XXIII. Ueber das Verschwinden der Multirotation der Zuckerarten in ammoniakalischer Lösung; von Denselben¹⁾.

Mit Untersuchungen über das Verhalten von Zuckerarten gegen Ammoniak beschäftigt, hatte der Eine von uns im Frühjahr 1891 beobachtet, dass Dextrose und andere Zuckerarten, welche in starkem Ammoniakwasser gelöst und sogleich polarisirt wurden, nicht die in rein wässriger Lösung auftretende Multirotation und allmählich eintretende Constanz der spec. Drehung, sondern sofort annähernd die constante Drehung oder vielmehr sogar in den meisten Fällen eine Verminderung derselben zeigten.

So gaben je circa 2 g der folgenden Zuckerarten, welche in Ammoniak von 0,924 spec. Gewicht zu 20 ccm gelöst und dann im 200 mm Rohr des Q. K. App. von Schmidt und Hänsch polarisirt wurden, folgende Zahlen:

2,0005 g Dextrose ($[\alpha]_D$ in wässriger 10 procentiger Lösung = +52,7°).

Sogleich nach der Lösung	28,8 Scalenth.	$[\alpha]_D = 49,82^\circ$
30 Min. „ „ „	28,8 „	50,00°
1 Std. 30 Min. „ „ „	28,7 „	49,65°
folgender Tag	26,8 „	46,36°

1,8914 g Xylose ($[\alpha]_D$ in wässriger 10 procentiger Lösung = +18,7°).

10 Minuten nach der Lösung	+ 8,1 Scalenth.	$[\alpha]_D = +14,82^\circ$
folgender Tag	+ 6,0 „	+ 10,98°
nach 3 Tagen	+ 3,1 „	+ 5,67°
nach 5 „	— 3,2 „	— 5,85°

1,9944 g Maltosehydrat ($[\alpha]_D$ in wässriger 10 procentiger Lösung = +130°).

10 Minuten nach der Lösung	+ 72,7 Scalenth.	$[\alpha]_D = +126,1^\circ$
7 $\frac{1}{2}$ Stunden „ „ „	+ 71,4 „	123,9°
folgender Tag	+ 68,1 „	118,1°

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. von Dr. C. Schulze, Göttingen 1892, 45—50.

Es zeigte sich also schon gleich nach der Lösung *völlige Abwesenheit von Multirotation* und sogar eine etwas geringere Zahl für $[\alpha]_D$, als die constante normale Drehung der Zuckerarten in wässriger Lösung beträgt.

Allmählich ging die Drehung weiter herunter, und sie schlug bei *Xylose sogar in Linksdrehung um*. Zugleich zeigte sich Gelbfärbung, und nach einigen Tagen setzte die eingetretene Undurchsichtigkeit des Rohres der Beobachtung ein Ziel.

Diese Beobachtungen haben wir nun weiter verfolgt und zwar mit Anwendung von *Ammoniak von verschiedener Stärke*.

Wir prüften zunächst ein Dextrosehydrat, welches 7,65 pC. (also etwas weniger als der Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ entspricht) Wasser beim Trocknen gab und in wässriger Lösung bei sofortiger Beobachtung $+ 90,69^\circ$, nach 24 Stunden aber $+ 48,31^\circ$ als spec. Drehung zeigte.

3,0105 g des obigen Dextrosehydrats zu 30 ccm in 8,5 procentigem Ammoniak gelöst, zeigten im 200 mm Rohr des Q. K. App. nach 8 Minuten eine spec. Drehung von $+ 46,59^\circ$ und folglich wieder keine Multirotation, sondern sogar eine Verminderung gegen die normale Drehung, obgleich das Ammoniak weniger als halb so stark wie in den oben angeführten Versuchen war. Wir gingen nun mit der Stärke des Ammoniaks herab, um ein Ammoniakwasser von einer solchen Concentration zu suchen, dass dasselbe die Birotation gerade aufzuheben im Stande ist, ohne zugleich eine Herabminderung der Drehung zu bewirken. Wir untersuchten demgemäss eine Reihe von Lösungen der Dextrose in allmählich schwächer werdendem Ammoniakwasser.

