	12.0	— 98.775
23.4979	9.0	—101.487
23.4979	14.4	— 97.544
23.4979	20.6	— 93.562
23.4979	33.5	— 84.294
23.4979	44.6	— 76.877
39.3379	16.6	—100.645

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst, dass sich, wie dies auch schon Herzfeld gefunden hat, das Drehungsvermögen der Lävulose mit der Temperatur stark ändert. Es nimmt mit steigender Temperatur ab.

Trägt man die für ein und dieselbe Concentration bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Werthe in ein Coordinatennetz ein, so findet man, dass sich die Punkte durch eine gerade Linie verbinden lassen, d. h. dass die Zu- und Abnahme der Drehung proportional der Temperatur ist und ferner ergibt sich, dass die für verschiedene Concentrationen eingezeichneten Linien nahezu parallel mit einander verlaufen. Es lässt sich demzufolge ganz allgemein die Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen und der Temperatur durch eine Gleichung von der Form $(\alpha)_D^t = a + bt$ darstellen. Rechnet man nun aus den zwei Beobachtungsreihen, für welche die meisten Beobachtungen vorliegen, nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe für a und b , so erhält man

$$\text{für } p = 9.0870, (\alpha)_D^t = -103.924 + 0.67142 t$$

$$\text{„ } p = 23.4979, (\alpha)_D^t = -107.651 + 0.691995 t$$

Für b findet man, in Übereinstimmung mit der bei der graphischen Darstellung gemachten Wahrnehmung, aus beiden Gleichungen einen nahezu gleich grossen Werth, so zwar, dass man sagen kann, die Drehung der Lävulose nimmt mit steigender Temperatur für jeden Grad bei verschiedenem, zwischen 9 und 23.5 gelegenen Procentgehalte im Mittel um 0.681 Kreisgrade ab. Bei unseren späteren Berechnungen haben wir jedoch für b stets den Werth 0.67142 beibehalten, weil die entsprechende Gleichung die beste Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ergibt.

Mit Hilfe der eben entwickelten Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen und der Temperatur lässt sich nun sehr leicht die Abhängigkeit der specifischen Ablenkung des Fruchtzuckers in wässerigen Lösungen von der Menge des Lösungsmittels feststellen.

Für die in den Versuchen angewendeten Procentmengen an inactivem Lösungsmittel (q) rechnen sich zunächst für die Temperatur von 20° C. folgende Drehungen:

q	$(\alpha)_D^{20}$
95.2459	89.400°
90.9130	90.496
82.8579	92.659
79.7554	93.404
76.5026	94.039
60.6626	98.362

Beim Eintragen dieser Werthe in ein Coordinatennetz erhält man wieder eine gerade Linie und es kann daher die Beziehung zwischen der specifischen Drehung und dem Procentgehalt des Lösungsmittels durch die Formel $(\alpha)_D = A + Bq$ ausgedrückt werden. Aus den oben zusammengestellten Versuchsergebnissen gewinnt man mit der Methode der kleinsten Quadrate folgende Gleichung:

$$(\alpha)_D^{20} = -113.9635 + 0.25831q$$

als Ausdruck der Veränderlichkeit der specifischen Rotation des Fruchtzuckers in wässerigen Lösungen. Nachdem A in der vorstehenden Gleichung die specifische Ablenkung der reinen Substanz bedeutet, so ergibt sich demnach, dass das specifische Drehungsvermögen der reinen wasserfreien Lävulose bei 20° C. zu -113.96 angenommen werden muss.

Mit Zugrundelegung dieses Werthes findet man zwischen Beobachtung und Rechnung folgende Übereinstimmung:

q	$(\alpha)_D^{20}$	
	gefunden	berechnet
95.2459	-89.400	-89.360
90.9130	-90.496	-90.479
82.8579	-92.659	-92.560
79.7554	-93.404	-93.361
76.5026	-94.039	-94.202
60.6626	-98.362	-98.294

Die grösste Differenz zwischen den gefundenen und beobachteten Werthen beträgt 0.17 Procent.

