

spricht, welcher als »intramolekulare Athmung« bezeichnet wird und bei dem nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch der Sauerstoff aus der organischen Substanz der Pflanze selbst stammt. Es entspricht den bisherigen Erfahrungen, dass bei solcher intramolekularen Athmung auch der Ablauf der Umsetzungen ein veränderter ist gegenüber der gewöhnlichen Athmung.

Jedenfalls wird man aber zu der Annahme gedrängt, dass in diesen, aus den Kolben von *Arum maculatum* gewonnenen Säften eine »Oxydase« vorhanden ist, welche Traubenzucker zu oxydiren vermag, wenngleich sich der Begriff der Oxydase hier nicht völlig mit der Definition deckt, die Duclaux gegeben hat.

Die Versuche, aus den Säften durch Eindampfen im Vacuum ein haltbares Trockenpräparat zu erzielen, sind in Bezug auf die zuckerzerstörende Wirkung bisher gescheitert. Dagegen zeigte ein pulverförmiger Niederschlag, welcher durch Ausfällung eines »Keulensaftes« mit dem 5-fachen Volum Alkohol absol. gewonnen war, nach drei Monaten noch eine allerdings stark geminderte Wirksamkeit auf zugesetzten Traubenzucker, wenn er in Wasser gelöst wurde. Die Traubenzuckermenge sank in drei Tagen von 98.9 mg auf 84.8 mg in 20 ccm einer 2.8-procentigen Lösung, der Gehalt an coagulirbarem Eiweiss gleichzeitig von 0.178 g auf 0.079 g sank.

Zu bemerken wäre noch, dass die digerirten und vorher nicht erhitzten Saftproben in ausgeprägtestem Maasse den »aashaften« Geruch zeigen, der den Araceen anhaftet.

Wie schon oben angedeutet wurde, sind die Untersuchungen noch vielfach lückenhaft geblieben, weil Material und Zeit häufig nicht ausreichend vorhanden waren. Ich behalte mir vor, über weitere Versuche, die mit Arumkolben und Theilen anderer Pflanzen, sowie Keimlingen, sobald es angängig ist, angestellt werden sollen, zu berichten.

München, November. Hygienisches Institut.

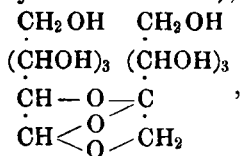
598. Edmund O. von Lippmann: Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 14. December.)

Auf wenigen Gebieten hat die fortschreitende Entwicklung der physikalischen Chemie zu so mannichfachen Untersuchungen Anlass gegeben, wie auf dem der Inversion des Rohrzuckers, sodass die Gesamtheit der Arbeiten über die Veränderung der Saccharose durch verschiedene Agentien, besonders aber durch Säuren (sei es durch diese allein oder in Gegenwart von Salzen), bereits eine kleine Lite-

ratur für sich bildet. Ueberblickt man aber die grosse Menge der Versuchsergebnisse und ihrer Deutungen, so ist man weit davon entfernt, ein einheitliches Bild zu empfangen, ja man gewinnt im Gegentheil den Eindruck, dass oft die experimentellen Resultate schwer mit einander zu vereinbaren sind, die »Erklärungen« aber auf blosser Umschreibungen des Thatbestandes hinauslaufen und in nicht wenigen Fällen nöthigen, secundäre Voraussetzungen und Hülfs-hypothesen einzuführen, mit denen sich bestimmte Vorstellungen nur schwierig verbinden lassen.

Zu den Hypothesen dieser Art gehörte schon die von Arrhenius¹⁾ aufgestellte, der gemäss die Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur dadurch erklärt werden sollte, dass bei steigender Wärme ein Theil des Zuckers durch eine unter Wärmeverbrauch erfolgende Umlagerung der Atome oder durch Aufnahme von Wasser in »activen Zucker« (M_a) übergehe, dessen absolute Menge jedoch stets verschwindend klein sei gegenüber jener des unverändert bleibenden Zuckers (M_i), sodass man bei allen Temperaturen M_i als constant ansehen und bei gegebener Temperatur M_a und M_i als annähernd proportional betrachten könne. Diese Theorie giebt nämlich weder Aufschluss darüber, welchen besonderen Ursachen (da doch die völlige Inversion des Zuckers Wärme entwickelt) der Wärmeverbrauch bei der Umlagerung zuzuschreiben sei, noch darüber, wie man sich die Natur des »activen Zuckers« vorzustellen habe. Man könnte dabei allenfalls an das, freilich auch nur hypothetische, Zwischenproduct denken, das nach Müntz und Aubin²⁾ beim Erhitzen von 1 Mol. Rohrzucker mit 1 Mol. Wasser auf 150—160° entstehen soll; die beiden Carbonyle der Aldehyd- bzw. Keton-Gruppe der Glucose und Fructose, $\dot{C}:O \quad O:\dot{C}$, sollen hierbei, etwa nach dem Schema $\dot{C}-O-O-\dot{C}$, die Bindung vermitteln, sodass das Molekül $(C_6H_{12}O_6)_2$ noch zusammenhält, aber infolge seiner grossen Labilität leicht völlig in die zwei Moleküle der Hexosen zerfällt; dieser glatte Zerfall, der ohne weitere Aufnahme von Wasser erfolgen müsste, stünde allerdings so ziemlich ohne Beispiel da. Auch die Formel des Rohrzuckers von Rayman und Sulc³⁾,

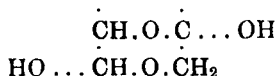


¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. 4 S. 227; s. meine »Chemie der Zuckerarten« S. 730.

