

von 100 die Zahl für „stickstofffreie Extractstoffe“, welche wohl auch „Kohlehydrate“ genannt werden, erhalten, und andererseits Stärke, Rohrzucker (mit Dextrin u. s. w.), Glycosen direct bestimmt, und hierbei haben wir gefunden, dafs besonders die unreifen Maisproben neben Stärke, Rohrzucker und Glycosen noch andere nicht krystallisirte stickstofffreie Stoffe enthalten müssen, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren und auch mit Salzsäure nicht reducirend werden und sich somit der Bestimmung entziehen.

---

### XIII. Ueber die Mehr- oder Weniger-Drehung (Multi-Rotation oder sog. Birotation und Halbrota- tion) der Zuckerarten;

von Dr. *E. Parcus* und *B. Tollens*.

(Hierzu Tafel I.)

---

Als höchst eigenthümliche Erscheinung ist stets die sog. *Birotation* einiger Zuckerarten betrachtet, d. h. der Umstand, dafs Dextrose, Milchzucker und ähnliche Körper in Auflösung zwar nach längerer Zeit oder nach dem Aufkochen constante Einwirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtes zeigen, dafs sie aber, falls man sie *sehr bald nach der kalt vorgenommenen Auflösung* untersucht, eine *andere Drehungskraft* besitzen, welche erst allmählich in jene übergeht. *Dextrose* z. B., welche nach 24 Stunden die constante spezifische Drehung  $(\alpha)D + 53^\circ$  besitzt, zeigt sofort nach der Auflösung  $(\alpha)D =$  circa  $104^\circ$ , folglich nahezu den *doppelten Werth des nachher bleibenden*, und letzterer Umstand hat die betreffende Erscheinung mit dem Namen „*Birotation*“ belegen lassen, obgleich bei anderen Zuckerarten das Verhältnifs zwischen Anfangs- und Enddrehung ein ganz anderes ist, bei *Milchzucker* z. B. ist es nach *Dubrunfaut*, *Hesse*, und *Schmöger*

nicht wie 2 : 1, sondern wie 3 : 2 oder 8 : 5, und bei *Galactose* und *Arabinose* sind es wieder andere Zahlen. Noch viel größere Unterschiede der Anfangs- und Enddrehung als die bei den obigen Zuckerarten beobachteten haben Wheeler und Tollens\*) an der *Xylose* gefunden, nämlich am Anfange ( $\alpha$ )D = 85,6° gegen 15,6° am Ende, somit ein Verhältniß von  $4\frac{2}{3} : 1$ , und dies hatte die Genannten dahin geführt, statt des nicht mehr zweckentsprechenden Ausdruckes „*Birotaion*“ das Wort „*Multirotation*“ vorzuschlagen.

Bei der *Maltose* (s. u.) und einer Modification des *Milchzuckers* ist weiter die Drehung umgekehrt bei der Auflösung kleiner als 24 Stunden später, so dafs Schmöger\*\*) für diese letztere Art der variablen Rotation den Ausdruck *Halbrotation* empfohlen hat\*\*\*), obgleich auch hier, wenigstens nicht immer, das Verhältniß nicht 1 : 2 ist. Somit ziehen wir die allgemein gültigen Bezeichnungen „*Mehr-* resp. *Weniger-*Drehung“ vor.

Bei der trotz vieler Untersuchungen doch geringen Kenntniß der eigentlichen Ursachen der Mehr- oder Weniger-Drehung mußte eine Vergrößerung des thatsächlichen Beobachtungsmateriales auf diesem Gebiete erwünscht sein, und so haben wir eine vergleichende Untersuchung möglichst vieler Rotationserscheinungen der Zuckerarten unternommen.

Wir haben hierbei gesucht, mit größter Schnelligkeit zu arbeiten, um möglichst bald nach der Auflösung die Polarisationszahl ermitteln zu können.

---

\*) Diese Annalen **254**, 310.

\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1915, 2130; **14**, 2121; s. a. Erdmann in Schmöger's Mittheilung, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2130.

\*\*\*) Man könnte statt „*Multi-Rotation*“ als sehr passend die Ausdrücke „*Plus-Rotation*“ resp. „*Minus-Rotation*“ wählen, doch möchte dies vielleicht Irrthum veranlassen, da mit + Rechtsdrehung, mit ÷ Linksdrehung bezeichnet wird, und wir ziehen deshalb die obigen Benennungen vor.

Um möglichste Beschleunigung zu erreichen, haben wir stets ein (bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C calibrirtes) 20 cbcm Kölbchen angewandt, die betreffende feingepulverte Substanz eingewogen, möglichst schnell Wasser von Zimmertemperatur aufgebracht, geschüttelt, nach dem Lösen aufgefüllt, und nach dem Mischen in das 20 cm Rohr gebracht und polarisirt. Das 20 cm Rohr war mit einem Mantel umgeben, der von  $20^{\circ}$  warmem Wasser durchflossen wurde. (Bei diesen auf Stunden vertheilten Beobachtungen gelang es nicht, Temperaturschwankungen ganz zu vermeiden, und Differenzen von  $\pm 0,5^{\circ}$  werden zuweilen vorgekommen sein.)

