



Title	Chemische und physiko-chemische Untersuchung des Mennans von Amorphophallus Konjac
Author(s)	MIYAKE, Suguru
Citation	Journal of the College of Agriculture, Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, 17(4), 163-284
Issue Date	1927-04-27
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/12595
Type	bulletin (article)
File Information	17(4)_p163-284.pdf



[Instructions for use](#)

Chemische und physiko-chemische Untersuchung des Mannans von *Amorphophallus Konjac.*

Von

Suguru Miyake.

Inhalt.

Einleitung.	
I. Probe.....	6
1. Zusammensetzung des Konjak-Pulvers.....	6
2. Zubereitung des Mannans von Konjak-Pulver	7
II. Chemische Untersuchung des Mannans	8
1. A. Hydrolyse des Mannans	8
a. Zersetzung der Monosacchariden mit Salzsäure und ihre chemische Kinetik.....	8
b. Säurehydrolyse des Mannans.....	39
c. Enzymische Hydrolyse des Mannans.....	44
(1) Enzymische Wirkung des Pankreatins.....	45
(2) Enzymische Wirkung der Takadiastase	45
(3) Enzymische Wirkung der Kashiwagidiastase.....	50
(4) Enzymische Wirkung der Malzdiastase	52
(5) Enzymische Wirkung des Digestins	53
(6) Wirkung des <i>Aspergillus niger</i> -Enzyms	56
(a) Kultur von <i>Aspergillus niger</i>	56
(b) Zubereitung der Enzym-Lösung	57
(c) Wirkung des Exoenzyms	57
(d) Wirkung des Endoenzyms	63
(7) Wirkung des <i>Bacillus mesentericus vulgatus</i> -Enzyms ..	70
(8) Arten von Mannan und Begriffsbestimmung der Mannase	72
(9) Zusammenfassung	73
B. Versuch über die Hydrolysenprodukte des Mannans.....	74
a. Qualitative Prüfung der Hydrolysenprodukte des Mannans	75
b. Quantitative Prüfung der Hydrolysenprodukte des Mannans (Verhältnis der Zuckerarten, die das Mannan zusammensetzen.)	81
2. Acetylierung des α Konjakmannans	87
a. Acetylierung des Mannans.....	87
b. Einige physikalische und chemische Eigenschaften des Acetylmannans	90
(1) Löslichkeit des Acetylmannans	90

	(2) Löslichkeit für Aceton	90
	(3) Spezifische Drehung des Acetylmannans	91
	(4) Relative Viskosität des Acetylmannans in einer Chloroformlösung	91
	(5) Reduzierende Kraft des Acetylmannans	91
	(6) Brechungsindex des Acetylmannans in Chloroformlösung	91
3.	Methylierung des α Konjakmannans	92
	a. Methylierung des Mannans	92
	b. Einige physikalische und chemische Eigenschaften des Methylmannans	95
	(1) Löslichkeit des Methylmannans	95
	(2) Spezifische Drehung des Methylmannans	95
	(3) Relative Viskosität des Methylmannans in Chloroformlösung	96
	(4) Brechungsindex des Methylmannans	96
4.	Verbrennungswärme des Mannans	96
III.	Studien über einige physikalische und chemische Eigenschaften der Mannane	97
	1. Löslichkeit der Mannane	97
	2. Viskosität der Mannanlösungen	98
	a. Einwirkung der Konzentration auf die Viskosität der Mannanlösungen	98
	b. Einwirkung der Temperatur auf die Viskosität der Mannanlösungen	102
	c. Einwirkung von Säure und Alkali auf die Viskosität der α Konjakmannanlösung	106
	(1) Einwirkung von HCl auf die Viskosität der Mannanlösung	106
	(2) Einwirkung von NaOH auf die Viskosität der α Mannanlösung	106
	d. Einwirkung der Zeit auf die Viskosität der α Konjakmannanlösung	107
	3. Brechungsindex der α Konjakmannanlösung	109
	4. Absorptionsspektrum der Mannanlösungen	110
	5. Absorption des Jods durch Kohlen von Mannanen	112
	6. Absorption des Kupferhydroxyds durch Mannane in Alkalilösung	114
	7. Absorption des Jods durch Mannane	117
IV.	Zusammenfassung	119

Einleitung.

Der japanische „Konnyaku“ ist eine Pflanze, die zu der Familie der Araceen gehört und deren botanischer Name *Amorphophallus Konjac* K. KOHN (Syn. *Hydrosome Rivier* ENGL., *Conophallus Konjak* SCHOTT.) ist.

Er ist weit über den fernen Osten verbreitet und wächst in

Indien, den Südsee-Inseln, China und Japan wild. In Japan und China ist er schon seit den frühesten Zeiten angebaut worden. Die Japaner gebrauchen gekochten Konnyaku, der aus der Knolle dieser Pflanze bereitet wird, als ein wichtiges Nahrungsmittel. Ausserdem benutzen sie ihn als eine Art Kleister zum Stärken der Kleider und als ein Ersatzmittel für Zelluloid.

Die Knolle erreicht oft einen Durchmesser von 10-30 cm. und hat ein Gewicht von mehreren Kilogramm.

Die folgende Tabelle (I) gibt die von vielen Forschern berichteten analytischen Resultate:—

TABELLE I.