Es rechnen sich ferner für einen Procentgehalt (p) von 5, 10, 20, 30, 40 Lävulose bei 20° C. folgende Zahlen:

p	$(\alpha)_D^{20}$	
	nach Hönig u. Jesser	nach Herzfeld
5	-89.424	—
10	-90.716	-69.67
20	-93.299	-70.59
30	-95.882	-71.02
40	-98.465	-71.97

Wir haben in der vorstehenden Zusammenstellung neben den von uns gefundenen Werthen auch jene angeführt, welche Herzfeld in seiner Arbeit für die reine Lävulose unter den gleichen Bedingungen ermittelt hat. Es zeigen sich beim Vergleiche auf-

fällig grosse Differenzen, unsere Werthe sind durchwegs bedeutend höher und Herr Dr. Herzfeld, der über unser Ansuchen die Güte hatte, mit einer kleinen Probe unseres Präparates eine Bestimmung vorzunehmen, gelangte zu gleich hohen Zahlenwerthen. Herr Dr. Herzfeld glaubt nun, einer brieflichen Mittheilung nach, von der er uns gestatten möge hier Gebrauch zu machen, die Ursache dieser Verschiedenheiten darin zu finden, dass die von ihm und uns gewonnene Lävulose zwei verschiedene Modificationen eines links drehenden Zuckers darstellen, während wir vielmehr der Ansicht sind, in beiden Fällen liege derselbe Zucker vor, nur erscheine derselbe nach der von Herzfeld eingehaltenen Reinigungsmethode noch mit grösseren Antheilen von rechts drehenden Inulinderivaten behaftet, die gleichzeitig auch die auffallende Hygroskopicität des so gewonnenen Zuckers bedingen. Der Eine von uns hat mit Herrn Schubert¹ den Nachweis geführt, dass bei der Verzuckerung des Inulins stets auch Dextrine, im strengen Sinne des Wortes genommen, entstehen, die sich einerseits, wie schon bemerkt, durch einen hohen Grad von Hygroskopicität, andererseits durch ihre grosse Löslichkeit in Alkohol auszeichnen und aus ihren alkoholischen Lösungen nur durch grosse Mengen von Äther gefällt werden können.

Wird nun die aus dem Inulin bei der Verzuckerung gewonnene Lösung, wie es Herzfeld einhält, durch Äther-Alkohol zu reinigen gesucht, so muss der so resultirende Syrup stets noch durch die erwähnten Dextrine verunreinigt erscheinen. Durch wiederholtes Auflösen dieses Syrups in absolutem Alkohol und Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung im Vacuum werden immer wieder bestimmte Antheile der Dextrine mit in Lösung überführt und den sich ausscheidenden Krystallen von Lävulose beigemischt. Ist unsere Anschauung die richtige, so muss sich aus der nach dem Reinigungsvorgange Herzfeld's erhältlichen Äther-Alkoholfällung die von uns beschriebene krystallisirte Lävulose gewinnen lassen, wenn dieselbe nach unserem Verfahren weiter gereinigt wird. Wir haben leider bisher keine Gelegenheit gefunden diesen Beweis zu erbringen, im Folgenden werden wir jedoch experimentell den Nachweis führen, dass die von uns dargestellte

¹ Monatsh. f. Chemie 1887. 551.

Lävulose identisch ist mit der beim Invertiren von Rohrzucker auftretenden linksdrehenden Zuckerart.

Das Kupferreductionsvermögen der Lävulose.