Die Beobachtungen an *Lävulose* geschahen überdies in einem mittelst eines Gasofens möglichst genau auf  $20^{\circ}$  C geheizten Zimmer.

Zu den zahlreichen und schleunig auszuführenden Beobachtungen war der Schmidt und Hänsch'sche Quarzkeil-Halbschattenapparat mit eingeschaltetem Chromat am brauchbarsten, weil er erlaubt, mit großer Schnelligkeit zu arbeiten, und weil er der lichtstärkste Apparat ist, was beim Arbeiten mit nichtfiltrirten Lösungen, welche trotz größter Reinheit der Substanzen leicht *geringe* Trübungen aufweisen, von großem Werth ist. Es gelang uns in einzelnen Fällen, 4 Minuten nach dem Aufgießen des Wassers die erste Polarisations-Einstellung zu machen, in anderen Fällen dagegen dauerte es 6 bis 10 Minuten. Beim *Milchzucker*, welcher sich zu langsam löst, befolgten wir ein anderes Verfahren (s. u.).

Zuerst in rascher Folge, dann langsamer machten wir dann neue Einstellungen und erhielten so in Abständen von je 1 bis 5 oder 10 Minuten u. s. w. weitere Zahlen, bis die letzteren sich nicht mehr veränderten, bis also *constante Drehung* erreicht war.

Aus den beobachteten Zahlen wurde die spec. Drehung mittelst der Formel

$$(\alpha)D = \frac{\alpha \cdot 0,346 \cdot v}{c \cdot l}$$

berechnet, indem wir zur Umrechnung der Scalentheile auf Winkelgrade den Factor 0,346 benutzten\*); V war wie angegeben stets 20 ccm, c nahe 2 g, l war 2 dm.

Wir haben (mit Ausnahme des Milchzuckers) stets mit annähernd zehnpcentigen Lösungen gearbeitet.

Mit den erhaltenen Zahlen haben wir Curven (s. Tafel I) construirt, indem wir die Zeit von dem Aufgießen des Wassers bis zu den Beobachtungen als Abscissen und die betreffenden specifischen Drehungen als Ordinaten auftrugen, und stets zeigte sich eine zuerst rasch abfallende (resp. ansteigende) Curve, welche nach längerer Zeit in die gerade Linie überging.

Im allgemeinen zeigte sich sehr gute Uebereinstimmung der constant bleibenden Drehungen mit den früheren Beobachtungen, und auch die Gestalt der Curven ist im allgemeinen eine sehr regelmässige, so dafs Beobachtungsfehler jedenfalls nur geringen Einflufs haben, die allererste Ablesung mag jedoch in einigen Fällen weniger genau ausgefallen sein, weil erstens vielleicht die Lösung die Temperatur 20° noch nicht hatte genau annehmen können, und weil (möglicherweise durch Temperaturungleichheit veranlafst) das Gesichtsfeld zuweilen etwas trübe war.

Ferner können wir uns nicht verhehlen, dafs die Zeit vom *Aufgießen* der Flüssigkeit bis zur ersten Polarisation nicht die Zeit von der *Lösung* bis zur Polarisation ist, denn die Operation der Lösung bedarf einer gewissen Zeit, und diese ist je nach der Natur der Substanzen verschieden gewesen, und selbst die Annahme des Mittels zwischen Anfang und Ende des Lösungsvorganges würde keinen Vortheil gebracht haben, weil auch diese Zahl mit Ungewifsheit behaftet gewesen wäre. So haben wir uns mit den obigen Daten begnügt.

---

\*) Der Einfachheit halber sind wir bei diesem Durchschnitts-Factor geblieben, obgleich nach Landolt und Rathgen derselbe bei einigen Zuckerarten um ein geringes kleiner oder gröfser ist (Berl. Akad. Ber. 48, 959).

Zur Untersuchung haben wir *Dextrose*, *Lävulose Galactose*, *Arabinose*, *Xylose*, ferner *Milchzucker* und *Maltose* herangezogen.

a) *Dextrose* (Curven a und b auf Tafel I).

Das von uns angewandte Präparat war nach Soxhlet's Vorschrift aus Rohrzucker mit Sorgfalt bereitet und umkrytallisiert worden. Sie war vor der Anwendung bei 60 bis 70° getrocknet worden.

Angewandt 1,8194 g auf 20 cbem			Angewandt 1,1051 g auf 20 cbem		
Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D	Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D
5½ Minuten	55,3	105,16°	7 Minuten	33,3	104,26°
6½ " "	55,0	104,59°	8 " "	33,1	103,64°
8 " "	54,4	103,45°	9 " "	32,9	103,01°
9 " "	54,0	102,69°	10 " "	32,7	102,38°
10 " "	53,4	101,55°	12 " "	32,3	101,13°
11 " "	53,1	100,98°	13 " "	32,1	100,50°
12 " "	52,6	100,03°	14 " "	31,9	99,88°
13 " "	52,1	99,08°	15 " "	31,5	98,63°
14 " "	51,5	97,94°	25 " "	29,5	92,35°
15 " "	50,0	96,99°	27 " "	29,3	91,75°
20 " "	48,6	92,42°	30 " "	28,3	88,61°
25 " "	46,2	87,86°	1 Stunde	23,5	73,58°
30 " "	44,1	83,86°	7 " "	16,8	52,60°
45 " "	39,4	74,93°	keine weitere Aenderung.		
50 " "	38,0	72,26°			
1 Stunde	35,9	68,27°			
1¼ " "	33,3	63,33°			
1½ " "	31,4	59,71°			
6 Std. u. s. w.	27,6	52,49°			

*Dextrose* hat folglich die von Dubrunfaut\*) schon beschriebene „Birotaion“ gezeigt.

