

dem Abpressen auf Ton nach geringem vorhergehendem Sintern bei 43° schmilzt.

0.0936 g Sbst.: 0.2209 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 66.67, H 11.19. Gef. C 67.01, H 11.48.

Die α -Oxyde mit hydro-aromatischen Resten dürften demnach nach der bei dem ersten Glied gesammelten Erfahrungen eine besonders bequem zugängliche und zu weiteren Untersuchungen einladende Klasse von Verbindungen bilden.

368. C. N. Rüber: Über Mutarotation (II. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 31. Juli 1923.)

Vor kurzer Zeit habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ mitgeteilt, daß sich während der Mutarotation der Glucose auch das Volum und das Brechungsvermögen der Lösung ändern.

Es wurde weiter nachgewiesen, daß die Änderung des Volumens völlig parallel mit der Änderung der optischen Drehung geht, und zwar innerhalb der Fehlergrenzen genau nach der Gleichung für unimolekulare Reaktionen.

Was die Änderung des Brechungsindex betrifft, so ließ sich zwar zeigen, daß es bei der Mutarotation des Glucose-Anhydrids ein wenig steigt, die benutzten Methoden waren aber nicht so genau, daß ich mit Erfolg die zeitliche Veränderung des Brechungsindex hätte verfolgen können. Ich stellte daher in Aussicht, recht bald Näheres über meine Resultate mit einem weit exakteren Verfahren zu berichten. Ich war nämlich schon damals mit Versuchen nach der Interferenzmethode beschäftigt und kann jetzt die gewonnenen Ergebnisse mitteilen.

Wie aus den unten wiedergegebenen Versuchen hervorgeht, verläuft auch die Änderung des Brechungsvermögens genau parallel der Änderung des Drehungswinkels, und zwar wiederum nach der Gleichung für unimolekulare Reaktionen²⁾. Die Geschwindigkeitskonstante ist dieselbe und daher auch die Halbierungsperiode die gleiche wie bei der Änderung der Drehung und des Volumens. Die drei Erscheinungen haben offenbar dieselbe Ursache.

Es gibt drei wohl definierte, in krystallisiertem Zustande erhältliche Formen der Glucose, nämlich die längst bekannte α -Glucose, ferner das Glucose-Hydrat und die zuerst von Tanret³⁾ dargestellte β -Glucose. Alle diese drei Substanzen müssen in wäßriger Lösung in irgend einer Weise in Gleichgewicht miteinander stehen, denn gleich starke Lösungen derselben weisen nach 24 Stdn. identische Eigenschaften auf. Eine Lösung

¹⁾ B. 55, 3132 [1922].

²⁾ Einige Monate nach der Veröffentlichung meiner oben zitierten Mitteilung erschien eine Abhandlung von A. E. Kossuth, Fermentforschung 6, 310 [1923], in welcher die Verfasserin mitteilt, sie habe »mittels des Löweschen Interferometers während des Verlaufes der Mutarotation von Glucose- und Lactose-Lösungen eine geringe Änderung des Brechungsindex festgestellt, und zwar eine Zunahme bei Lösungen, die aus der α -Modifikation und eine Abnahme bei Lösungen, die aus der β -Modifikation hergestellt waren«.

³⁾ C. r. 120, 1062 [1895].

von irgend einer dieser Modifikationen, die 10% Trockensubstanz ($C_6H_{12}O_6$) enthält, hat nach 24 Stdn. ein spez. Gew. $d_4^{20} = 1.037881$, eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{20} = 52.1^\circ$ und einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1.34778$.

Wenn sich nun in dieser Lösung α -Glucose mit β -Glucose in Gleichgewicht befindet, so muß man beim Lösen von β -Glucose die entgegengesetzten physikalischen Änderungen beobachten wie beim Lösen von α -Glucose. Dieses ist tatsächlich der Fall: Schon Tanret (l.c.) hat beobachtet, daß die Drehung einer frischen Lösung von β -Glucose zunimmt, während, wie Dubrunaut zuerst gefunden hat, die Drehung einer frischen Lösung von α -Glucose abnimmt.