	% ¹⁾	% ²⁾	% ³⁾	% ⁴⁾	% ⁵⁾
Wasser.	91.80	91.80	91.76	95.15	96.06
Asche.	0.40	0.36	0.36	0.48	0.38
Eiweiss.	1.10	—	1.03	0.01	0.09
Fiber.	0.30	—	0.30	0.26	—
N-freier Extract.	6.90	—	6.47	3.10	—
Fett.	0.10	—	0.08	—	—
Mannan.	—	—	—	—	2.50
N.	—	0.16	—	—	—
P ₂ O ₅ .	—	0.02	—	—	—
K ₂ O.	—	0.18	—	—	—

Der Hauptbestandteil der stickstofffreien Substanz der Konjak-Knolle ist Mannan, das als ein Kondensationsprodukt der Mannose bekannt ist. Diese wurde zuerst von Tsuji⁶⁾ beobachtet. Kinoshita⁷⁾ berichtete über zwei Arten von Mannan, von denen eine in Wasser löslich, die andere unlöslich ist. Tsukamoto⁸⁾, der die Mannan-Formation dieser Pflanze studierte, bewies, dass es nicht nur in den Knollen, sondern auch in den Blatt-Zellen der Pflanze vorkommt. Er kam zu dem Schluss, dass aller Wahrscheinlichkeit nach das Mannan die physiologische Rolle der Stärke in der Pflanze spielt.

1) 2) Bericht des Landwirtschaftlichen Bureaus Japans, Nr. 27, 18.

3) 4) Tadokoro:—Nahrungsmittelchemie (1 Aufl.) 418 (Japanisch).

5) Mayeda:—Mit. d. med. Gesell. z. Tokio, 25, (1911), 12. 46.

6) Tsuji:—Bull. Coll. Agric., Tokyo, Imp. Univ., 2, (1894-1897), 104.

7) Kinoshita:—ibid. 2, (1894-1897), 205.

8) Tsukamoto:—ibid. 2, (1894-1897), 406.

Kürzlich versuchte Goto¹⁾ die physiologische Rolle des Mannans zu bestimmen. Er untersuchte die Beziehung zwischen Zucker- und Mannan-Gehalt in den Knollen vom Beginn des Wachstums bis zum Zeitpunkt der Ausgereiftheit, bewies das Vorkommen von Mannan in Blättern, Stengeln und Knollen während der Assimilationsperiode und zeigte, wie die Menge des Mannans in ausgebleichten Pflanzen wechselt.

Das Mannan ist ein Nahrungsmittel, das zu den Kondensationsprodukten der Mannose gehört, und dessen Verdaulichkeit von Kano und Iijima²⁾ und von Mayeda³⁾ auf 82%, resp. 99% festgesetzt wurde.

Der Chemismus der Verdaulichkeit, von vielen Autoren erörtert, kann wie folgt zusammengefasst werden. Nach der Tsuji'schen ersten Beobachtung⁴⁾ verwandelt Malz-Diastase das Mannan nicht in Zucker. Kinoshita⁵⁾ ist der Meinung, dass weder Invertase noch Emulsin irgendeine Verzuckerungskraft auf das Mannan hat. Sawamura⁶⁾ jedoch behauptet, dass nach seinen Versuchen Mannase in den Gedärmen und dem Pankreas der höheren Tiere vorhanden sei. Die Gatins⁷⁾ erklären, dass sie das Vorhandensein des Enzyms in diesen Organen nicht nachweisen konnten. Kürzlich bestätigte Mayeda⁸⁾, welcher dieselben Versuche mit den Därmen und Pankreas von Pferden, Hunden und Schweinen wiederholte, das Fehlen von Mannase in diesen Organen.

Die oben angeführten Versuche sollen zeigen, dass die Verdaulichkeit des Mannans nicht durch die Tätigkeit verdauungsfördernder Säfte, sondern vielmehr durch die Tätigkeit der Mikroorganismen in den Verdauungsorganen verursacht wird. Die erste Beobachtung über die Tätigkeit dieser Mikroorganismen wurde von Sawamura⁹⁾ angestellt, der sechzehn Mikroben als Beispiele untersuchte und herausfand, dass nur der *Bacillus mesentericus vulgatus* die deutliche Fähigkeit hatte Mannan-Gelee zu verflüssigen. Nach seiner Meinung enthält auch der *Bacillus prodigiosus* Spuren solchen En-

1) Goto: -J. of Biochemistry, (Japan), 2, (1922), 201.

2) Bericht des Landwirtschaftlichen Bureaus Japans, Nr. 27, 18.

3) Mayeda: -loc. cit.

4) Tsuji: loc. cit.

5) Kinoshita: -loc. cit.

6) Sawamura: -Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ., 5, (1902), 155.

7) Mme. et M. Gat'n: Bull. d. sciences Pharmacol., 14, (1905), 447.

8) Mayeda: Mit. d. med. Gesell. z. Tokio, 28. (1914), 6, 1.

9) Sawamura: -Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ., 5, (1902), 453.

zymes. Mit Ausnahme von diesen zweien besaßen seine Mikroben keinerlei verflüssigende Wirkung auf das Mannan. Kürzlich hatte Mayeda¹⁾ bei denselben Experimenten ähnliche Resultate und berichtete, dass Mannan durch den *Bacillus mesentericus vulgatus* zu Laevidulin, einer Art von Trisacchariden, zersetzt wird. Aber später beobachtete derselbe Autor²⁾, dass *Bacillus mesentericus flavus*, *Bacillus mesentericus fuscus* und *Bacillus leptosporus* auch eine verflüssigende Wirkung auf das Mannan haben, und dass *Aspergillus niger*, *Aspergillus candidus*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus clavatus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus albus*, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus Wentii*, *Penicillium glaucum* unter seinen fünfzehn Versuchspilzen eine verflüssigende, aber nicht verzuckernde Wirkung haben.