\*) Compt. rend. **23**, 38 (1846).

b) *Lävulose*.

Ueber *Lävulose* sind Versuche wie die unsrigen kaum angestellt worden, indem nur Jungfleisch und Grimbert\*) einige derartige Mittheilungen geben.

Von reiner krystallisirter *Lävulose* standen uns zwei Präparate zur Verfügung :

a) Schöne weiße Krystalle, welche Prof. Hoogewerff in Delft uns freundlichst geschickt hatte, und für welche wir diesem Herrn bestens danken.

b) Von uns selbst aus ganz reinem völlig weißen Inulin aus hiesigen Georginenknollen bereitete *Lävulose*. Das *Inulin* war nach Hönig und Schubert's\*\*) sowie Hönig und Jesser's\*\*\*) Angabe invertirt, und die *Lävulose* aus absolutem Alkohol krystallisirt worden. Nach dem Wiederlösen in absolutem Alkohol mit Thierkohle schied sich die *Lävulose* innerhalb einiger Wochen in sehr schönen, absolut weißen, durchsichtigen Krystallen ab, die Krystalle waren jedoch sehr hart und festhaftend, so daß beim Ablösen mittelst eines scharfen Glasstabes kleine Theilchen des letzteren abbrachen, und die Glassplitter aus den betreffenden Lösungen nachher zurückgewogen werden mußten.

Die Krystalle sind kaum hygroskopisch, denn, wenn sie auch an *sehr feuchter* Luft in einigen Tagen theilweise zerfließen, so krystallisiren sie an der Luft eines geheizten Zimmers völlig und hart wieder aus, so daß keine Spur Mutterlauge oder amorphe Substanz bleibt. Die von den Polarisationen gebliebenen Lösungen krystallisirten beim Verdunsten an der Luft des Zimmers von selbst langsam völlig wieder aus.

Die ganz reinen Präparate wurden zerrieben wochenlang

---

\*) Compt. rend. **107**, 390.

\*\*) Wien. Akad. Ber. **96**, 2. Abth., S. 677.

\*\*\*) Dasselbst **107**, 2. Abth., S. 547.

über Schwefelsäure bewahrt, dann wurden in einem Wäggläschen circa 2 g abgewogen, schnell Wasser darauf gebracht, nach der Lösung von den Glassplitterchen ab und in das 20 cbcm Kölbchen gespült und nach dem Auffüllen und Mischen in das 20° warme Polarisationsrohr gegossen.

Es wurden eine Versuchsserie mit Lävulose a und zwei Serien mit Lävulose b angestellt.

Da die Links-Scala des Quarzkeil-Polarisationsapparates nicht ausreichte, so wurde zugleich eine 99,3 Scalentheile rechts drehende Quarzplatte (Normalplatte) eingelegt und die Verminderung der Rechtsgrade notirt.

Das Thermometer war von Herrn Dr. Hugo Meyer mit einem Normalthermometer des hiesigen physikalischen Instituts gütigst verglichen worden.

*Lävulose a.*

Angewandt 1,9974 g auf 20 cbcm		
Zeit	Scalentheile	( $\alpha$ ) <sup>D</sup>
6 Minuten	60,05	— 104,02°
7 "	59,05	102,29°
7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> "	58,05	100,56°
8 "	57,05	98,84°
9 "	56,55	97,96°
10 "	56,25	97,44°
15 "	54,15	93,80°
20 "	53,55	92,76°
25 "	53,35	92,42°
35 "	53,15	92,09°
44 "	53,25	
69 "	53,15	
4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> Stunden	53,25	
48 "	52,99	

## Lävulose b.

I.			II.		
Angewandt 2,0233 g (nach Abzug von 0,0092 g Glassplitter)			Angewandt 1,9671 g (nach Abzug von 0,0080 g Glassplitter)		
Zeit	Scalentheile	( $\alpha$ )D	Zeit	Scalentheile	( $\alpha$ )D
8 Minuten	55,9	- 95,59°	9 Minuten	52,2	- 91,82°
10 "	55,1	94,23°	12 "	52,5	92,35°
11 "	54,9	93,88°	14 "	52,1	91,64°
12 "	54,6	93,37°	15 "	52,1	91,64°
14 "	54,3	92,86°	16 "	52,3	92,00°
17 "	54,1	92,52°	18 "	52,6	92,52°
33 "	53,8	91,97°	20 "	52,4	92,08°
43 "	53,9		24 "	52,4	
52 "	53,8		41 "	52,4	
6 Stunden	53,8		55 "	52,3	
24 "	53,6		1 Stunde	52,2	
			1 1/2 "	52,4	
		3 1/2 "	52,4		
		24 "	52,3		