Ich habe nun weiter gezeigt, daß das Volum einer Lösung von β -Glucose abnimmt, während das Volum einer Lösung von α -Glucose zunimmt. Aus meinen Untersuchungen geht weiter hervor, daß das Brechungsvermögen einer β -Glucose-Lösung abnimmt, während bei einer α -Glucose-Lösung die entgegengesetzte Erscheinung beobachtet wurde. Endlich ist zu erwähnen, daß Wärme entwickelt wird, wenn eine frische α -Glucose-Lösung in den Gleichgewichtszustand übergeht, während bei einer β -Glucose-Lösung Wärme absorbiert wird. Weiter verlangt, wie bekannt, die Theorie, daß wenn zwei Körper in Lösung in Gleichgewicht miteinander stehen, die Summe der Gleichgewichtskonstanten ($k_1 + k_2$) gleich gefunden werden muß, gleichgültig, ob man von dem einen oder dem anderen Körper ausgeht.

Benutzt man der Einfachheit halber (und mit dem Rechte der historischen Tradition) die Gleichung der vollständig verlaufenden Reaktion:

$$k_\alpha = \frac{1}{t} \log \frac{a_\alpha}{a_\alpha - x}, \quad k_\beta = \frac{1}{t} \log \frac{a_\beta}{a_\beta - x},$$

so müssen die Gleichgewichtskonstanten des einen Körpers gleich derjenigen des andern Körpers gefunden werden ($k_\alpha = k_\beta$). Findet man dagegen verschiedene Werte, so können die beiden Körper nicht in Gleichgewicht miteinander stehen.

Wie nun aus den unten wiedergegebenen Versuchsreihen hervorgeht, besitzen α -Glucose und β -Glucose, wenn sie möglichst frei von Verunreinigungen sind, dieselben Geschwindigkeitskonstanten und infolgedessen dieselben Halbwertsperioden ($H_\alpha = H_\beta$).

Die Volumvermehrung der α -Glucose gab . . .	$H_\alpha = 46.8$ Min.
» Volumverminderung » β -Glucose » . . .	$H_\beta = 46.4$ »
» Brechungsvermehrung » α -Glucose » . . .	$H_\alpha = 45.9$ »
» Brechungsverminderung der β -Glucose gab	$H_\beta = 47.0$ »

Bei der Drehung sind diese Tatsachen schon früher festgestellt worden: ich habe die Versuche wiederholt und gefunden:

Die Drehungsabnahme der α -Glucose gab	$H_\alpha = 45.2$ Min.
» Drehungszunahme » β -Glucose »	$H_\beta = 46.9$ »

Wenn man sich erinnert, daß bereits winzige Mengen von Verunreinigungen die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflussen, so wird man die Übereinstimmung befriedigend finden.

Aber noch eine weitere Forderung muß erfüllt werden, wenn wirklich α -Glucose in Gleichgewicht mit β -Glucose stehen soll:

Hat man durch direkte Versuche dasjenige Mengenverhältnis zwischen α - und β -Glucose festgestellt, welches in frischen Lösungen keine

Änderung der physikalischen Eigenschaften zeigt, so muß man mittels der bei dem Reaktionsverlauf gefundenen Zahlen für a_α und a_β dasselbe Mengenverhältnis wiederfinden.

Auch dieses trifft zu: Löst man 3.61 g α -Glucose und 6.39 g β -Glucose in 90 g Wasser, so daß man eine 10-proz. frische Lösung bekommt, so zeigt sie keine Änderung des Volumens, des Brechungsvermögens und der Drehung. Die frische Lösung besitzt sogleich dieselben physikalischen Konstanten wie eine alte 10-proz. Lösung von α -Glucose, β -Glucose oder Glucose-Hydrat. Alle anderen Mengenverhältnisse geben dagegen physikalische Änderungen.