Der Extract des zerriebenen Myceliums des *Aspergillus niger* verzuckert jedoch die Mannan-Lösung stark; im Falle des *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus albus*, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus Wentii*, und *Penicillium glaucum* ist die Verzuckerung wenn auch nicht so heftig, immerhin doch ziemlich stark. Auch beim Laevidulin bemerkte er diese Wirkung.

Daher kann man annehmen, dass diese Pilze auf das Mannan verschieden wirken. Folglich sollte die enzymische Vorbereitung dieser Pilze in jedem Einzelfalle verschieden sein. Dies wird von Mayeda³⁾ tatsächlich bestätigt. Er fand, dass Takadiastase, vom *Aspergillus oryzae* hergestellt, verflüssigen, aber nicht verzuckern kann, während Kashiwagidiastase, Digestin und Protease, welche aus verschiedenen Pilzen gemacht waren, beide Fähigkeiten haben. Was die niederen Tiere betrifft, so bemerkte Bierry und Giajia⁴⁾ die Existenz von Verzuckerungskraft in den Verdauungssäften von *Helix pomatia*, *Astacus fluviatilis*, *Homarus vulgaris* und *Maya squinado*. Mayeda⁵⁾ beobachtete dasselbe im Verdauungssaft der Bernstein-Schnecke und Sumpf-Schnecke, aber nicht in dem des Karpfens.

Obgleich viele Untersuchungen von Mannase in den höheren Pflanzen angestellt sind, was hier jedoch nicht beschrieben zu werden braucht, ist die Mannase für dieses Mannan nur von Mayeda⁶⁾

1) Mayeda:—Mit. d. med. Gesell. z. Tokyo, 34, (1920), 14, 20.

2) Mayeda:—ibid.

3) Mayeda:—ibid.

4) Bierry-Giajia:—Compt rend., 148, (1909), 507.

5) Mayeda: loc. cit.

6) Mayeda:—Mit. d. med. Gesell. z. Tokyo, 28, (1914), 6.; 29, (1915), 57.

studiert worden, und dieser berichtet, daß es zur Zeit des Sprossens vorhanden ist.

Was die Zuckerarten betrifft, aus welchen das Mannan gebildet wird, berichtete Kinoshita¹⁾, dass nur Mannose vorhanden ist. Aber Mayeda²⁾ glaubt, nachdem er diese Frage vom Standpunkt der reduzierenden Kraft und der Rotation der hydrosierten Produkte studiert hat, dass das Mannan dieselbe Zusammensetzung hat, wie Laevudin, welches aus zwei Molekülen Mannose und einem Molekül Glucose besteht. Von Goto³⁾ wurde kürzlich berichtet, dass sich das Mannan aus fünf Molekülen Mannose und zwei Molekülen Glucose zusammensetzt, und zwar nach derselben Methode, die auch Mayeda anwandte.

Manche der neueren Forschungen haben ein gewisses Licht auf die Chemie und die physikalische Chemie einer Zahl von Polysacchariden wie Stärke, Zellulose, Glycogen, Inulin, Xylan, Mannan der Elfenbein-Nuss u. s. w. geworfen. Aber es ist noch immer das Verhältnis und die Zusammensetzung der Zuckerketten des Mannans zu untersuchen, was bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit entschieden worden ist. Die chemische und physiko-chemische Untersuchung des Mannans ist nicht nur für das wissenschaftliche Studium nötig, sondern auch zur Klarstellung seiner Beziehung zur Verdauung, wenn es als Nahrungsmittel dient. Weiterhin will diese Untersuchung Aufklärung geben über die industrielle Nutzbarmachung des Mannans.

Die folgenden Seiten sollen die Ergebnisse unserer Forschungen über diese Probleme zeigen.

Ich möchte hier Herrn Prof. K. Miyake, Herrn Prof. E. Takahashi und Herrn Prof. T. Tadokoro für ihre Anregungen und ihre geschätzte Kritik in Verbindung mit dieser Arbeit meine Dankbarkeit ausdrücken. Ebenfalls danke ich den Mitgliedern des chemischen Laboratoriums der Landwirtschaftlichen Fakultät der Kaiserlichen Universität Sapporo (Japan) für ihre Hilfe bei dieser Untersuchung.

I. Probe.

1. Zusammensetzung des Konjak-pulvers.

Das gewöhnliche, auf dem Markt übliche Konjak-Pulver wurde

1) Kinoshita:—loc. cit.

2) Mayeda:—Mit. d. med. Gesell. z. Tokyo, 28, (1914), 6.; 29, (1915), 57.

3) Goto:—loc. cit.

als Probe für diese Untersuchung benutzt. Das Konjak-Pulver wird gewöhnlich zubereitet, indem man die Knollen, nachdem sie gewaschen sind, in runde Scheiben schneidet. Diese werden dann auf Holzstäben getrocknet und pulverisiert zu dem Zweck, den Konjak zur Aufbewahrung und Aufspeicherung geeigneter und dauerhafter zu machen.

Das Pulver, das für dieses Experiment gebraucht wurde, hat folgende Zusammensetzung:—

TABELLE II.