Es zeigt sich nach diesen Beobachtungen an der Lävulose besonders in der Serie a und ferner in der Serie b I eine entschieden höhere Rotation gleich nach der Auflösung, diese geht jedoch sehr schnell zurück und ist nach  $1/2$  Stunde verschwunden. Es stimmt dies mit Jungfleisch und Grimbert's Mittheilungen, nach welchen die Lävulose bei 7 bis 8° eine ziemlich bemerkbare höhere Anfangsrotation zeigt, welche nach  $1 1/2$  Stunde verschwunden war, umsomehr da J. und Gr. bemerken, dafs bei höherer Temperatur das Zurückgehen sehr viel schneller stattfindet. Weiter wurde die constante spezifische Drehung der beiden von uns angewandten Präparate mittelst des grofsen Landolt-Laurent'schen Polarisationsapparates mit möglichster Genauigkeit bestimmt.

I. 2,7174 g der Lävulose a wurden zu 27,0508 g Lösung

vom spec. Gewicht  $d_4^{20} = 1,03863$  oder  $d_4^{20} = 1,04048$  g gebracht und im 200 mm Rohr polarisirt.

Die Ablenkung war :		$(\alpha)D$
nach 4 Stunden bei	19,78°	— 92,31°
„ 1 Tag	„ 19,42°	— 92,74°
„ 2 Tagen	„ 19,40°	— 93,03°.

II. 2,6624 g der *Lävulose* b wurden zu 27,5173 g Lösung vom spec. Gewicht  $d_4^{20} = 1,0370$  oder  $d_4^{20} = 1,0388$  gebracht und im 200 mm Rohr bei 20° nach 3 bis 4 Stunden polarisirt.

Die Ablenkung war 18,535°, woraus bei Berechnung auf luftleeren Raum und Wasser von 4°  $(\alpha)D = 92,368°$  und bei unterlassener Berechnung auf Luftleere und Wasser von 4°  $(\alpha)D = 92,206°$  folgt.

2 Tage später betrug die Drehung bei annähernd 20° 18,359°, woraus  $(\alpha)D = 91,492°$  und 91,332°.

Aus den obigen Zahlen ergibt sich die spezifische Drehung der Lävulose in nahe zehnpromcentiger Lösung zu 92,0° bis 92,5° links, und wir nehmen — 92,25° als Mittel an, enthalten uns jedoch eines genaueren Urtheils, indem wir uns der Schwierigkeiten und Fehlerquellen bewusst sind, welche bei der gegen kleine Temperaturschwankungen so sehr empfindlichen Lävulose sich sehr genauen Drehungsbestimmungen entgegenstellen.

Jedenfalls ist die von uns gefundene spezifische Drehung der Lävulose noch etwas höher als die früher gefundene, denn Jungfleisch und Grimbert geben als  $(\alpha)D$  für zehnpromcentige Lösung bei 20° C — 90,18°, und Hönig und Jesser — 90,716°.

c) *Galactose* (Curven c 1 und 2 auf Tafel I.)

Es diene ein im hiesigen Laboratorium hergestelltes Präparat, dessen Drehung mit den Angaben von Meissl\*) so-

\*) Journ. f. pr. Chem. [2] 22, 97.

wie Rindell\*) übereinstimmte. Die *Galactose* wurde *sehr fein* zerrieben und löste sich dann schnell, doch erschien die Lösung anfänglich etwas trübe, so dafs die ersten Ablesungen nicht sehr genau sein mögen.

I. Angewandte Substanz 2,2162 g zu 20 cbcm			II. Angewandte Substanz 2,0409 g zu 20 cbcm		
Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D	Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D
7 Minuten	75,1	117,23 <sup>0</sup>	7 Minuten	69,3	117,48 <sup>0</sup>
8 "	74,4	116,14 <sup>0</sup>	8 "	68,7	116,47 <sup>0</sup>
9 "	73,7	115,05 <sup>0</sup>	9 "	68,2	115,62 <sup>0</sup>
10 "	73,2	114,27 <sup>0</sup>	10 "	67,5	114,43 <sup>0</sup>
13 "	72,1	112,55 <sup>0</sup>	11 "	67,0	113,59 <sup>0</sup>
15 "	71,1	110,99 <sup>0</sup>	12 "	66,6	112,91 <sup>0</sup>
20 "	69,0	107,71 <sup>0</sup>	13 "	66,1	112,06 <sup>0</sup>
25 "	67,4	105,21 <sup>0</sup>	14 "	65,6	111,21 <sup>0</sup>
30 "	65,9	102,87 <sup>0</sup>	15 "	65,1	110,36 <sup>0</sup>
40 "	63,3	98,81 <sup>0</sup>	20 "	63,3	107,31 <sup>0</sup>
50 "	61,4	95,88 <sup>0</sup>	25 "	61,8	104,77 <sup>0</sup>
1 Stunde	59,8	93,35 <sup>0</sup>	30 "	60,4	102,40 <sup>0</sup>
1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> "	57,4	89,60 <sup>0</sup>	40 "	58,0	98,33 <sup>0</sup>
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> "	56,2	87,43 <sup>0</sup>	50 "	55,6	94,26 <sup>0</sup>
2 "	53,8	83,99 <sup>0</sup>	1 Stunde	54,1	91,72 <sup>0</sup>
3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> "	52,1	81,33 <sup>0</sup>	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> "	52,1	88,33 <sup>0</sup>
4 "	51,9	81,02 <sup>0</sup>	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> "	50,8	86,12 <sup>0</sup>
5 "	51,6	80,55 <sup>0</sup>	2 "	49,3	83,58 <sup>0</sup>
6 "	51,5	80,39 <sup>0</sup>	3 "	48,0	81,37 <sup>0</sup>
7 "	51,5		7 "	47,35	80,27 <sup>0</sup>
24 "	51,5		24 "	47,35	