Rechnet man nun andererseits die gefundenen Werte von a_α und a_β auf eine 10-proz. Lösung um, so findet man

$$\begin{array}{ll} \text{nach der dilatometrischen Methode} & a_\alpha : a_\beta = 1.699, \\ \rightarrow \rightarrow \text{interferometrischen} & a_\alpha : a_\beta = 1.770, \\ \rightarrow \rightarrow \text{polarimetrischen} & a_\alpha : a_\beta = 1.768. \end{array}$$

Berechnet man alsdann mittels dieser Zahlen das prozentische Verhältnis zwischen α - und β -Glucose in einer 10-proz. alten Lösung bei 20°, so findet man

$$\begin{array}{ll} \text{nach der dilatometrischen Methode} & 37.05 \% \alpha\text{-Glucose}, 62.95 \% \beta\text{-Glucose}, \\ \rightarrow \rightarrow \text{interferometrischen} & 36.10 \rightarrow \rightarrow, 63.90 \rightarrow \rightarrow, \\ \rightarrow \rightarrow \text{polarimetrischen} & 36.13 \rightarrow \rightarrow, 63.87 \rightarrow \rightarrow. \end{array}$$

Die interferometrischen und die polarimetrischen Methoden geben also Zahlen, die mit den Tatsachen übereinstimmen. Die dilatometrische Methode gibt dagegen etwas zu viel α -Glucose. Die Ursache dieser allerdings geringen Abweichung liegt offenbar in der Wärmetönung während des Überganges von α - in β -Glucose (und umgekehrt).

Da es bei der benutzten Versuchsanordnung nicht möglich war, die durch diese Wärmetönung bewirkte Temperaturdifferenz zwischen der Dilatometer-Flüssigkeit und dem Thermostaten vollkommen auszuschalten, so wurde die erhaltene Kurve nicht völlig isotherm. Der durch Extrapolation erhaltene Wert der Kurve für $t=0$ fällt daher nicht ganz richtig aus. Ich werde später auf diese Frage zurückkommen.

Was das Glucose-Hydrat betrifft, so liegen in der Literatur mehrere Mitteilungen vor, welche die Auffassung stützen, daß das sogen. »Glucose-Hydrat« nicht als ein gewöhnliches Hydrat aufzufassen ist, daß es vielmehr eine Ortho-Form des wahren Aldehyds darstellt und auch in Lösung als eine solche auftritt⁴⁾. Trey⁵⁾ hat mitgeteilt, daß Lösungen von Glucose-Hydrat eine Kontraktion (entspr. den spez. Gewichten 1.0689 und 1.0693 nach 15 Min. bzw. 24 Stdn.) erleiden. Ich habe diese Frage mit meinem Dilatometer sorgfältig untersucht und bin dabei zu dem sicheren Ergebnis gekommen, daß die von Trey behauptete Kontraktion nicht mit den Tatsachen übereinstimmt. Es findet vielmehr eine Dilatation statt, und zwar von derselben Größe wie bei dem Glucose-Anhydrid. Auch die Änderung der optischen Drehung und des Brechungsindex ist genau dieselbe wie bei dem Anhydrid, wie aus meinen unten wiedergegebenen Versuchen hervorgeht. Überhaupt habe ich keinen Unterschied zwischen einer frischen Lösung von Hydrat und Anhydrid finden können. Wenn die Lösungen gleich alt sind und gleich viel Trockensubstanz enthalten, so sind sie in jedem Augenblick untereinander identisch.

⁴⁾ E. Fischer, B. 23, 2626 [1890].

⁵⁾ Ph. Ch. 18, 217.

In wässriger Lösung existieren also keine merkbaren Mengen von dem sog. »Glucose-Hydrat« oder der Ortho-Form der Glucose, was aber natürlich nicht die Möglichkeit ausschließt, daß in dem Gleichgewichtsgemisch so kleine Mengen davon vorhanden sind, daß man sie mit den benutzten physikalischen Methoden nicht nachweisen kann. Bekanntlich deuten die Reaktionen mit Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin darauf hin, daß ein wahrer Aldehyd in der Lösung vorhanden ist.

Was die Rolle des Lösungsmittels betrifft, so ist in der Literatur öfters die Auffassung geäußert worden, daß ein Lösungsmittel notwendig sei, um die Erscheinung der Mutarotation hervorzurufen. Man konnte sich z. B. denken, daß sowohl die α - wie die β -Glucose beim Lösen mit unmeßbar großer Geschwindigkeit in ihre resp. Hydrate übergehen, und daß diese Hydrate dann mit meßbarer Geschwindigkeit teilweise ineinander übergehen.

