Eine weitere Verfolgung dieser für die Kenntniss der Ammoniumverbindungen recht interessanten Verhältnisse wäre nicht unerwünscht. Einstweilen sind aber, wie bereits eingangs bemerkt, in Rücksicht auf die so erfolgreichen Untersuchungen von Bamberger die Arbeiten über Glyoxalin im hiesigen Laboratorium abgebrochen worden.

Untersuchungen aus dem agricultur-chemischen
Laboratorium in Göttingen.

XXI. Ueber die Xylose und ihre Drehungs-
erscheinungen;

von Dr. C. Schulze und B. Tollens¹⁾.

(Hierzu Fig. 1 Tafel I.)

(Eingelaufen am 15. April 1892.)

Die *Xylose* oder der *Holzzucker*, welche nach dem Vorgange von Koch, von Wheeler²⁾, Allen³⁾ und Tollens aus Holz, Stroh und anderen Materialien in kleinerem Maasse hergestellt war, haben wir auf die Weise, welche Bertrand⁴⁾ vor einiger Zeit beschrieben hat, fast zu gleicher Zeit⁵⁾ in grösseren Mengen gewonnen, indem wir die vorhergehende Darstellung der Muttersubstanz der Xylose, d. h. des Xylans oder des Holzgummis, vermieden und die Rohsubstanz direct der Hydrolyse unterworfen haben.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Diss. von Dr. C. Schulze, Göttingen 1892, 35—50.

²⁾ Diese Annalen **254**, 304.

³⁾ Diese Annalen **260**, 289.

⁴⁾ Bull. Soc. chim (3) **5**, 545, 554.

⁵⁾ s. Bull. Soc. chim (3) **6**, 162. Vers.-Stationen **39**, 439.

Auf diese Weise haben früher schon Wheeler⁶⁾ und Tollens aus Jute, Bexelius⁷⁾ und Tollens aus Buchenholz und wir aus Luffa⁸⁾ kleine Mengen Xylose erhalten.

Es schien die Vermeidung der vorherigen Darstellung des Holzgummis besonders darum vortheilhaft, weil zur Holzgummibereitung so grosse Mengen von Alkohol verwendet werden müssen, dass die Einrichtung der meisten Laboratorien die Darstellung grösserer Mengen kaum gestattet. In einem Fabriklaboratorium haben freilich E. Fischer und Stahel⁹⁾ $1\frac{1}{4}$ kg Xylose aus Holz und Holzgummi hergestellt.

Zur Gewinnung von Xylose haben wir wie Bertrand Stroh, und zwar Weizenstroh benutzt, welches nach den Untersuchungen von Günther, de Chalmot und Tollens¹⁰⁾ und nach ganz neuen Bestimmungen von Flint¹¹⁾ und Tollens bei der Destillation mit Salzsäure soviel Furfurol giebt, wie einem Gehalt von 25—27% Pentosen entspricht.

5 kg Weizenstrohhäcksel wurden je 24 Stunden mit 2 procentigem Ammoniak und darauf mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur digerirt und jedesmal gepresst, um Eiweissstoffe, Salze etc. zu entfernen.

Der Rückstand wurde in einem kupfernen Kessel 6 Stunden lang unter häufigem Umrühren und Ersatz des verdampften Wassers mit 55 l 2 procentiger Schwefelsäure kochend hydrolysirt, und die dann abgepresste Flüssigkeit mit käuflichem (der Vorsicht halber vorher mit Wasser ausgekochtem) kohlensaurem Kalk neutralisirt.

Die vom Gyps getrennte Flüssigkeit wurde in dem weiter unten beschriebenen Röhren-Vacuum-Apparat¹²⁾ auf circa $\frac{1}{4}$

⁶⁾ loc. cit. 327.

⁷⁾ Vers.-Stationen **39**, 439.

⁸⁾ s. Abh **XXV**.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 528.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3575.

¹¹⁾ Die Arbeit wird bald veröffentlicht werden.

¹²⁾ s. Abhandl. **XXV**.

ihres Volums und darauf in Schalen auf dem Wasserbade zum Syrup concentrirt. Dieses letztere Abdampfen wurde durch einen mittelst einer Turbine bewegten Rührapparat beschleunigt, und es wurde hierbei, um das Auftreten etwaiger Säure unschädlich zu machen, etwas kohlensaures Calcium hinzugebracht.