Hiernach war bei 20<sup>0</sup> C. die Anfangsdrehung der *Galactose* nach 7 Minuten 117<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup> oder erheblich geringer als in den

\*) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 4, 170.

betr. Versuchen von Meissl\*) (130° bei 17 $\frac{1}{2}$ ° C) und von Koch\*\*) (132,5, 133,8°, 137,4°), aber immerhin fast um die Hälfte gröfser als die constant bleibende Drehung. (s. a. Pasteur\*\*\*).

d) *Milchzucker* (Curven d 1 und 2 auf Tafel I).

Ueber die Rotation des *Milchzuckers* haben Dubrunfaut†), Hesse††) und Schmöger†††) gearbeitet. Dubrunfaut und Schmöger fanden das Verhältnifs der anfänglichen Mehrdrehung zu der bleibenden Drehung annähernd wie 8 : 5, Hesse wie 3 : 2.

Wir benutzten mehrfach umkrystallisirten, ganz reinen *Milchzucker*. Wegen des langsamen Lösens des *Milchzuckers* verfahren wir wie Schmöger (und Meissl bei Galactose), indem wir Wasser einige Zeit (resp. 20 Minuten und 5 Minuten) mit feingepulvertem *Milchzucker* schüttelten, schnell filtrirten, die Lösung polarisirten und letzteres wiederholten, bis Constanz eingetreten war. Dann berechneten wir nach Schmöger's genauen Tabellen die Concentration.

I. Concentration der Lösung 4,841 g auf 100 ccm			II. Concentration der Lösung 7,0642 g auf 100 ccm		
Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ ) <sup>D</sup>	Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ ) <sup>D</sup>
8 Minuten	23,2	82,91°	25 Minuten	32,2	78,86°
10 "	23,1	82,56°	30 "	31,5	77,14°
15 "	22,7	81,12°	40 "	30,6	74,94°
20 "	22,3	79,69°	1 $\frac{1}{4}$ Stunden	28,0	68,57°
30 "	21,4	76,48°	2 "	25,3	61,70°

\*) Journ. f. pr. Chem. [2] **22**, 97.

\*\*) Pharmac. Zeitung f. Rußland 1886.

\*\*\*) Journ. f. pr. Chem. **68**, 428.

†) Compt. rend. **42**, 228, 1856.

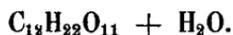
††) Diese Annalen **176**, 98.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1922, 2130; **14**, 2121.

I. Concentration der Lösung 4,841 g auf 100 cchem			II. Concentration der Lösung 7,0642 g auf 100 cchem		
Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D	Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D
45 Minuten	20,5	73,26 <sup>0</sup>	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Stunden	22,8	55,84 <sup>0</sup>
1 Stunde	19,6	70,04 <sup>0</sup>	5 "	22,15	54,25 <sup>0</sup>
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> "	18,4	65,76 <sup>0</sup>	7 "	21,6	52,90 <sup>0</sup>
2 "	17,4	62,17 <sup>0</sup>	24 "	21,45	52,53 <sup>0</sup>
2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> "	16,5	58,97 <sup>0</sup>			
3 "	16,1	57,54 <sup>0</sup>			
4 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> "	15,2	54,32 <sup>0</sup>			
5 "	15,0	53,60 <sup>0</sup>			
6 "	14,95	53,43 <sup>0</sup>			
7 "	14,9	53,25 <sup>0</sup>			
24 "	14,7	52,53 <sup>0</sup>			

Aus den Zahlen der Serie I folgt ein Verhältniß der Anfangsdrehung zur Enddrehung wie 3 : 2, aus der Serie II dagegen ein solches von 3,16 : 2 oder 7,89 : 5, und es ist dies natürlich, denn es ist die erste Beobachtung der Serie I erst 25 Minuten nach dem Aufgießen des Wassers angestellt, Serie II beginnt dagegen mit 8 Minuten.

e) *Maltose* (Curven e 1, 2, 3 auf Tafel I),



Besonderes Interesse hat die *Maltose*, weil diese Zuckerart nach Meissl\*) am Anfang nicht stärker dreht, sondern schwächer als später, und somit nicht Mehrdrehung sondern Wenigerdrehung zeigt\*\*).