Nach dieser Auffassung sollte die Mutarotation ohne Lösungsmittel eine Unmöglichkeit sein. Es läßt sich aber experimentell zeigen, daß die Mutarotation auch bei vollkommener Abwesenheit von jedem Lösungsmittel möglich ist. Schmilzt man nämlich unter Vorsichtsmaßregeln scharf getrocknete α -Glucose und kühlt die Schmelze sofort bis auf gewöhnliche Temperatur ab, so zeigt diese Schmelze, gepulvert und in Wasser gelöst, eine Anfangsdrehung $[\alpha]$ von etwa 50°. Genau dasselbe Resultat bekommt man, wenn man β -Glucose benutzt. Schon dadurch ist wahrscheinlich gemacht, daß die beiden Schmelzen identisch sind und (hauptsächlich) aus einem Gleichgewichtsgemisch von α - und β -Glucose bestehen. Dieses ist auch tatsächlich der Fall; denn impft man die um etwa 20° unterkühlte Schmelze mit ein wenig α -Glucose, so erstarrt die ganze Schmelze in einigen Minuten zu einer Krystallmasse von α -Glucose. Impft man dagegen mit β -Glucose, so bekommt man nunmehr eine Krystallmasse von β -Glucose, und impft man endlich mit einer zusammenverriebenen geringen Menge von α - und β -Glucose, so besteht die erhaltene Krystallmasse aus den beiden Modifikationen.

Die mitgeteilten Versuche dürften keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit der Auffassung lassen, daß eine alte Glucose-Lösung aus einem Gleichgewichtsgemisch von α - und β -Glucose besteht.

Wie nun aus den bisherigen Versuchen über Mutarotation hervorgeht, kann diese Erscheinung auftreten: 1. beim Schmelzen einer optisch aktiven Substanz, 2. beim Auflösen eines solchen Körpers in einem Lösungsmittel, 3. bei der Änderung der Konzentration einer solchen Lösung, 4. bei der Änderung der Temperatur einer solchen Lösung.

Was nun den Unterschied zwischen α - und β -Glucose betrifft, so ist man bekanntlich zurzeit der Auffassung, daß er auf einem Konfigurationsunterschied beruhe. Man nimmt an, daß weder α - noch β -Glucose eine wahre Aldehydgruppe, sondern einen 1.4-Lactonring enthalten. Dadurch wird ein fünftes Kohlenstoffatom asymmetrisch, und je nachdem eine Hydroxylgruppe rechts oder links fällt, entsteht α - bzw. β -Glucose. Diese zuerst von Armstrong⁶⁾ verteidigte Auffassung stützt sich im wesentlichen auf die Beziehungen der α - und β -Glucose zu den beiden Methylglykosiden, sowie den beiden Pentaacetyl-glucosen.

⁶⁾ Soc. 83, 1306 [1903].

Inwieweit diese Auffassung auch von den Volumen- und Brechungsverhältnissen gestützt wird, darüber hoffe ich bald Mitteilung machen zu können. Auch über die Mutarotation der Lävulose und Maltose, sowie der Cellulose sollen vom hiesigen Institut bald Versuche veröffentlicht werden; bei den beiden ersten liegen die Änderungen des Volumens und Brechungsvermögens anders als bei der Glucose.

Beschreibung der Versuche.

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

Da man für die folgenden Versuche dieses Verhältnis genau kennen mußte, wurden zuerst die entsprechenden Gleichungen aufgestellt.

Zu diesem Zwecke wurde möglichst reine Glucose durch mehrmaliges Umkristallisieren dargestellt. Man kann auch aus käuflichem Glucose-Anhydrid das Hydrat darstellen, es, wie unten beschrieben, mehrmals umkristallisieren und dann das Krystallwasser durch 2-tägiges Trocknen bei 65° entfernen. Das reinste Präparat erhält man jedoch, wenn man das gewöhnliche Anhydrid, wie unten näher erläutert, in β-Glucose überführt und diese hiernach mehrmals aus Alkohol umkristallisiert.

Das spez. Gewicht wurde mittels eines Sprengelschen Pyknometers bestimmt, welches eine Genauigkeit von 0.000001 gibt, was einem Fehler von 0.00027 in der Konzentration der Lösung entspricht.