Aus den Syrupen haben wir auf die gewöhnliche Weise durch Behandeln mit Alkohol, wobei Gyps und Gummi abgeschieden wurden, Krystallisiren, Verdampfen der Mutterlaugen, neues Behandeln mit Alkohol etc., und mehrfaches Umkrystallisiren der rohen Xylose schliesslich gegen 250 g, also fast 50% des lufttrockenen Strohes, an reiner weisser Xylose erhalten.

In den letzten nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen suchten wir nach *Mannose*, wir erhielten jedoch beim Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin weder in der Kälte noch in gelinder Wärme das schwer lösliche Hydrazon.

Die so erhaltene Xylose prüften wir in Lösungen verschiedener Concentration auf ihr optisches Verhalten, speciell ihre *specifische Drehung*, da möglich war, dass sie ähnlich dem Rohr- und Traubenzucker, der Galactose etc. bei stärkerer Concentration anders als in 10 procentiger Lösung drehen würde.

Die Untersuchung wurde ähnlich wie die früher von Tollens¹³⁾ ausgeführten angestellt, indem Zucker und Wasser zusammengewogen wurden, dann das specifische Gewicht im Sprengel-Landolt'schen oder Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer bestimmt und schliesslich die Drehung im grossen Landolt-Laurent'schen Polarisationsapparat in Mantelröhren bei 20° beobachtet wurde. Stets wurden in beiden entgegengesetzten Quadranten je 5 Ablesungen bei gefülltem und bei leerem Rohr ausgeführt.

Wir untersuchten die Lösungen nach 20—24 stündigem Stehen, nur die 61 procentige Lösung nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen im Wasserbade, weil diese sehr concentrirte Lösung sonst Krystalle abgesetzt hätte.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1531; **10**, 1403.

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8
Gelöste Xylose in g	Gewicht der Lösung in g	Gehalt der Lösung an Xylose	spec. Gew. der Lösung auf 4° C. bezogen d_{20}^4	sp. Gew. der Lösung auf Wasser v. 20° C bezogen d	Länge des d. Rohres in dm	Abgelesener Ablenkungs- winkel (Grade)	Sp. Drehung (Grade)
p	g	pC			l	α	α_D
1,3149	52,5350	2,511	1,00738	1,00913	5	[2,375]	[18,775]
1,3990	51,3290	3,115	1,00977	1,01152	5	2,898	18,425
2,1687	40,3375	5,376	1,01814	1,01993	4	4,061	18,547
4,1758	43,0194	9,706	1,03481	1,03664	4	7,543	18,773
9,4854	43,6222	21,744	1,08299	1,08498	4	18,452	19,610
16,0312	46,8081	34,355	1,13750	1,13965	4	32,037	20,495
10,0123	21,5802	46,395	1,19266	1,19495	2	23,715	21,429
18,0756	32,1462	56,229	1,24205	1,24449	2	31,680	22,681
16,3562	26,4350	61,747	1,27258	1,27512	2	37,244	23,702

Die Zahlen der angewandten Xylose und der spec. Drehungen finden sich in dem Liniennetz, Fig. 1 Taf. 1, eingezeichnet, und man sieht sowohl aus den Zahlen der Tabelle als aus dem Verlauf der Curve, dass die specifischen Drehungen sich in regelmässiger Weise von $18,425^{\circ}$ auf $23,702^{\circ}$ erheben, dass somit wie bei der Dextrose eine nicht unbedeutliche Zunahme der spec. Drehung von der 9procentigen bis zu der 61,7procentigen Lösung stattfindet¹⁴⁾. Für Lösungen bis 33,5 pC. scheint die Steigerung einer geraden Linie zu entsprechen, bei stärkeren Concentrationen entspricht sie einer aufwärts gebogenen Linie.