Wir benutzten zwei Präparate. Das erste (a) ist ein im hiesigen Laboratorium hergestelltes, mehrfach umkrystallisiertes,

\*) Journ. f. pr. Chem. [2] 21, 284; 25, 114.

\*\*\*) Vor Kurzem fand der Eine von uns im Verein mit Herrn E. Bexelius, daß auch Isodulcit bedeutende Wenigerdrehung zeigt.

völlig weißes, unter dem Mikroskop dreieckige Täfelchen zeigendes Product, das zweite (b) ist uns von Herrn Prof. Lintner geschickt worden und von ähnlichem Aeußern. Wir sprechen Herrn Lintner unsern besten Dank für Ueber-  
sendung des schönen Präparates aus.

Die über Schwefelsäure getrocknete *Maltose* a zeigte den richtigen Wassergehalt, als sie in einem Strome getrockneter reiner Luft langsam auf 100° erhitzt wurde, denn 0,9887 g verloren hierbei 0,0501 g oder 5,07 pC. (berechnet 5,00 pC. H<sub>2</sub>O)\*).

*Präparat a (Curve e 1).*

Angewandt 2,008 g Hydrat = 1,9074 g Anhydrid  
auf 20 chem Lösung

Zeit	Scalentheile	( $\alpha$ ) <sup>D</sup> für Anhydrid
8 Minuten	65,8	119,36°
10 "	66,3	120,27°
15 "	66,7	121,01°
20 "	67,1	121,72°
30 "	68,0	123,35°
45 "	69,0	125,17°
1 Stunde	70,6	128,07°
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> "	72,2	130,97°
2 "	73,3	132,97°
2 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> "	73,9	134,05°
3 "	74,4	134,96°
5 "	75,26	136,52°
7 "	75,37	136,72°
9 "	75,50	136,96°
24 "	75,50	

\*) Das getrocknete Präparat hatte unter einer Glocke neben einem Gefäße mit Wasser nach 24 Stunden 0,0678 g, nach 3 Tagen 0,115 g Wasser aufgenommen, ohne zu zerfließen.

## (Curve e 2.) Präparat b. (Curve e 3.)

I. Angewandt 1,9358 g Hydrat = 1,83906 g Anhydrid auf 20 cbcm Lösung			II. Angewandt 2,0640 g Hydrat = 1,96085 g Anhydrid auf 20 cbcm Lösung		
Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D für Anhydrid	Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D für Anhydrid
12 Minuten	64,3	120,97°	6 Minuten	67,3	118,75°
14 "	64,8	121,16°	8 "	67,7	119,46°
16 "	65,0	122,29°	10 "	68,2	120,34°
20 "	65,5	123,23°	12 "	68,4	120,69°
25 "	66,2	124,55°	15 "	68,7	121,22°
30 "	66,8	125,68°	20 "	69,3	122,28°
40 "	67,8	127,56°	30 "	70,3	124,04°
50 "	68,8	129,44°	50 "	72,0	127,04°
1 Stunde	69,4	130,57°	1 Stunde	73,0	128,81°
1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> "	70,5	132,63°	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> "	74,5	131,45°
1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> "	71,6	134,71°	2 "	75,5	133,22°
2 "	71,9	135,27°	3 "	76,6	135,16°
2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> "	72,1	135,65°	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> "	77,3	136,40°
3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> "	72,5	136,40°	6 "	77,5	136,75°
5 "	72,75	136,87°	8 "	77,5	
6 "	72,75		24 "	77,5	
24 "	72,75				

Nach diesen Versuchen ist die bleibende spezifische Drehung des *Maltose-Anhydrides* fast 137°, nämlich 136,75 bis 136,96° und die Anfangsdrehung resp. 119,36 und 120,97°. Die constante Drehung des *Maltose-Hydrates* ist 130°, die Anfangsdrehung 113,39 und 114,92° gewesen.

Meissl fand für die constante Drehung einer 10 procentigen Maltose-Anhydrid-Lösung bei 20° 138,5° und für die Anfangsdrehung 122 bis 125°.

f) *Arabinose*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (Curven f 1 und 2 auf Tafel I).

Es diente ein im hiesigen Laboratorium aus Kirschgummi hergestelltes reines Präparat.

I. Angewandt 2,0402 g zu 20 cbcm Lösung			II. Angewandt 1,9459 g zu 20 cbcm Lösung		
Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D	Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D
9 Minuten	87	147,54°	6½ Minuten	88,1	156,65°
10 "	84,9	143,98°	7½ "	85,9	152,74°
11 "	83,4	141,44°	8½ "	84,5	150,25°
12 "	81,9	138,89°	10 "	81,2	144,38°
13 "	81,0	137,37°	11 "	80,0	142,25°
14 "	79,7	135,16°	12 "	78,4	139,40°
15 "	78,5	133,13°	13 "	77,4	137,62°
17 "	76,5	129,74°	14 "	75,8	134,78°
20 "	73,8	125,16°	15 "	74,9	133,18°
25 "	70,2	119,05°	20 "	70,0	124,47°
30 "	67,5	114,47°	25 "	67,0	119,13°
40 "	64,7	109,72°	30 "	64,5	114,69°
55 "	62,8	106,50°	40 "	62,8	111,66°
1¼ Stunde	61,9	104,89°	50 "	61,1	108,64°
1½ "	61,7	104,64°	1 Stunde	59,5	105,80°
			1 Std. 10 Min.	59,0	104,91°
			1½ Stunde	58,8	104,55°

keine Veränderung mehr.