Weit schwieriger ist es, den Trockengehalt eines Glucose-Präparates (und eines Kohlenhydrates überhaupt) genau zu bestimmen. Ich habe gefunden, daß man schwankende und ein wenig zu hohe Resultate bekommt, wenn man die Glucose als Krystallpulver trocknet, weil man auf diese Weise nicht jede Spur Wasser entfernen kann. Man muß vielmehr die Glucose als wäßrige Lösung verwenden, welche man alsdann von einer porösen Substanz, z. B. getrocknetem Filterpapier, aufsaugen läßt. Außerdem muß man dafür Sorge tragen, daß die Luft, welche in Berührung mit der Glucose-Lösung kommt, vollkommen trocken ist. Zu diesem Zwecke habe ich vor 26 Jahren⁷⁾ einen Apparat konstruiert, welcher mit zirkulierender trockner Luft (oder einem andren indifferenten Gase) arbeitet. Diese Einrichtung wurde auch bei den jetzigen Versuchen mit Glucose verwendet, wobei eine Trocknungstemperatur von 65° benutzt wurde.

Es wurde in dieser Weise folgende Gleichung für alte, in Gleichgewicht befindliche Glucose-Lösungen gefunden (alle Wägungen sind auf das Vakuum reduziert):

$$c = az + bz^2 + ez^3 \dots \dots \dots \quad (I).$$

Hier bedeutet c die Konzentration (Gramm C₆H₁₂O₆ in 1 Deziliter⁸⁾) und $z = d_4^{20} \div 0.998232$, während

$$\log a = 2.4152049,$$

$$\log b = 1.6000558,$$

$$\log e = 1.49743.$$

⁷⁾ C. N. Riiber: Die quantitative Bestimmung des Trockengehaltes und das Verhältnis desselben zu dem spez. Gewicht. Videnskabsselskabets Skrifter I, Nr. 5, Christiania 1897.

⁸⁾ Es ist unverständlich, warum die Chemiker ein Tausendstel des Liters »Kubikzentimeter« nennen; es heißt doch »Milliliter«. Die beiden Namen sind bekanntlich weder Synonyma, noch bedeuten sie gleich große Volumina (1 ml = 1.000027 ccm).

Die Gleichung gilt für $c=0$ bis $c=25$, und zwar sowohl für Lösungen von α -Glucose, wie β -Glucose und Glucose-Hydrat, wenn die Lösungen (24 Stdn.) alt oder gekocht sind.

Oft muß man die umgekehrte Gleichung kennen, welche folgende Form hat:

$$z = a'c : b'c^2 : e'c^3. \dots \quad \text{(II).}$$

Hier ist:

$$\log a' = 0.5847951 \div 3,$$

$$\log b' = 0.3551340 \div 6,$$

$$\log e' = 0.56775 \div 9.$$

Mittels der letzten Gleichung findet man z. B.:

c	d_4^{20}	c	d_4^{20}
0	0.998232	15	1.055371
5	1.017395	20	1.074178
10	1.036443	25	1.092861

Die erste Gleichung gibt z. B. folgende Werte für c :

d_4^{20}	c	d_4^{20}	c
0.998232	0.0000	1.050000	13.5780
1.010000	3.0669	1.060000	16.2276
1.020000	5.6819	1.070000	18.8863
1.030000	8.3053	1.080000	21.5544
1.040000	10.9373	1.090000	24.2320

Für die Richtigkeit dieser Gleichungen dienen folgende Belegversuche:

c	d_4^{20}	d_4^{20}	c
gefunden	gefunden	ber. nach (II)	ber. nach (I)
4.9866	1.017344	1.017344	4.9865
9.9634	1.036304	1.036304	9.9634
10.4710	1.038231	1.038231	10.4710
14.9309	1.055122	1.055111	14.9339
19.8588	1.073649	1.073649	19.8588

Versuche mit α -Glucose.

Die Ergebnisse der Drehung und Dilatation sind schon früher veröffentlicht⁹⁾. Aus den dort mitgeteilten Zahlen¹⁰⁾ berechnet sich:

$$\text{die Anfangsdrehung } [\alpha]_D^{20} = 110.12^\circ,$$

$$\text{die Enddrehung } [\alpha]_D^{20} = 52.06^\circ.$$

Interferometrische Messungen mit α -Glucose.