²⁾ Ebenda S. 686.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. 21 S. 482.

die durch Lösung der »Querbindung« die Möglichkeit einer theilweisen Hydrolyse ohne vollständigen Zerfall andeutet, bietet ähnliche Schwierigkeiten, denn der glatte Zerfall der primär entstandenen labilen Verbindung, etwa die Gruppe



enthaltend, in zwei Moleküle $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ist gleichfalls recht unwahrscheinlich.

Die Voraussetzung von Arrhenius, dass die Säuren bei der Inversion in doppelter Weise auf den Zucker einwirken, indem ausser der directen, der Anzahl freier Wasserstoff-Ionen proportionalen Zersetzung desselben, noch eine Veränderung der Menge der Moleküle »activen Zuckers« unter dem Einflusse der Ionen zu Stande komme, ist wiederum schwer fasslich, weil eben die Natur des »activen Zuckers« dahingestellt bleibt; auch eine spätere Angabe des nämlichen Forschers¹⁾, dass der »active Zucker« »Zucker $\pm m \text{H}_2\text{O}$ sei, wobei m eine kleine Zahl oder auch Null bedeutet, bringt keine grössere Klarheit, da für $m=0$ der Zucker offenbar unverändert bleibt, während man mit »Zucker $-m \text{H}_2\text{O}$ « nicht leicht eine bestimmte Vorstellung zu verknüpfen vermag.

Rothmund²⁾ hat die von Röntgen beobachtete Erscheinung, dass die Inversions-Geschwindigkeit mit steigendem Drucke abnimmt, dahin zu erklären gesucht, dass der Druck den Gleichgewichtszustand zwischen »activen« und »inactiven« Zuckermolekülen beeinflusse, indem bei steigendem Drucke die Menge »activer« Moleküle falle, wonach das specifische Volumen der Lösung derselben grösser sein müsse als jenes der Lösung der »inactiven« Moleküle. Das Wesen der vermutheten Beeinflussung bleibt auch hier fraglich; giebt man aber die Voraussetzung zunächst zu, so weiss man doch nicht, wie man mit ihr die Thatsache vereinbaren soll, dass nach Stern³⁾ die Inversionsgeschwindigkeit für Phosphorsäure mit steigendem Drucke nicht ab-, sondern zunimmt, sowie dass auch die Einflüsse der Concentrationen von Säure und Zuckerlösung Verschiedenheiten aufweisen, betreffs deren zwar Bogolawjenski und Tammann⁴⁾, weitere Regeln aufstellen, die aber wieder nur innerhalb gewisser enger Grenzen zutreffen. Ferner hat Rothmund anscheinend übersehen, dass das Volumen der Zuckerlösungen bei der Inversion nicht zu-, sondern abnimmt; Graham, Dubrunhau und Chancel haben

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 322.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 168.

³⁾ Wiedemann's Annalen 59, 562.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 13.

die stattfindende Contraction schon vor Jahren numerisch festgestellt und sogar eine quantitative Zucker-Bestimmungs-Methode auf sie zu begründen versucht¹⁾.

Nach Sigmond²⁾ besteht der Coëfficient k der allgemeinen Formel $M a = k \cdot M i$ jedenfalls aus zwei Factoren, deren einer vom Lösungssystem, der andere von der Natur des Zuckers abhängt; durch diese, an sich nicht unwahrscheinliche Annahme wird die Deutung selbst des einfachsten Falles, alleiniger Säurewirkung, abermals erschwert. Noch weit grössere Complicationen treten aber ein, falls gleichzeitig Salze zugegen sind, da dann, wie Arrhenius ausführt, je nach der Grösse der Zusätze und je nach der Stärke der Säuren, die Menge des »activen« Zuckers eine sehr weitgehende Veränderung erleiden, ausserdem aber auch die Wirkung der Wasserstoff-Ionen durch die Gegenwart anderer freier Ionen eine bedeutende Förderung erfahren soll (für welche die Theorie selbst indess keinen eigentlichen Grund erkennen lässt). Auf die Dunkelheit mancher Punkte dieser Arrhenius'schen Lehren hat u. A. schon Buchböck³⁾ hingewiesen, und man kann nicht sagen, dass sie in der Folgezeit durch die zahlreichen einschlägigen Arbeiten, die an dieser Stelle nicht alle erörtert werden können, wesentlich aufgeheilt worden sei.