Die Anfangsdrehung ist folglich sehr hoch gewesen, nämlich in der Serie II nach 6½ Minuten gegen 157° oder im Verhältniß 3 : 2 zu der Enddrehung.

Dafs erhöhte Anfangsdrehung vorhanden, ist von Scheibler\*) schon constatirt worden, Scheibler fand jedoch viel niedrigere Zahlen, und auch R. W. Bauer\*\*) fand neuerdings nur 116,75°. Offenbar haben beide Chemiker mehr Zeit als wir zwischen dem Aufgießen des Wassers und der Beobachtung verstreichen lassen, vielleicht auch bei höherer Temperatur gearbeitet\*\*\*).

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 614.

\*\*) Landw. Vers.-Stat. **36**, 304.

\*\*\*) Die Drehung der Arabinose wird, wie kürzlich der Eine von

g) *Xylose*,  $C_5H_{10}O_5$  (Curven g 1 und 2 auf Tafel I).

Die sehr starke Anfangs-Rotation der *Xylose*, welche Wheeler und Tollens\*) auffiel, und welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet, wird durch folgende Beobachtungen bestätigt :

I. Angewandte Substanz 2,1328 g zu 20 cchem Lösung			II. Angewandte Substanz 2,21395 g zu 20 cchem Lösung		
Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D	Zeit	Scalen- theile	( $\alpha$ )D
5 $\frac{1}{2}$ Minuten	48	77,87°	4 $\frac{1}{2}$ Minuten	50,3	78,61°
7 "	46	74,63°	5 "	49,0	76,59°
8 "	44,4	72,03°	6 "	46,9	73,30°
9 "	42,7	69,27°	7 "	45,1	70,49°
10 "	41,3	67,00°	8 "	43,6	68,15°
12 "	38,9	63,11°	9 "	42,0	65,65°
15 "	35,3	57,25°	10 "	40,3	62,99°
20 "	30,4	49,32°	12 "	37,6	58,77°
25 "	26,3	42,67°	15 "	33,9	52,99°
30 "	23,1	37,48°	20 "	28,9	45,17°
40 "	19,1	30,99°	25 "	25,4	39,70°
50 "	16,5	26,77°	30 "	22,2	34,70°
1 Stunde	14,7	23,85°	40 "	18,9	29,54°
1 $\frac{1}{4}$ "	13,4	21,74°	50 "	16,4	26,58°
1 $\frac{1}{2}$ "	12,6	20,44°	1 Stunde	14,9	23,29°
1 $\frac{3}{4}$ "	12,3	19,95°	1 $\frac{1}{4}$ "	13,5	21,10°
2 $\frac{1}{4}$ "	11,95	19,39°	1 $\frac{1}{2}$ "	13,0	20,32°
3 $\frac{1}{2}$ "	11,90	19,31°	1 $\frac{3}{4}$ "	12,6	19,69°
24 "	11,90	19,31°	2 "	12,5	19,54°
			2 $\frac{1}{2}$ "	12,3	19,22°
			24 "	12,3	19,22°

Die Anfangsdrehung war folglich 4 $\frac{1}{2}$  Minuten nach der

uns fand, ziemlich bedeutend von der Temperatur beeinflusst; während  $\alpha(D)$  auf 106° und höher steigt, wenn  $t = 13^\circ$ , ist die Drehung oberhalb 20° C. geringer als 104,5°.

\*) Diese Annalen **254**, 310.

Lösung gegen  $79^{\circ}$ , die Enddrehung nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden  $19,2$  bis  $19,3^{\circ}$ , es ist somit zwischen den beiden Zahlen das Verhältnifs  $4\frac{1}{4} : 1$  und, wenn auch die Anfangsdrehung nicht so hoch war wie in den Versuchen von Wheeler und Tollens, d. h.  $85,86^{\circ}$ , so ergibt sich doch eine sehr grofse Differenz zwischen der labilen und der stabilen Drehung, eine Differenz, welche viel gröfser ist als durch das Verhältnifs  $2 : 1$  ausgedrückt wird, und welche den Ausdruck „*Multirootation*“ hervorgerufen hat. *Xylose zeigt die stärkste bis jetzt beobachtete Mehrdrehung.*

Koch\*), welcher schon die stärkere Anfangsdrehung der Xylose beobachtete und  $38,8^{\circ}$  als solche angiebt, hat jedenfalls langsamer gearbeitet als wir.

Besonders beim Betrachten der Curven der *Xylose* und *Arabinose* fällt das sehr starke Abfallen der Curven in der ersten Zeit nach der Lösung auf.