Da die Versuche mit dem Löweschen Interferometer schon von sehr kleinen Temperaturschwankungen und Konzentrationsänderungen störend beeinflußt werden, so wurde der ganze Apparat mit einem großen Wassermantel umgeben, dessen Temperatur auf $20^\circ \pm 0.01^\circ$ konstant gehalten wurde.

Der Mantel mit dem Interferometer wurde durch einen mechanischen Betrieb in stetig wiegenden Bewegungen gehalten, welche Anordnung eine vorzügliche Wirkung auf die Leistungen des Apparates halte. Als Lichtquelle wurde eine kleine Osramlampe benutzt. Der Abstand zweier Interferenzstreifen entspricht einer Wellenlänge $\lambda = 555.87 \mu\mu$ (mittels eines Heliumrohres festgestellt). Länge der Kammer 40 mm. Alle Lösung in der linken, frische Lösung in der rechten Kammer.

⁹⁾ B. 55, 3139 und 3140 [1922].

¹⁰⁾ Infolge eines Schreibfehlers steht l. c. 20 cm anstatt 40 cm. Das spez. Gewicht der Lösung betrug $d_4^{20} = 1.036637$, entspr. $c = 10.051$.

Zeit nach dem Lösen	Trommel- teile × beobachtet	Konstante k für $t_2 - t_1$	Trommel- teile × berechnet	Differenz × beobachtet ÷ × berechnet
0 Min.			1431.3	
20 "	1372.9	> 0.00659	1373.1	÷ 0.002
30 "	1349.7	> 0.00651	1350.0	÷ 0.003
40 "	1330.0	> 0.00661	1330.1	÷ 0.001
50 "	1312.8	> 0.00638	1313.0	÷ 0.002
60 "	1298.5	> 0.00631	1298.3	+ 0.002
80 "	1275.7	> 0.00686	1274.8	+ 0.009
100 "	1257.4	> 0.00671	1257.4	+ 0.000
120 "	1244.3		1244.5	÷ 0.002
6 Stdn.	1208.9		1209.1	÷ 0.002
24 "	1208.1		1208.1	

Die beobachteten Zahlen in der zweiten Kolonne wurden in geeigneter Weise, deren Erörterung hier zu weit führen würde, mathematisch behandelt, wodurch gefunden wurden $a = 223.2$ und $k = 0.00656$, wenn man die Formel $t = \frac{1}{k} \log \frac{a}{a-x}$ benutzt. Mit diesen beiden Werten sind die Zahlen der dritten Kolonne ausgerechnet.

Die Halbierungsperiode beträgt also 45.9 Min.

Spez. Gewicht der alten Lösung $d_4^{20} = 1.03650$.

Brechungsindex " " " " $n_D^{20} = 1.34726$.

Während der Mutarotation verschoben sich die Interferenzstreifen um 1431.3 : 1208.1 = 223.2 Trommelteile. Da der Abstand zweier Streifen 17.9 Trommelteile beträgt, so entspricht diese Verschiebung 12.47 Interferenzstreifen.

Die Änderung des Brechungsexponenten beträgt also:

$$\Delta n = \frac{12.47 \times \lambda}{40 \times 10^6} = + 0.0001733.$$

Versuche mit β -Glucose.

Das von Tanret (l.c.) angegebene Verfahren erwies sich für die Darstellung größerer Mengen β -Glucose weniger geeignet. Die von Behrend¹¹⁾ angegebene Pyridin-Methode lieferte ein Präparat, dem eine Vérunreinigung hartnäckig anhaftete und die Geschwindigkeitsverhältnisse während der Mutarotation störend beeinflußte. Dagegen erwies sich das Eisessig-Verfahren von Hudson¹²⁾ als sehr geeignet, größere Mengen reiner β -Glucose darzustellen.

Das Präparat wurde 3-mal aus absolutem Alkohol umkristallisiert und so in sehr kleinen, schön ausgebildeten (wahrscheinlich monoklinen) Tafeln gewonnen.

Versuche mit Glucose-Hydrat.

Dieser Körper wurde im wesentlichen nach dem Verfahren von Soxhlet dargestellt, wobei Glucose-Anhydrid mit etwa 20% Wasser im Dampfstrom bei 100° geschmolzen wurde. Die erhaltene Lösung wurde einige Augenblicke im Sieden gehalten¹³⁾, dann bis auf etwa 35° abgekühlt und

¹¹⁾ A. 353, 107 [1907], 377, 220 [1910]. ¹²⁾ Am. Soc. 39, 323 [1917].