Eine jüngst in diesen Berichten⁴⁾, und zum Theil auch in der »Zeitschrift für physikalische Chemie«⁵⁾ veröffentlichte Abhandlung von H. Euler, welche die Theorie der chemischen Katalyse und speciell der Katalyse durch Neutralsalze zum Gegenstande hat, giebt in ähnlicher Hinsicht auch zu mancherlei Bedenken Anlass. Was hat man sich z. B. unter »Dissociation des Rohrzuckers« vorzustellen, was unter seinen »elektrolytisch in Dextrose-, bezw. Fructose-Ionen spaltbaren Molekeln«, und was unter seiner »Spaltung in Anion- und Kation«, da doch in reinem⁶⁾ Zustande weder Rohrzucker, noch die

¹⁾ S. die Zahlen in meiner »Chem. der Zuckerarten«, 735; s. ebd. 806.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 386. ³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 150.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 3202. ⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 348.

⁶⁾ Da immer noch Untersuchungen, die absolut reines Ausgangs-Material voraussetzen, mit Hilfe von Candiszucker angestellt werden, so sei hier abermals darauf hingewiesen, dass auch der anscheinend reinste wasserhelle Candis, infolge der nie fehlenden Einschlüsse von Mutterlauge, eine uncontrolierbar verunreinigte Substanz darstellt; namentlich ergiebt er oft überraschend grosse Mengen (bis 0.5 pCt.) Stickstoff, wie schon vor 30 Jahren Volhard erwähnte (in Liebig's Abhandlung »Ueber Gährung, Quelle der Muskelkraft und Ernährung«, München 1870; Sonderabdruck, S. 39). Legt man also Versuchen von sonst grösster Genauigkeit, z. B. denen über Gefrierpunkts-Erniedrigung von Loomis (Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 606), Candiszucker zu Grunde, so kann dies Fehler verursachen, die alle durch die Messungs-Methoden bedingten weitaus überragen und die Ursachen mancher sonst unerklärbarer Verschiedenheiten der Ergebnisse sein mögen.

genannten Hexosen Leiter sind, also Glykose und Fructose im Ionen-Zustande den gewöhnlichen Voraussetzungen nach nicht existiren können? Allerdings soll jene Spaltung eine secundäre sein, während als primäre Reaction (auf die auch die von Stenquist wiederum beobachtete Contraction bei der Inversion hindeute), eine intramolekulare Umlagerung angesehen wird, bei der, unter dem Einflusse der Säure und unter Volum-Zunahme, »eine zweite salzartige Modification des Rohrzuckers« entsteht, und der Zucker »erst die Constitution eines Neutralsalzes annimmt«. Dass aber diesen Hypothesen der Charakter einer Erklärung zukomme, darf man billiger Weise bezweifeln, sie scheinen vielmehr erst selbst einer solchen zu bedürfen. Der Leser weiss nämlich nicht, was er sich unter der fraglichen molekularen Umlagerung zu denken hat, und kann auch nicht ersehen, was der Autor unter ihr gedacht wissen will: nicht in dem Sinne, dass er ausser Stande wäre, die bestimmte Umlagerung, die da erfolgen soll, zu erkennen, sondern in dem, dass es ihm überhaupt unbegreiflich bleibt, wie sich der Rohrzucker in eine Verbindung von der Constitution eines Neutralsalzes umzulagern vermag, und wie diese Verbindung, sei sie constituirt wie immer, mit der Eigenschaft elektrischen Leitungsvermögens und elektrolytischer Spaltbarkeit in Hexosen-Ionen begabt sein kann?

Die auf einem ohnehin schon so schwierigen Gebiete arbeitenden Vorkämpfer würden sich zweifellos ein Verdienst um viele ihrer mitstrebenden Fachgenossen erwerben, wollten sie in Fällen, wie den hier beispielsweise erwähnten, ihre Gedanken fassbarer klarlegen und ihre Hypothesen eingehender präcisiren; ihre Aufmerksamkeit auf diesen Punkt zu lenken, ist der Zweck vorstehender Zeilen.

599. M. Siegfried: Ueber Antipepton und Amphopepton.

(Eingegangen am 15. December.)

Da auch durch meine letzte Mittheilung¹⁾ »Ueber Antipepton« Fr. Kutscher²⁾ seine Ansicht, dass Balke's Antipepton³⁾ im Wesentlichen ein Gemenge von Basen und Amidosäuren gewesen sei, nicht aufgegeben hat, muss ich auf die Arbeiten Kutscher's, welche ihn zu jener Ansicht gebracht haben, eingehen, um zu zeigen, dass sie nicht geeignet sind, die Resultate der Untersuchung Balke's in Frage zu stellen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2851.

²⁾ Diese Berichte 33, 3457.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 255.