Nahe liegt der Gedanke, dafs es möglich sei, die Vermehrung der specifischen Drehung, welche sich 5 oder 7 Minuten nach dem Vermischen des betreffenden Zuckers mit Wasser gezeigt hat, auch für noch frühere Zeiten nach der Lösung, oder gar für den Moment der Lösung selbst zu ermitteln.

Man würde zu diesem Zwecke die betreffende Curve in demselben Sinne wie später bis zu der Zeit 3 Min., 2 Min., 1 Min., Null, fortführen, oder man würde, wie es bei sonstigen Curven üblich ist, Formeln berechnen und mittelst dieser die specifische Drehung bis 2 Minuten oder gar bis zur Zeit Null ermitteln \*\*).

\*) Pharm. Zeitschr. f. Rußland 1886.

\*\*) Eine Andeutung zu Rechnungen bis auf die Zeit der Lösung findet sich in Dubrunfaut's Abhandlung, *compt. rend.* **42**, 228.

Doch hat dies einige Bedenken : abgesehen von dem Mißlichen des Fortsetzens einer Curve auferhalb der durch Beobachtung festgestellten Punkte, kann von einem eigentlichen Lösungstermin wohl kaum die Rede sein, da der Lösungsvorgang eine gewisse Zeit (meist 1 bis 4 Minuten) in Anspruch nimmt, während deren ein Theil der Zuckerpartikeln in Lösung gegangen ist, ein anderer Theil aber noch nicht.

Wir haben deshalb von Formeln abgesehen und nur versucht, die Curven in ungefähr demselben Sinne wie innerhalb der Beobachtungszeit weiter bis zur Zeit Null fortzusetzen; man kann so die betreffende specifische Drehung für 3 Minuten, 2 Minuten u. s. w. ermitteln, und vielleicht ist 2 Minuten ein häufig passender Zeitpunkt, da bei den schneller löslichen Zuckern nach 2 Minuten wohl die Lösung vorgegangen sein wird. Für *Arabinose* ergibt sich auf diese Weise  $(\alpha)D =$  etwa  $174^{\circ}$ , für *Xylose* = etwa  $91^{\circ}$ , für *Galactose* = etwa  $122^{\circ}$  u. s. w.

Geht man weiter und sucht trotz der obigen Bedenken die specifische Drehung für die Zeit Null zu ermitteln, so kommt man natürlich zu noch höheren Werthen, für *Xylose* wäre  $(\alpha)D =$  über  $100^{\circ}$ , für *Arabinose* = etwa  $190^{\circ}$ , für *Galactose* = etwa  $127^{\circ}$ , für *Lävulose* = über  $-100^{\circ}$  (gegen  $-104^{\circ}$ ), und dann nähert sich, wie man sieht, die Anfangsdrehung der *Xylose* der constanten Drehung der ihr verwandten *Arabinose*, die Anfangsdrehung der *Lävulose* (in umgekehrtem Sinne) derjenigen der *Dextrose* u. s. w., doch ist, wie gesagt, diesen Betrachtungen einstweilen wenig Werth beizumessen.

Aus den von uns mitgetheilten Daten und Curven ergibt sich kurz folgendes :

1) Von den bisher auf variable Drehung untersuchten Zuckerarten zeigt *nur die Dextrose* das der Benennung „*Bi-rotation*“ zukommende Verhältniß der Anfangsdrehung zur

bleibenden Drehung, 2 : 1, bei der *Xylose* ist das Verhältnifs gröfser als 4 : 1, bei der *Arabinose* und dem *Milchzucker* wie circa 8 : 5 u. s. w., und man sagt deshalb besser „*Mehrdrehung*“ bei solchen Zuckern, deren Anfangsdrehung wie bei *Dextrose*, *Xylose* u. s. w. die gröfsere ist, und „*Wenigerdrehung*“ bei solchen wie *Maltose*, deren Anfangsdrehung die kleinere ist und allmählich zur constanten Enddrehung anwächst.

2) Die Abnahme resp. Zunahme der Drehung findet in regelmäfsiger Weise statt, und die Curven erlauben, für jede Zeit nach der Lösung (und für die Temperatur 20°), die betreffende specifische Drehung zu ermitteln.

---

## Beiträge zur Kenntnifs der Arsenverbindungen;

von *K. Preis*.

(Eingelaufen den 4. Jannar 1890.)

---

### I. Ueber einige Natriumoxysulfarseniate.

Die Existenz von oxysulfarsensauren Salzen überhaupt wurde zuerst 1845 von *Bonquet* und *Cloëz* \*) beobachtet; dieselben erhielten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung des sauren Kaliumarseniates farblose Kryställchen von oxysulfarsensaurem Kali  $K_2O \cdot As_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ . Die Bildung desselben Salzes beobachtete später neben anderen Reactionsproducten *H. Nilson* bei der Behandlung des Arsentrisulfides mit einer kochenden Kaliumcarbonatlösung \*\*) und beim Auflösen des Arsenpentasulfides in einer Kaliumarseniatlösung \*\*\*).

\*) *Ann. de Chimie et Phys.* [3] **13**, 44.

\*\*) *Journ. f. pr. Chem.* [2] **14**, 21 ff.

\*\*\*) *Daselbst* **14**, 155 ff.