Die Lösungen wurden immer ca. 8 Minuten nach der ersten Berührung des Zuckers mit dem Lösungsmittel polarisirt, und es zeigte sich, dass 5,7 procentiges Ammoniakwasser in dieser Zeit ausser der Beseitigung der Birotation die spec. Drehung noch auf $47,24^\circ$, 2,2 procentiges noch auf $47,35^\circ$, 0,8 procentiges noch auf $47,82^\circ$, und 0,4 procentiges noch auf $48,05^\circ$

herabsetzte. Erst ca. 0,1 procentiges *Ammoniakwasser* beseitigte allein die Birotation während der zur Lösung nöthigen 8 Minuten und liess nach dieser Zeit fast vollkommen genau die spec. Drehung dieser Dextrose, nämlich $48,309^{\circ}$ gegen $48,31^{\circ}$ in rein wässriger Lösung hervortreten.

Sogar *Ammoniakwasser*, das nur ca. 0,01 pC. NH_3 enthielt (durch 10fache Verdünnung der obigen 0,1 procentigen hergestellt), *beeinflusste die Birotation noch stark*, indem es dieselbe 8 Minuten nach der Lösung auf $49,98^{\circ}$ herabgesetzt und nach weiteren 12—15 Minuten vollständig beseitigt hatte, da 20 Minuten nach der Lösung $48,34^{\circ}$ für $[\alpha]_D$ gefunden wurde. Nachdem das zuletzt angewandte *Ammoniakwasser* noch einmal 10fach mit Wasser verdünnt war, also nur noch ca. 0,001 pC. NH_3 enthielt, liess sich ein Einfluss desselben auf die Birotation der Dextrose nicht mit Sicherheit mehr nachweisen.

Hierauf untersuchten wir in derselben Hinsicht die *Xylose*, welche uns bisher beschäftigt hatte, und die übrigen sonst Multirotation zeigenden Zuckerarten, welche uns zu Gebote standen, indem wir sie in 0,1 procentigem *Ammoniak* lösten und sofort polarisirten. Dabei stellte sich das überraschende Ergebniss heraus, dass auch hier überall die constante spec. Drehung sofort nach der Lösung sich einstellt, ganz gleich, wie gross die Multi- resp. Halbrotation bei den betreffenden Zuckerarten ist.

Der Werth der spec. Drehung blieb meist mehrere Stunden unverändert, bis dann allmählich Verminderung derselben, wohl unter Zersetzung, eintrat.

Das Material für diese Untersuchungen wurde den Vorräthen des hiesigen Laboratoriums entnommen, den ebenfalls untersuchten *halbrotirenden Milchzucker* ²⁾ verdanken wir Herrn Dr. Schmöger, die *Rhamnose* stammt von einer freundlichen Sendung des Herrn Prof. E. Fischer.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1915.

Da es uns nur darauf ankam, wässrige und ammoniakalische Lösungen miteinander zu vergleichen, so haben wir keinen besonderen Werth darauf gelegt, dass die untersuchten Zuckerarten *ganz genau* die ihnen zukommende spec. Drehung besaßen.

Die folgende Tabelle III enthält nebeneinander die mit den betreffenden Zuckerarten einerseits in wässriger, andererseits in 0,1 procentiger ammoniakalischer Lösung erhaltenen Resultate. Stets wurden der ein schnelles Arbeiten gestattende Quarzkeilapparat von Schmidt und Haensch und durchgängig ein 200 mm Rohr benutzt.

Die Lösungen wurden in 20 oder 30 ccm Kolben hergestellt, wenn nöthig mit etwas Thonerde vermischt, zur Marke aufgefüllt, filtrirt und polarisirt.

Die Berechnung geschah nach der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 0,346 \cdot V}{p \cdot l},$$

worin α die abgelesenen Scalentheile, 0,346 das Verhältniss derselben zu den Winkelgraden, V das Volumen der Lösung, p das Gewicht des gelösten Zuckers und l die Länge der polarisirten Flüssigkeitsschicht (= 2 cm) bedeutet.

Wie aus der Tabelle III hervorgeht, stimmen die für $[\alpha]_D$ in wässriger Lösung nach 20 Stunden gefundenen Werthe mit den in 0,1procentiger ammoniakalischer Lösung nach wenigen Minuten gefundenen meist bis auf einige Hundertstel Grade überein, nur bei der Galactose betrug die Differenz fast einen Grad.