¹³⁾ Bei der Darstellung darf man gläserne Gefäße nicht verwenden, weil die siedende konzentrierte Zuckerlösung Alkali aus dem Glase herauslösen würde.

mit ein wenig krystallisiertem Glucose-Hydrat geimpft. Nach 24 Stdn. wurde die erhaltene Krystallmasse mit Alkohol von 94% Stärke maceriert, die erhaltene breiförmige Masse durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Dieses Verfahren wurde 3-mal wiederholt.

Wassergehalt (bei 65° im Zirkulationsapparat getr.) 9.07%.
 $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ entspricht 9.09%.

Dilatometerversuch mit β -Glucose.

Es wurde ganz in derselben Weise wie früher (I. c) mit der α -Glucose verfahren.
 Temperatur 20.00°.

Zeit nach dem Lösen	Stand des Meniscus × beobachtet mm	Konstante k für $t_2 - t_1$	Stand des Meniscus × berechnet mm	Differenz × beobachtet : × berechnet
0 Min.			11.802	
20 "			9.820	
30 "	9.203	> 0.00638	9.199	+ 0.004
40 "	8.573	> 0.00671	8.560	+ 0.018
50 "	8.003	> 0.00659	8.010	- 0.007
60 "	7.523	> 0.00642	7.536	- 0.013
80 "	6.773	> 0.00649	6.776	- 0.003
100 "	6.210	> 0.00635	6.212	- 0.002
120 "	5.800		5.794	+ 0.006
6 Stdn.	4.677			
24 "	4.593			

$$a = 7.209 \text{ mm.} \quad k = 0.006485.$$

Halbierungsperiode = 46.4 Min.

$$d_4^{20} = 1.03608.$$

Polarimeterversuch mit β -Glucose. Versuchstemperatur 20.00°. Rohrlänge 40 cm.

Zeit nach dem Lösen	Drehungs- winkel beobachtet	Konstante k für $t_2 - t_1$	Drehungs- winkel berechnet	Differenz × beobachtet : × berechnet
0 Min.	—		7.53°	
20 "	10.81°	> 0.00660	10.82°	- 0.01°
30 "	12.16°	> 0.00629	12.14°	+ 0.02°
40 "	13.27°	> 0.00657	13.27°	0.00°
50 "	14.27°	> 0.00633	14.25°	+ 0.02°
60 "	15.10°	> 0.00624	15.09°	+ 0.01°
80 "	16.42°	> 0.00667	16.45°	- 0.03°
100 "	17.47°	> 0.00625	17.46°	+ 0.01°
120 "	18.20°		18.21°	- 0.01°
6 Stdn.	20.32°		20.33°	- 0.01°
24 "	20.39°		20.39°	0

$$[\alpha]_D^{20} (\text{für } t = 0) = + 19.26°, [\alpha]_D^{20} (\text{für } t = \infty) = + 52.17°.$$

$$a = 12.862°, k = 0.006423.$$

Halbierungsperiode = 46.9 Min.

$$d_4^{20} = 1.035655, \text{ entsprechend } c = 9.7699.$$

Interferenzversuch mit β -Glucose.

Temperatur 20.00°.

Zeit nach dem Lösen	Trommel- teile \times beobachtet	Konstante k für $t^2 - t'$	Trommel- teile \times berechnet	Differenz \times beobachtet - \times berechnet
0 Min.	—		1472.4	
20 "	1504.1	> 0.00643	1504.0	+ 0.1
30 "	1516.8	> 0.00616	1516.6	+ 0.2
40 "	1527.3	> 0.00650	1527.6	: 0.3
50 "	1536.9	> 0.00637	1537.0	: 0.1
60 "	1545.0	> 0.00646	1545.1	: 0.1
80 "	1558.2	> 0.00645	1558.2	0.0
100 "	1568.0	> 0.00638	1567.9	+ 0.1
120 "	1575.2		1575.1	+ 0.1
6 Stdn.	1595.8		1595.7	+ 0.1
24 "	1596.3		1596.3	

$$a = 123.93 \text{ Trommelteile.} \quad k = 0.006400.$$

Halbierungsperiode = 47.0 Min.

$$d_4^{20} = 1.03583. \quad n_D^{20} = 1.34701.$$

$$\Delta n = : \frac{6.924 \times \lambda}{40 \times 10^6} = : 0.0000962.$$

Dilatometerversuch mit Glucose-Hydrat.