	%
Wasser.	17.76
Rohes Eiweiss.	2.56
Rohes Fett.	0.13
Rohe Fiber.	1.43
Rohe Asche.	3.76
Stickstofffreier Extrakt.	74.36
Stärke.	1.49
Mannan.	64.78
Reduzierender Zucker.	1.61

2. Zubereitung des Mannans von Konjak-Pulver.

30 Gramm Konjak-Pulver wurden mit 3 Liter destilliertem Wasser in eine Porzellanschale getan und 30 Minuten über einer direkten Flamme gekocht und dann auf 35°C abgekühlt. Hierzu wurden 30 cc. einer 10% Pankreatin-Lösung und 60 cc. Toluol hinzugefügt und die Lösung in einem derselben Temperatur angepassten Thermostat gehalten. Die Lösung wurde öfter umgerührt bis keine Spur einer Reaktion der Stärke für Iod bemerkt werden konnte und die Menge des reduzierenden Zuckers nicht mehr zunahm. Dann wurde die Lösung wiederholt durch einen aus Filtrierpapier gemachten Filter filtriert bis eine klare Lösung gewonnen wurde, worauf ungefähr 1/3 Volumen 95% Alkohols dieser Lösung hinzugefügt wurde, welcher das Mannan zum Gerinnen brachte. Dies rohe Mannan wurde nochmals in heissem Wasser aufgelöst und wieder mit Alkohol zum Gerinnen gebracht. Das gewonnene Mannan wurde mit Hilfe

Die Reinheit des auf diese Weise gewonnenen Mannans wird in jedem Abschnitt beschrieben.

eines Linnenfilters ausgeschieden und nacheinander mit 50% und 95%, absolutem Alkohol und Aether gewaschen. Nach der Waschung wurde es in einem Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so gewonnene Mannan bildete nach der Pulverisierung ein weisses, formloses Pulver.

II. Chemische Untersuchung des Mannans.

1. A. Hydrolyse des Mannans.

a. Zersetzung der Monosacchariden mit Salzsäure und seine chemische Kinetik.

Wenn die Zucker- und Kohlenhydrat-Lösungen mit konz. Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure und Salzsäure, behandelt werden, wird eine Anzahl von Zersetzungsprodukten erzeugt, deren Farbe sehr spezifisch ist und häufig die Natur von Zucker zeigt. Die Eigenschaft der Färbung hängt teils von der Art des Zuckers, teils von der Stärke der gebrauchten Säure und auch von der Temperatur während der Reaktions-Zeit ab. Die Verdunkelung der Lösung beruht hauptsächlich auf der Bildung der unlöslichen Huminstoffen. Ausser diesen Huminstoffen werden eine Anzahl löslicher und flüchtiger Produkte, wie Ameisensäure, Laevulinsäure, Furfural, Methylfurfural, Oxymethylfurfural und eine Reihe Dextrin-gleiche Kondensierungs- oder reversible Produkte erzeugt. Die Natur und die Menge dieser verschiedenen Produkte werden durch verschiedene Bedingungen sehr beeinflusst, aber die Hauptprodukte für jede Zuckerart und jedes Kohlenhydrat wurden bestimmt. Die Erfahrungen vieler Forscher zeigen, dass die Ketosen viel leichter durch starke Mineralsäuren als die Aldosen zersetzt werden.

Daher ist es für das Studium der Chemie des Mannans sehr wichtig, die Geschwindigkeit der Zersetzung der Zuckerarten zu kennen, wenn das Mannan mit Mineralsäure behandelt wird, weil die Beschaffenheit des Mannans von seinen hydrolytischen Produkten bestimmt wird. Der Mechanismus der Zuckerzersetzung durch Mineralsäuren ist bis jetzt nur wenig bekannt. Selbst über die Anzahl der Moleküle, die an dem Zersetzungsprozess teilhaben, enthält die physikalisch-chemische Literatur nur wenige Auskünfte.

Conrad und Guhtzeit¹⁾ zeigten, dass Fructose durch Erhitzung mit 5% oder 10% HCl vollständig in Laevulinsäure, Ameisensäure

1) Conrad und Guhtzeit: -Ber., 19, (1886), 2569.

und Huminsubstanz zersetzt wird. Diese Autoren¹⁾ erhielten auch den unten angeführten Ertrag der Produkte, indem sie je 10.5 Gramm Fruktose, Glukose und Galaktose mit 50 cc. Salzsäure (9-10%) 17 Stunden lang erhitzen.

TABELLE III.

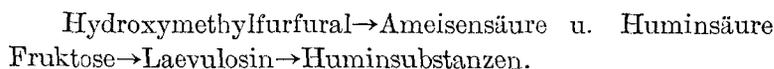
Zucker.	Huminsubstanz. Gramm.	Laevulinsäure. Gramm.	Ameisensäure. Gramm.	Unoxydizierter Zucker. Gramm.
Fruktose	2.13	3.96	1.76	—
Glukose	0.95	3.11	1.31	2.90
Galaktose	1.68	2.84	1.08	3.32
Arabinose	4.30	1.24	0.42	—

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, dass der Widerstand der Glukose und Galaktose gegen Säure grösser ist als der von Arabinose und Fruktose.

Wohl,²⁾ der eine 92.39% Fruktoselösung mit ungefähr 0.01% HCl für eine Stunde auf einer Temperatur von 100°C behandelte, gelang es, ein Anhydrationsprodukt der Fruktose, Laevulosin, zu trennen.

Kiermeyer³⁾ fand Hydroxymethylfurfural als ein Zwischenprodukt im Lauf der Zersetzung der Fruktose. Er glaubte, dass Fruktose direkt in eine Huminsubstanz und Hydroxymethylfural verwandelt wird, welches sich zu Ameisensäure und Laevulinsäure verändert.