Durch Combinirung der Zahlen der 9,706procentigen und der 34,355procentigen Lösungen einerseits und derjenigen der 34,355procentigen, der 56,229procentigen und der 61,737procentigen Lösungen andererseits haben wir die folgenden Formeln berechnet, welche erlauben, für Lösungen jeder Concentration die betreffende spec. Drehung zu ermitteln. Für Lösungen bis 34,3 pC. an Xylose gilt

$$\text{I.} \quad [\alpha]_{\text{D}} = 18,095 + 0,06986 \text{ P,}$$

für Lösungen mit mehr als 33,3 pC. dagegen die Formel

$$\text{II.} \quad [\alpha]_{\text{D}} = 23,089 - 0,1827 \text{ P} + 0,00312 \text{ P}^2.$$

¹⁴⁾ Für die 2,5 procentige Lösung haben wir $[\alpha]_{\text{D}} = 18,775^{\circ}$ gefunden, dies kann auf Wiederansteigen in verdünnter Lösung deuten, doch ist ebenso wahrscheinlich, dass die Abweichung durch eine Unregelmässigkeit in der Ablesung bewirkt worden ist. In der That werden $0,4^{\circ}$ Differenz in der spec. Drehung bei einer so dünnen Lösung durch einen Ablesungsfehler von $0,05^{\circ}$ bewirkt.

Setzt man in diese Formeln die betr. Procentzahlen (P) ein, so erhält man:

Procent- gehalt der Lösungen	$[\alpha]_D$	
	Gefunden	Berechnet
[2,511]	[18,775]	—
3,115	18,425	18,313
5,376	18,547	18,471
9,106	18,773	18,773
21,744	19,610	19,614
34,355	20,495	20,495
46,395	21,429	21,328
56,229	22,681	22,650
61,737	23,702	23,702

Nach der Formel I.

Nach beiden Formeln.

Nach der Formel II.

Für 10procentige Lösung berechnet man nach Formel I $[\alpha]_D = 18,794^0$, für die trocken gedachte Xylose (hypothetische 100procentige Lösung) erhält man mittelst der Formel II $[\alpha]_D = 36,02^0$, also eine gegen die Drehung der 10procentigen Lösung sehr erhebliche Steigerung der spec. Drehung, doch ist diese Zahl wegen der starken Extrapolation natürlich nur recht wenig genau.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch einige Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Drehungen angestellt, indem wir durch das Mantelrohr der Lösung nicht nur Wasser von 20^0 C., sondern auch solches von 15^0 , 25^0 , 30^0 laufen liessen.

5,3926 g Xylose, in Wasser zu 53,4827 g gelöst, zeigten $d_4^{20} = 1,0362$ und gaben folgende Zahlen im 500 mm Rohr des Landolt-Laurent'schen Apparates.

t	α	$[\alpha]_D$
15^0	+ 9,872°	+ 18,898°
20^0	+ 9,878°	+ 18,909°
25^0	+ 10,055°	+ 19,248°
30^0	+ 10,254°	+ 19,628°

Es zeigt sich also, dass zwischen 15° und 20° (also auch bei Veränderungen der gewöhnlichen Durchschnittszimmertemperatur) keine wesentliche Beeinflussung der sp. Drehung der Xylose stattfindet, dass aber über 20° hinaus eine für genaue Untersuchungen ins Gewicht fallende Veränderung eintritt.

XXII. Ueber einen einfachen Apparat zum Verdampfen im Vacuum;

von *Denselben*.

(Hierzu Fig. 2 Tafel I.)

Die Zuckerarten sind, wie gar manche anderen organischen Substanzen, in der u. a. beim Verdampfen der Lösungen längere Zeit einwirkenden Wärme leicht zersetzlich, und der Zweck der im kleinen wie im grössten Maassstabe angewandten Vacuumverdampfapparate ist *Erniedrigung der Siedepunkte* und *Beschleunigung der Abdampfung*, so dass weniger Zersetzung eintritt, als beim Erhitzen unter dem Atmosphärendruck.

Im Laboratorium wendet man meist zum Abdampfen im Vacuum Retorten mit Vorlage an, aus welcher letzterer man die durch Erhitzen der Retorte im Wasserbade entwickelten Dämpfe mittelst der Strahlpumpe fortschafft, oder aber man wendet kleine Vacuumapparate, welche aus verschiedenen, zum Theil gläsernen Theilen bestehen, an.

Bei allen diesen Einrichtungen ist der Uebelstand vorhanden, dass die abdampfende Flüssigkeit während der Concentrirung im Apparate bleibt und somit längere Zeit der Wärme ausgesetzt ist.

Hier schien nun die Anwendung eines im Grossen bei Vacuumverdampfapparaten benutzten Principes Nutzen zu bringen, nämlich die Construction eines Apparates, bei welchem *successive*