Auf die Drehung des *Rohrzuckers* hat, wie wir fanden, die Gegenwart von 0,1 pC. der Lösung an Ammoniak keinen Einfluss.

Die Aufhebung der Multirotation (sowohl Mehr- als Wenigerdrehung) der Zuckerarten durch eine sehr kleine Menge Ammoniak ist eine sehr merkwürdige Erscheinung, sie steht vielleicht in gewisser Verbindung mit den Veränderungen der

Tabelle III.

A. Wässrige Lösung.						B. Ammoniakalische Lösung.					
	Gelöste Substanz p g	Vol d. Lö- sung V. ccm	Zeit nach der Lösung	Ab- gelesene Scalen- theile	Spec. Drehung [α] _D (Grade)	Gelöste Substanz p g	Vol. d. Lö- sung V. ccm	Zeit nach der Lösung	Ab- gelesene Scalen- theile	Spec. Drehung [α] _D (Grade)	
Dextrose (Hydrat)	3,0100	30	10 Min. 20 Stund.	52,60 28,02	90,69 48,31	3,0124	30	8 Min.	28,04	48,309	
Xylose	3,0240	50	9 Min. 20 Stund.	39,30 10,97	67,44 18,82	3,0092	30	5 Min.	10,95	18,88	
Arabinose	2,0016	20	7 Min. 20 Stund.	83,8 60,02	143,99 103,75	2,0056	20	5 Min.	59,97	103,46	
Galactose	2,0000	20	12 Min. 20 Stund.	79,85 45,85	127,93 79,32	2,0046	20	8 Min.	45,46	78,46	
Rhamnose	2,0010	20	7 Min. 20 Stund.	+ 0,10 + 4,55	+ 0,17 + 7,86	2,0104	20	7 Min.	+ 4,62	7,95	
Maltose (= hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$)	2,0056	20	6 Min. 20 Stund.	55,55 75,00	95,83 129,38	2,0090	20	7 Min.	75,15	129,42	
Laevulose	2,0054	20	15 Min. 20 Stund.	— 53,5 — 52,68	— 92,30 — 90,89	2,0107	20	6 Min.	— 52,68	— 90,65	
Halbrot. Milchsucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	2,0094	20	7 Min. 20 Stund.	21,50 31,90	37,02 54,93	2,0040	20	7 Min.	31,84	55,03	
Normaler Milchsucker ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$)	2,0110	20	30 Min. 20 Stund.	42,05 30,25	72,34 52,04	2,0090	20	9 Min.	30,2	52,01	

Drehung, welche die Gegenwart verschiedener Substanzen in den Zuckerlösungen bewirkt, und über welche man u. a. in den Abhandlungen von Pribram, Neumann-Wender³⁾ Näheres findet, doch ist sie ganz anderer Art, denn in den citirten Abhandlungen ist nicht von der vorübergehenden Multirotation, sondern stets von der nach einiger Zeit sich einstellenden *dauernden Drehung* die Rede.

Für die Laboratoriumsarbeit ist die Kenntniss des Einflusses minimaler Mengen Ammoniak von Wichtigkeit, denn es ergibt sich erstens die Nothwendigkeit der Anwendung von ganz ammoniakfreiem Wasser, wenn man beim Polarisiren Multirotation beobachten will; zweitens aber auch die Möglichkeit, beim Prüfen von Zuckerarten, welche Multirotation besitzen, die Beobachtungszeit abzukürzen und die Arbeit zu vereinfachen. Wenn man statt Wasser 0,1 procentiges Ammoniakwasser als Lösungsmittel anwendet, braucht man nicht vor der Beobachtung die Lösung 24 Stunden liegen zu lassen oder sie zu erwärmen, sondern kann gleich nach der Auflösung polarisiren.

Ferner möchte das Studium der Wärmeerscheinungen, welche beim Lösen von Zuckerarten, einerseits in Wasser, andererseits in schwachem Ammoniak, auftreten, Aufschlüsse über die Ursachen der Multirotation geben. Der Eine von uns hat derartige Versuche unternommen, schon einige interessante Resultate erhalten und hofft, s. Z. darüber berichten zu können.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2200.