Später arbeitete Harrison⁴⁾ mit ungefähr 0.07 normaler HCl und einer Lösung von Fruktose, welche eine Rotation von -23.2° in einer 5 cm. Röhre hatte und während 84 Stunden auf 60°C gehalten wurde; er konnte auch Laevulosin trennen. Aus dem Verhältnis zwischen der Abnahme des Zuckers, der Zunahme von Acidität der Huminsubstanzen und der Rotation zeigte er, dass der Mechanismus der Fruktose-Zersetzung durch Säuren in folgendem Schema dargestellt werden könnte.



1) Conrad und Guhlzeit: —Ber., 19, (1886), 2575.

2) Wohl: —Ber, 23, (1890), 2084.

3) Kiermeyer: —Chem. Ztg., 19, (1895), 1004.

4) Harrison: —J. Amer. Chem. Soc., 36, (1914), 536.

Er fügte noch hinzu, dass die erste Veränderung einer dimolekularen Reaktion in der Zersetzung der Fruktose entsprach.

So kam er zu dem Schluß, dass eine labile Disaccharide erzeugt werden muss, welche sich umkehrbar in Fruktose und Laevulosin verändert.

Bei einem Zersetzungsverfahren der Dextroselösung mit etwa 0.7 normaler HCl bei 75°C fand Harrison auch, dass in einem früheren Stadium Disaccharide Isomaltose vorkommt. Er bestätigte die Tatsache, dass die letzten Zersetzungsprodukte denen der Fruktose gleich waren und fügte hinzu, dass in der stärkeren Glukoselösung (50%) der Wert, nach welchem das Verhältnis Isomaltose : Glukose sich richtet ungefähr 2:3 war. In der verdünnten Lösung (25%) war das Verhältnis etwa 1:5.

Kürzlich berichtete Murschhauser,¹⁾ welcher die Veränderung der rotierenden Kraft und des reduzierenden Gehaltes von 20, 10, 5 und 2.5 prozentiger Glukoselösung in 5.1, 8.1, und 10.1 prozentiger HCl bei einer Temperatur von 100°C während einer Zeit von 12 Stunden bestimmt hat, dass das Verhalten beider Eigenschaften in den ersten 2 Stunden eine beträchtliche Veränderung zeigte; danach jedoch wurde der Fall in der Rotation und der reduzierenden Kraft zu einer linearen Funktion der Zeit, und je mehr sich die Konzentration der Säure verstärkte, desto grösser schien die erzeugte Wirkung zu sein.

Aber bei diesen Untersuchungen wurden keine weiteren Prüfungen über andere Hexosen und Pentosen angestellt und die Resultate auch nicht mathematisch behandelt.

Wir haben hiermit versucht, die Unterschiede in dem Widerstand der Monosacchariden gegen HCl, als starke Vertreterin der Mineralsäure, zu erklären.

Obwohl Murschhauser berichtet hat, dass Glukose gemäss einer linearen Funktion zersetzt wird, wenn sie mit HCl behandelt wird, wäre es genauer, diese Zersetzung theoretisch als eine monomolekulare Reaktion zu betrachten, denn ein Molekül Zucker wird zersetzt. Die Richtigkeit solcher Betrachtung wird bestätigt, wenn man die durch Berechnungen gewonnenen Resultate, bei denen die lineare und monomolekulare Gleichung angewandt wurde, mit Murschhausers Resultaten vergleicht. Wir wollen nun unsere Resultate über diesen Punkt erörtern.

1) Murschhauser: --Biochem. Z., 116, (1921), 171.

In der folgenden Tabelle werden die beobachteten Werte mit den berechneten Werten verglichen, welche aus den zwei Gleichungen -nämlich der linearen und der monomolekularen-mit allen Resultaten von Murschhauser gewonnen wurden. Die von Murschhauser gegebenen Resultate werden in den Tabellen (IV), (VI), (VIII), (X), (XII), (XIV), (XVI), (XVIII), (XX) und (XXII) angegeben.

TABELLE IV.

Glukose (19.45%) in 5.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung. %	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C. %	log C.
0.25	4.98	95.02	1.97782
0.50	5.70	94.30	1.97451
1.00	7.45	92.55	1.96638
3.00	9.25	90.75	1.95785
6.00	12.49	87.51	1.94206

Für eine monomolekulare Gleichung gibt uns der mathematische Ausdruck die folgende Gleichung der chemischen Kinetik:—

Lassen wir C die Konzentration des Zuckers sein, welcher nach einer Zeit t geblieben ist.

Geschwindigkeit der Reaktion $-dC/dt = KC$

Nach Integration der Gleichung $-dC/dt = KC$, wird

$-\log C = Kt + \text{Konst.}$ erhalten.

Nach den in dieser Gleichung gebrauchten Resultaten ergeben sich die folgenden Beobachtungsgleichungen:—

$$-\log 95.02 = 0.25 K + C$$

$$-\log 94.30 = 0.50 K + C$$

$$-\log 92.55 = 1.00 K + C$$

$$-\log 90.75 = 3.00 K + C$$

$$-\log 87.51 = 6.00 K + C.$$

Wenn wir die Methode der Kleinsten Quadrate auf die obige Gleichung anwenden, erhalten wir die normalen Gleichungen:—

$$46.3125 K + 10.75 C = -20.97401$$

$$10.7500 K + 5.00 C = -9.81862$$

$$\text{Deshalb} \quad C = -1.99323$$

$$K = 0.00586.$$

Die experimentale Gleichung wird jetzt:—

$$-\log C = 0.00586 t - 1.99323$$

Und für eine lineare Gleichung haben wir

$$ax + by = c$$

als einen mathematischen Ausdruck, in dem a , b und c Konstanten sind.