R. Lehmann¹ hat mit einer nach Herzfeld's Vorschrift gereinigten Lävulose das Reductionsvermögen derselben gegenüber alkalischer Kupferlösung ermittelt. Bei seinen Versuchen wurde, aus schon früher angedeuteten Gründen, gleichfalls die in Arbeit genommene Substanzmenge auf indirectem Wege ermittelt und ferner ganz auffälligerweise eine Kochdauer von 15 Minuten bei jedem Versuche eingehalten, und zwar nur aus dem Grunde, weil Allihn die Beobachtung gemacht hat, dass eine einprocentige Invertzuckerlösung beim 30 Minuten langen Kochen Fehling'sche Lösung ebenso stark reducirt, wie Dextrose. Diese von Allihn beobachtete Thatsache, die übrigens nicht unbestritten geblieben ist, beweist jedoch nur, dass unter besonderen Verhältnissen die Lävulose ebenso stark zu reduciren vermag, wie die Dextrose unter normalen Bedingungen. Wird Invertzuckerlösung nur zwei Minuten lang gekocht, wobei nach Soxhlet vollständige Oxydation erfolgt, so erhält man weniger Kupferoxydul als von einer gleich grossen Menge Traubenzucker und daraus ergibt sich a priori, dass die Lävulose ein geringeres Reductionsvermögen wie Dextrose besitzt.

Um den Einfluss einer längeren Kochdauer auf die Menge des reducirten Kupfers festzustellen, haben wir Lävuloselösungen 2, 5 und 10 Minuten lang mit Fehling'scher Flüssigkeit gekocht und hiebei Folgendes gefunden:

250 mg Lävulose	ergaben	428 mg Cu	bei	2 Minuten	Kochdauer
250 "	"	430 "	"	5 "	"
250 "	"	439 "	"	10 "	"

Man ersieht hieraus, dass wohl mit der längeren Kochdauer die reducirte Kupfermenge wächst, aber die Zunahme bei einer Kochdauer über zwei Minuten hinaus ist so gering, dass man sie, mit Allihn, als durch Selbstreduction der alkalischen Kupferlösung entstanden, erklären kann.

¹ Zeitschr. d. Vereines f. d. Rübenzuckerindust. d. D. R. 1884. 993.

Übrigens kann man auch aus der Thatsache, dass der Fruchtzucker im Allgemeinen gegen alle Agentien viel weniger widerstandsfähig ist, als der Traubenzucker, den berechtigten Schluss ziehen, eine Kochdauer von zwei Minuten werde mehr als hinreichend sein, um ihn vollständig zu oxydiren.

Wir haben daher um einen zulässigen Vergleich zwischen dem Reductionsvermögen des Frucht- und Traubenzuckers zu erhalten, die nachfolgenden Versuche genau so ausgeführt, wie es die Allihn'sche Vorschrift zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers verlangt. Demzufolge kam eine Kupferlösung mit 69·2 *g* krystallisirtem Kupfervitriol im Liter, ferner ein Seignettesalzlösung mit 346 *g* des Salzes und 250 *g* Kalihydrat im Liter zur Verwendung und für jeden Versuch wurden 30 *cc* Kupferlösung, dann 30 *cc* Seignettesalzlösung, mit 60 *cc* Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, zur lebhaft kochenden Flüssigkeit 25 *cc* der Lävuloseflüssigkeit zugefügt und zwei Minuten im Kochen erhalten. Das Filtriren mit Asbeströhrchen, Reduciren etc. geschah in der üblichen Weise.

Auf diese Weise wurden experimentell für acht verschiedene Lävulosemengen die nachstehend verzeichneten Reductionswerthe ermittelt:

Lävulose in 25 <i>cc</i> gelöst		Metallisches Kupfer
250 <i>mg</i>	gaben	428 <i>mg</i>
194·8 "	"	338 "
158·9 "	"	276 "
122·6 "	"	224·6 "
76·5 "	"	137·2 "
61·3 "	"	108·0 "
21·7 "	"	35·3 "
9·7 "	"	13·3 "

Mit Hilfe dieser Werthe lässt sich wieder die Gleichung der Curve rechnen, welche das Reductionsvermögen der Lävulose darstellt. Bezeichnet man mit *y* die Kupfermenge, die von einer bestimmten Fruchtzuckermenge *x* erhalten wird, so findet man

$$y = -5·372 + 1·91856x - 0·0007605x^2$$

Diese Gleichung wurde zur Berechnung der folgenden Tabelle benützt, in welcher die Kupfermengen verzeichnet erscheinen,

die, von 5 zu 5 *mg* steigend, allen zwischen 10 und 250 *mg* liegenden Fruchtzuckermengen entsprechen.