Versuchsbedingungen ganz wie früher. Temperatur 20.00°.

Zeit nach dem Lösen	Stand des Meniscus \times beobachtet mm	Konstante k für $t_2 - t_1$	Stand des Meniscus \times berechnet mm	Differenz \times beobachtet - \times berechnet
0 Min.	—		3.593	
20 "	6.690	> 0.00628	6.653	+ 0.037
30 "	7.850	> 0.00642	7.868	: 0.018
40 "	8.875	> 0.00690	8.913	: 0.038
50 "	9.820	> 0.00634	9.811	+ 0.009
60 "	10.565	> 0.00658	10.583	: 0.018
80 "	11.805	> 0.00670	11.817	: 0.012
100 "	12.735	> 0.00685	12.728	+ 0.007
120 "	13.430		13.401	+ 0.029
6 Stdn.	15.320		15.255	+ 0.065
24 "	15.305		15.305	0.000

$$a = 11.712 \text{ mm.} \quad k = 0.006575.$$

Halbierungsperiode = 45.8 Min.

$$d_4^{20} = 1.03629.$$

Polarisationsversuch mit Glucose-Hydrat.
Temperatur 20.00°. Rohrlänge 40 cm.

Zeit nach dem Lösen	Drehungswinkel beobachtet	Konstante k für $t_2 - t_1$	Drehungswinkel berechnet	Differenz \times beobachtet $\div \times$ berechnet
0 Min.			43.37°	
20 "	37.39°	> 0.00669	37.40°	: 0.01°
30 "	35.00°	> 0.00664	35.03°	- 0.03°
40 "	32.96°	> 0.00645	32.99°	- 0.03°
50 "	31.26°	> 0.00659	31.25°	+ 0.01°
60 "	29.77°	> 0.00654	29.75°	+ 0.02°
80 "	27.40°	> 0.00687	27.35°	+ 0.05°
100 "	25.57°		25.59°	- 0.02°
120 "	—		24.29°	
6 Stdn.	—		20.74°	
24 "	20.65°		20.65°	

$$[\alpha]_D^{20} \text{ (für } t = 0) = + 109.42^\circ. \quad [\alpha]_D^{20} \text{ (für } t = \infty) = 52.10^\circ.$$

$$a = 22.722^\circ. \quad k = 0.006627.$$

Halbierungsperiode = 45.4 Min.

$$d_4^{20} = 1.03610, \text{ entsprechend } c = 9.909.$$

Interferenzversuch mit Glucose-Hydrat.
Temperatur 20.00°.

Zeit nach dem Lösen	Trommelteile \times beobachtet	Konstante k für $t^2 - t'$	Trommelteile \times berechnet	Differenz \times berechnet $\div \times$ berechnet
0 Min.	—		1535.7	
20 "	—		1478.8	
30 "	1456.2	> 0.00651	1456.1	+ 0.1
40 "	1436.5	> 0.00632	1436.5	0.0
50 "	1420.0	> 0.00657	1419.7	+ 0.3
60 "	1405.2	> 0.00652	1405.2	0.0
80 "	1381.7	> 0.00630	1381.9	- 0.2
100 "	1364.8	> 0.00686	1364.6	+ 0.2
120 "	1351.2		1351.7	- 0.5
6 Stdn.	1315.2		1315.6	- 0.4
24 "	1314.6		1314.6	0

$$a = 221.10 \text{ Trommelteile.} \quad k = 0.006460.$$

Halbierungsperiode = 46.6 Min.

$$d_4^{20} = 1.03628. \quad n_D^{20} = 1.34718.$$

$$\Delta n = \frac{12.35 \times \lambda}{40 \times 10^6} = + 0.0001717.$$

Bei der Ausführung dieser Versuche hat mir stud. chem. J. Minsaas wertvolle Hilfe geleistet, wofür ich meinen besten Dank aussprechen möchte.