Darum erhalten wir, nachdem wir die Resultate in der Gleichung ersetzt haben, die folgenden Beobachtungsgleichungen:—

$$92.02 = c - 0.25 b$$

$$94.30 = c - 0.50 b$$

$$92.55 = c - 1.00 b$$

$$90.75 = c - 3.00 b$$

$$87.51 = c - 6.00 b.$$

Die normalen Gleichungen sind:—

$$5.00 c - 10.7500 b = 460.13$$

$$10.75 c - 46.3125 b = 960.75$$

Die experimentale Gleichung wird jetzt:—

$$x = 94.67 - 1.229 t.$$

Nachdem wir für t die Werte 0.25, 0.50, 1.00, 3.00 und 6.00 gesetzt haben, können wir die entsprechenden theoretischen Werte von C berechnen. Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE V.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
95.02	94.37	(+) 0.65	94.36	(+) 0.66
94.30	94.06	(+) 0.24	94.05	(+) 0.24
92.55	93.42	(-) 0.87	93.44	(-) 0.89
90.75	90.94	(-) 0.19	90.98	(-) 0.23
87.51	87.33	(+) 0.18	87.30	(+) 0.21

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind resp. ± 0.44 und ± 0.46 , welche aus der Gleichung $r = 0.6745 \sqrt{vv/(n-2)}$ berechnet wurden, in welcher r der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung ist.

TABELLE VI.

Glukose (19.45%) in 8.06 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	log C.
0.25	6.68	93.32	1.96997
0.50	6.58	93.42	1.97044
1.00	9.04	90.96	1.95885
2.00	11.46	88.54	1.94714
3.00	13.00	87.00	1.93952
6.00	19.22	80.78	1.90730

Wir erhalten die folgenden, experimentalen Gleichungen:—

$$x = 93.67 - 2.198 t$$

für eine lineare Gleichung und

$$\log C = 1.97220 - 0.01098 t$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE VII.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
93.32	93.21	(+) 0.11	93.12	(+) 0.20
93.42	92.63	(+) 0.79	92.57	(+) 0.85
90.96	91.46	(-) 0.50	91.47	(-) 0.51
88.54	89.17	(-) 0.63	89.27	(-) 0.73
87.00	86.95	(+) 0.05	87.08	(-) 0.08
80.78	80.60	(+) 0.18	80.48	(+) 0.30

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind resp. ± 0.38 und ± 0.44 .

TABELLE VIII.

Glukose (19.45%) in 10.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	log C.
0.25	8.02	91.98	1.96369
0.50	8.38	91.62	1.96199
1.00	10.59	89.41	1.95139
2.00	12.95	87.05	1.93977
2.50	15.42	84.58	1.92727
3.00	15.26	84.74	1.92809
6.00	25.10	74.90	1.87448

Die experimentalen Gleichungen werden:—

$$x = 92.77 - 2.960 t$$

für eine lineare Gleichung und

$$\log C = 1.96885 - 0.01543 t$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE IX.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
91.98	92.25	(-) 0.27	92.03	(-) 0.05
91.62	91.44	(+) 0.18	91.29	(+) 0.33
89.41	89.83	(-) 0.42	89.81	(-) 0.40
87.05	86.69	(+) 0.36	86.85	(+) 0.20
84.58	85.17	(-) 0.59	85.37	(-) 0.79
84.74	83.67	(+) 1.04	83.89	(+) 0.85
74.90	75.21	(-) 0.31	75.01	(-) 0.11

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.42 und ± 0.39 .

TABELLE X.

Glukose (etwa 10%) in 5.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	log C.
1	4.1	95.9	1.98182
3	5.3	94.7	1.97635
6	10.5	89.5	1.95182
12	15.4	84.6	1.92737

Die experimentalen Gleichungen werden

$$x = 97.1 - 1.067 t$$

für eine lineare Gleichung und

$$\log C = 1.98767 - 0.00515 t$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XI.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
95.9	96.1	(-) 0.2	96.0	(-) 0.1
94.7	93.8	(+) 0.9	93.9	(+) 0.8
89.5	90.5	(-) 1.0	90.7	(-) 1.2
84.6	84.3	(+) 0.3	4.3	(+) 0.3

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.61 und ± 0.7 .

TABELLE XII.

Glukose (etwa 10%) in 8.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	log C.
0.5	3.7	96.7	1.98363
1.0	8.7	91.3	1.96047
3.0	8.4	91.6	1.96190
6.0	15.2	84.8	1.92840
12.0	25.9	74.1	1.86982

Die experimentalen Gleichungen werden

$$x = 95.7 - 1.788 t$$

für eine lineare Gleichung und

$$\log C = 1.98241 - 0.00924 t$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XIII.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
96.3	95.0	(+) 1.3	94.8	(+) 1.5
91.3	94.0	(-) 2.7	93.9	(-) 2.6
91.6	90.1	(+) 1.5	90.3	(+) 1.3
84.8	84.5	(+) 0.3	85.0	(-) 0.2
74.1	74.4	(-) 0.3	74.2	(-) 0.1

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 1.3 und ± 1.3 .

TABELLE XIV.

Glukose (etwa 10%) in 10.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	$\log C$.
1	4.3	95.7	1.98091
6	21.1	78.9	1.89708
12	35.3	64.7	1.81090

Die experimentalen Gleichungen werden

$$x = 97.5 - 2.805 t$$

für eine lineare Gleichung und

$$\log C = 1.99396 - 1.01542 t$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XV.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
95.7	95.2	(+) 0.5	94.7	(+) 1.0
78.9	79.7	(-) 0.8	80.7	(-) 1.8
64.7	64.4	(+) 0.2	63.9	(+) 0.8

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.9 und ± 1.9 .