Lävulose <i>mg</i>	Kupfer <i>mg</i>	Lävulose <i>mg</i>	Kupfer <i>mg</i>	Lävulose <i>mg</i>	Kupfer <i>mg</i>	Lävulose <i>mg</i>	Kupfer <i>mg</i>
10	13·73	75	134·24	140	248·32	205	355·97
15	23·23	80	143·24	145	256·84	210	363·99
20	32·69	85	152·22	150	265·32	215	371·98
25	42·12	90	161·14	155	273·76	220	379·92
30	51·50	95	170·03	160	282·16	225	387·83
35	60·85	100	178·88	165	290·48	230	395·70
40	70·15	105	187·69	170	298·85	235	403·53
45	79·42	110	196·47	175	307·09	240	411·32
50	88·65	115	205·25	180	315·33	245	419·03
55	97·85	120	213·90	185	323·53	250	426·73
60	107·10	125	222·56	190	331·67		
65	116·12	130	231·19	195	339·81		
70	125·20	135	239·77	200	347·91		

Vergleicht man die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen mit den für Dextrose geltenden, so ergibt sich in Übereinstimmung mit Lehmann, das Reductionsvermögen der Lävulose verschieden von jenem des Traubenzuckers. Unsere Zahlenwerthe ergeben jedoch, etwas abweichend von jenen, die Lehmann gefunden hat, dass das Reductionsverhältniss der Lävulose für jede gewählte Concentration geringer ist, als das der Dextrose, während der Genannte für Fruchtzuckerlösungen, die bis 33·5 *mg* in 25 *cc* gelöst enthalten, eine stärkere Reduction erhält. Wir finden bis zu einer Concentration von 80 *mg* Lävulose in 25 *cc* Lösung kleinere Werthe, von da ab aber, trotzdem wir nur eine Kochdauer von zwei Minuten eingehalten haben, durchwegs höhere Werthe als Lehmann, immer aber sind dieseiben, wie schon bemerkt, kleiner als die für Dextrose geltenden. Diese Verschiedenheit dürfte wohl ihren Grund einmal darin haben, dass Lehmann ein nach Herzfeld's Methode gereinigtes Präparat benützte, und zum anderenmale, dass er eine längere Kochdauer einhielt. Bei der geringen Concentration bis 80 *mg*, wo die Unterschiede

in dem Reductionsvermögen zwischen unserem und Herzfeld's Präparat noch nicht so deutlich hervortreten werden, bedingt dann die durch Selbstreduction der Lösung hinzugekommene Kupfermenge ein Plus gegenüber unseren Werthen, während bei den höheren Concentrationen der letzterwähnte, immer gleich gross bleibende Factor wenig in Betracht zu ziehen kommt und in erster Linie das geringere Reductionsvermögen der, unserer Annahme nach, mit Dextrinen verunreinigten Substanz deutlich hervortritt.

Das specifische Gewicht der wasserfreien Lävulose wurde von uns mit Zuhilfenahme von Benzol im Piknometer bei 17.5° bestimmt, und hiebei folgende Zahlen gefunden:

Gewicht der Substanz = $1.5796g$ Benzolgewicht = $38.6896g$
 „ d. Benzols + Substanz $39.4300g$ Wassergewicht = $43.9066g$

Hieraus findet man unter Berücksichtigung aller Correcturen das specifische Gewicht der Lävulose bei $17.5^{\circ} C$ zu 1.6691 .