TABELLE XVI.

Glukose (4.52%) in 5.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	log C.
1	3.45	96.55	1.98476
3	3.66	96.34	1.98381
6	7.50	92.50	1.96614
12	13.50	86.50	1.93702

Die experimentalen Gleichungen werden

$$x = 98.30 - 0.968 t$$

für eine lineare Gleichung und

$$\log C = 1.99323 - 0.00460$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XVII.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
96.55	97.42	(-) 0.87	97.33	(-) 0.78
96.34	95.37	(+) 0.97	95.40	(+) 0.94
92.50	92.39	(+) 0.11	92.49	(+) 0.01
86.50	86.70	(-) 0.20	86.68	(-) 0.18

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.2 und ± 0.2 .

TABELLE XVIII.
Glukose (5%) in 8.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderungen der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.		Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	log C.
0.5	2.2	2.0	98.0	1.99123
0.5	1.8			
1.0	3.6	3.3	96.7	1.98543
1.0	3.0			
3.0	8.0		92.0	1.96379
6.0	12.2		87.8	1.94349
12.0	24.2		75.8	1.87967

Die experimentalen Gleichungen werden

$$x = 98.6 - 1.890 t$$

für eine lineare Gleichung und

$$\log C = 1.99557 - 0.00952 t$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XIX.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
98.0	97.9	(+) 0.1	97.7	(+) 0.3
96.7	96.8	(-) 0.1	96.7	(±) 0.0
92.0	92.7	(-) 0.7	92.9	(-) 0.9
87.8	86.8	(+) 1.0	87.3	(+) 0.5
75.8	76.1	(-) 0.3	75.9	(-) 0.1

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.5 und ± 0.5 .

TABELLE XX.
Glukose (4.65%) in 10.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	log C.
3	11.1	88.9	1.94890
6	19.9	80.1	1.90363
12	33.6	66.4	1.82217

Die experimentalen Gleichungen werden

$$x = 95.8 - 2.460 t$$

für eine lineare Gleichungen und

$$\log C = 1.98964 - 0.01401 t$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXI.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet	Berechnet.	Unterschied	Berechnet.	Unterschied.
88.9	88.6	(+) 0.3	88.4	(+) 0.5
80.1	80.5	(-) 0.4	81.0	(-) 0.9
66.4	66.3	(+) 0.1	66.2	(+) 0.2

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.3 und ± 0.7 .

TABELLE XXII.

Glukose (5%) in 10.1 prozentiger HCl.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Veränderung der reduzierenden Kraft durch Erhitzung.	Zurückbleibender Zucker (berechnet). C.	log C.
0.5	3.0	97.0	1.98677
1.0	5.0	95.0	1.97772
3.0	11.6	88.4	1.94645
6.0	21.8	78.2	1.89321

Die experimentalen Gleichungen werden

$$x = 98.6 - 3.394 t$$

für eine lineare Gleichung und

$$\log C = 1.99545 - 0.01692 t$$

für eine monomolekulare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXIII.

Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
97.0	97.1	(-) 0.1	86.9	(+) 0.1
95.0	95.2	(-) 0.2	95.2	(-) 0.2
88.4	88.0	(+) 0.4	88.4	(±) 0.0
78.2	78.3	(-) 0.1	78.3	(±) 0.0

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.0 und ± 0.0 .

In der folgenden Tabelle werden die wahrscheinlichen Fehler jedes Resultates gezeigt:—

TABELLE XXIV.

Nummer der Tabelle.	Werte der wahrscheinlichen Fehler.	
	Durch eine monomolekulare Gleichung.	Durch eine lineare Gleichung.
V	0.44	0.46
VII	0.38	0.44
IX	0.42	0.39
XI	0.6	0.7
XIII	1.3	1.3
XV	0.9	1.9
XVII	0.2	0.2
XIX	0.5	0.5
XXI	0.3	0.7
XXIII	0.0	0.0

Die wahrscheinlichen Fehler, die bei einer monomolekularen Gleichung herauskommen, sind immer kleiner, als diejenigen einer linearen Gleichung, ausser in den Fällen (XIII), (XVII), (XIX) und (XXIII), wo sie gleich sind; während in (IX) das Verhältnis umgekehrt ist. Deshalb erscheint die Annahme richtig, dass Monosacchariden mit HCl nach einer monomolekularen Gleichung zersetzt werden, sogar bei den von Murschhauser erhaltenen Resultaten.

Trotzdem wir, indem wir Murschhausers Resultate gebrauchten, die Tatsache bestätigten, dass die Zersetzung der Glukose durch eine Säure nach einer oben angeführten, monomolekularen Gleichung fortschrei-

tet, ist es doch sehr wichtig, diese Kinetik der Monosacchariden-Zersetzung durch die Resultate unserer eigenen Experimente zu beweisen, weil dies eine fundamentale Basis unseres Studiums über die Bestandteile des Mannans bildet. Die Rate der Zersetzung jedes Monosaccharids mit HCl, die auch eine wichtige Basis unserer Untersuchung ist, wurde gleichfalls gemessen.