Aus den bei den Rotationsbestimmungen gefundenen Werthen rechnen sich für wässrige Lösungen der Lävulose von verschiedenen Procentgehalten folgende specifische Gewichte bei $17.5^{\circ} C$.

Procentgehalt	spec. Gewicht	Procentgehalt	spec. Gewicht
6	1.02150	16	1.06503
7	1.02575	17	1.06950
8	1.03012	18	1.07380
9	1.03447	19	1.07825
10	1.03870	20	1.08253
11	1.04303	21	1.08700
12	1.04747	22	1.09137
13	1.05175	23	1.09588
14	1.05620	24	1.10030
15	1.06053	25	1.10488

II. Invertzucker.

Wie wir schon Eingangs erwähnt haben, hat Winter in seiner Arbeit „Einiges über Lävulose“ darauf hingewiesen, dass sich die von ihm und Herzfeld für das Drehungsvermögen der Lävulose gefundenen Zahlen nicht so gut, wie einzelne der früher

festgestellten, mit dem für den Invertzucker stets beobachteten Werth für das specifische Rotationsvermögen vereinigen lassen. Er stellte aus reinem Traubenzucker und den von ihm gewonnenen Fruchtzucker künstlich Invertzuckergemische dar, indem er die beiden Zuckerarten zu gleichen Theilen zusammenbrachte und fand dann ein Drehungsvermögen zu -9.94 , d. i. etwa die Hälfte von jenem Werthe, den man bisher immer bei Invertzuckerlösungen, die aus Rohrzucker dargestellt worden waren, beobachtet hat. Nimmt man den von Winter und Herzfeld für die Lävulose gefundenen Werth als richtig an, dann ergibt sich in weiterer Consequenz, dass der Invertzucker aus vier Theilen Lävulose und drei Theilen Dextrosehydrat besteht und ferner, dass dem Rohrzucker nicht die bisher angenommene Formel zukomme, was Winter auch unter einigem Vorbehalt ausspricht.

Da nun der von uns für das Rotationsvermögen des Fruchtzuckers ermittelte Werth, wie eine einfache Rechnung ergibt, dafür spricht, das die bisherige Anschauung über die Zusammensetzung des Rohr- und Invertzuckers ihre volle Berechtigung besitze, so schien es uns nicht unwichtig, diesen Beweis auch streng experimentell zu erbringen. Die Rechnung lässt nämlich stets ein wenig kleinere Zahlen, als die bisher durch Beobachtungen direct ermittelten, finden, und man muss demzufolge annehmen, dass das specifische Drehungsvermögen des Fruchtzuckers ein etwas anderes ist in einer glucosehaltigen Lösung, als in einer wässrigen.

Bei den folgenden Versuchen wurden durch Zusammenmischen von gleichen Theilen chemisch reiner wasserfreier Lävulose und Dextrose künstlich Invertzuckerlösungen von verschiedenen Concentrationen hergestellt und deren Drehungsvermögen ermittelt. Der in Verwendung gezogene Traubenzucker war durch dreimaliges Umkrystallisiren von käuflichem, krystallisirten Traubenzucker aus 80procentigem Alkohol gereinigt worden und zeigte nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° C. folgende Rotation:

$$7.6181 \text{ g Substanz in } 58.750 \text{ g Wasser gelöst: } p = 11.4740,$$

$$t = 14.6^{\circ}, F = 18.1191, W = 17.3675, d_{4}^{14.6} = 1.04209$$

$$\alpha = + 25.22, l = 399.973 \text{ mm}$$

$$(\alpha)D = + 52.76$$

Aus der von Tollens¹ aufgestellten Formel rechnet sich für diese Concentration das Drehungsvermögen zu $(\alpha)D = + 52 \cdot 78$.

Die frisch bereiteten Lösungen der Invertzuckergemische zeigten in hohem Grade die Erscheinung der Birotation; dieselbe war nach 36stündigem Stehen völlig behoben.

I.

Je 3·1968 g Lävulose und Dextrose in 49·59 g Wasser gelöst:

$$p = 11 \cdot 4159, t = 20^\circ, F = 18 \cdot 1469, W = 17 \cdot 3526, \\ d_4^{20} = 1 \cdot 04341, \alpha = -9 \cdot 28, l = 399 \cdot 99 \text{ mm}, (\alpha)D = -19 \cdot 48.$$

II.

Je 5·8738 g Lävulose und Dextrose in 51·006 g Wasser gelöst:

$$p = 18 \cdot 7019, t = 20 \cdot 5^\circ, F = 18 \cdot 6998, W = 17 \cdot 3520, \\ d_4^{20 \cdot 5} = 1 \cdot 07251, \alpha = -16 \cdot 28, l = 399 \cdot 99 \text{ mm}, (\alpha)D = -20 \cdot 29.$$

Die eingehendste und mit den besten Hilfsmitteln ausgeführte Arbeit, die über das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers aus der neuesten Zeit vorliegt, ist jene von Dr. O. Gubbe,² in welcher die Abhängigkeit des Drehungsvermögen von der Concentration und der Temperatur durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt wird: $(\alpha)_D^{20} = - (19 \cdot 657 + 0 \cdot 03611 c)$ und $(\alpha)_D^t = f(q)_{20} + 0 \cdot 32464 (t - 20) - 0 \cdot 0002105 (t - 20)^2$.

Rechnet man nun mit Hilfe dieser Formeln die Grösse der Ablenkung für Invertzuckerlösungen, welche den in unseren Versuchen eingehaltenen Bedingungen entsprechen, und vergleicht sie mit den von uns gefundenen Werthen, so ergibt sich folgende Übereinstimmung:

	Gefunden	Berechnet
	Hönig u. Jesser nach Gubbe	
$p = 11 \cdot 4159, t = 20^\circ$	— 19·48	— 20·08
$p = 18 \cdot 7019, t = 20 \cdot 5^\circ$	— 20·29	— 20·30

Es kann wohl darnach kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass der Invertzucker aus gleichen Theilen Lävulose und Dextrose besteht und dem Rohrzucker die bisher angenommene Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ zukommt.

¹ Bericht d. deutsch. chem. Gesellschaft 17. 2234.

² Zeitschr. f. Rübenzuckerindust. d. deutschen Reiches 1884. 1361.

R ü c k b l i c k.

1. Lävulose kann sowohl im wasserfreien, als auch im wasserhaltigen Zustande leicht krystallisirt erhalten werden. Der letzteren kommt die Zusammensetzung $2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$ zu.

2. Das spezifische Drehungsvermögen der wasserfreien Lävulose beträgt bei 20°C . — $113\cdot963$ und ändert sich in wässrigen Lösungen sowohl mit der Concentration, als auch der Temperatur. Die Abhängigkeit des optischen Ablenkungsvermögens von dem Procentgehalte an Lösungsmittel wird bei $t = 20^\circ \text{C}$. durch die Gleichung $(\alpha)_D^{20} = -113\cdot9635 + 0\cdot25831 q$, jene von der Temperatur durch $(\alpha)_D^t = -a + 0\cdot67142 t$ ausgedrückt.

3. Das Reductionsvermögen des Fruchtzuckers gegen alkalische Kupferlösung ist, für alle Concentrationen bis zu 1 Procent bei einer Kochdauer von zwei Minuten kleiner als das der Dextrose und die reducirte Kupfermenge (y) wird aus der angewendeten Zuckermenge (x) durch die Gleichung $y = -5\cdot372 + 1\cdot91856 x - 0\cdot0007605 x^2$ gefunden.

4. Das spezifische Gewicht der wasserfreien Lävulose ist bei $17\cdot5^\circ \text{C}$. = $1\cdot6691$.

5. Der Invertzucker besteht aus gleichen Theilen wasserfreier Lävulose und Dextrose.