Das Experiment wurde folgendermassen ausgeführt:—

In einen 100 cc. Messkolben wurden 50 cc. einer 0.25% Zuckerlösung und 20 cc. der 5 normalen HCl hineingetan und in einem siedenden Wasserbad während einer bestimmten Zeit erhitzt. Ein kleiner Trichter wurde für den Hals der Flasche benutzt, um den Dampf zu verdichten. Dann wurde die Lösung vollständig gekühlt und durch Zusatz der entsprechenden Menge von NaOH neutralisiert und gemischt, danach wurde die Flasche vollständig mit destilliertem Wasser gefüllt. Der Zucker-Gehalt in 20 cc. dieser Lösung wurde durch die Bertrand'sche Methode bestimmt. Es muss bemerkt werden, dass eine 0.1% KMnO_4 Lösung statt der 0.5% gebraucht wurde. Das Resultat wurde durch das Volumen dieser Potassiumpermanganatlösung angezeigt, denn die Konzentration des Zuckers steht im gleichen Verhältnis zu dem Volumen der gebrauchten KMnO_4 Lösung.

Die mit den Hexosen erhaltenen Resultate:

(1) : *Glukose*

Die Lösung wurde gewonnen, indem eine abgewogene Menge der Merk'schen Glukose in Wasser gelöst wurde.

TABELLE XXV.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Volumen der gebrauch- ten KMnO_4 Lösung in cc. C.	log C.
0	24.90	1.39620
3	23.75	1.37566
6	22.80	1.35793
12	21.30	1.32838
15	20.30	1.30750

Nach einer monomolekularen Gleichung haben wir die experimentale Gleichung:—

$$-\log C = 0.00572 t - 1.39432$$

wo C das Volumen in cc. der KMnO_4 Lösung, und t die Zeit in Stunden ist. Für eine lineare Gleichung haben wir die experimentale Gleichung:—

$$x = 24.76 - 0.298 t.$$

Die beobachteten Werte und die berechneten Werte, welche aus den obigen Gleichungen gewonnen wurden, werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXVI.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	24.90	24.79	(+) 0.11	24.76	(+) 0.14
3	23.75	23.83	(-) 0.08	23.87	(-) 0.12
6	22.80	22.91	(-) 0.11	22.97	(-) 0.17
12	21.30	21.17	(+) 0.13	21.18	(+) 0.12
15	20.30	20.35	(-) 0.05	20.29	(+) 0.01

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.090 und ± 0.113 .

(2) *Mannose.*

Die Lösung wurde erhalten, indem eine abgewogene Menge der Merk'schen Mannose in Wasser gelöst wurde.

TABELLE XXVII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C .	$\log C$.
0	24.65	1.39182
3	23.25	1.36642
6	22.20	1.34635
9	21.35	1.32940
12	20.60	1.31387
15	19.70	1.29447

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.00630 t - 1.38764$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 24.36 - 0.320 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXVIII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	24.65	24.41	(-) 0.24	24.36	(-) 0.29
3	23.25	23.37	(+) 0.12	23.40	(+) 0.15
6	22.20	22.38	(+) 0.18	22.44	(+) 0.24
9	21.35	21.43	(+) 0.08	21.48	(+) 0.13
12	20.60	20.51	(-) 0.09	20.52	(-) 0.08
15	19.70	19.64	(-) 0.06	19.56	(-) 0.14

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.119 und ± 0.153 .

(3) Galaktose.

Die Lösung wurde bekommen, indem eine abgewogene Menge der Merck'schen Galaktose in Wasser gelöst wurde.

TABELLE XXIX.

Zeit der Erhitzung in Stunden	C.	log C.
0	22.60	1.35411
3	21.70	1.33646
6	21.20	1.32634
9	20.90	1.31806
12	20.00	1.31803
15	19.50	1.29003

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.00414 t - 1.35205$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 22.47 - 0.200 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXX.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Berechnet.	Beobachtet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	22.60	22.49	(+) 0.11	22.47	(+) 0.13
3	21.70	21.86	(-) 0.16	21.87	(-) 0.17
6	21.20	21.24	(-) 0.04	21.27	(-) 0.07
9	20.80	20.64	(+) 0.16	20.67	(+) 0.13
12	20.00	20.06	(-) 0.06	20.07	(-) 0.07
15	19.50	19.50	(±) 0.00	19.47	(+) 0.03

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind resp. ± 0.088 und ± 0.092 .

(4) *Fruktose.*

Die Lösung wurde gewonnen, indem eine abgewogene Menge der Merck'schen Fruktose in Wasser gelöst wurde.

TABELLE XXXI.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0.0	23.90	1.37840
0.5	19.60	1.29226
1.0	14.65	1.16584
1.5	10.70	1.02938
2.0	8.40	0.92428
2.5	6.30	0.79934
3.0	4.90	0.69020

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.23514 t - 1.39267$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 22.26 - 6.418 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0.0	23.90	24.70	(-) 0.80	22.26	(+) 1.64
0.5	19.60	18.84	(+) 0.76	19.06	(+) 0.55
1.0	14.65	14.37	(+) 0.28	15.84	(-) 1.19
1.5	10.76	10.96	(-) 0.26	12.63	(-) 1.93
2.0	8.40	8.36	(+) 0.04	9.42	(-) 1.02
2.5	6.30	6.38	(-) 0.08	6.21	(+) 0.09
3.0	4.90	4.87	(+) 0.03	3.01	(+) 1.89

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind resp. ± 0.355 und ± 1.081 .

Die mit den Pentosen erhaltenen Resultate:

(5) *Arabinose.*

Die Lösung wurde gewonnen, indem eine abgewogene Menge der Merck'schen Arabinose in Wasser gelöst wurde.

TABELLE XXXIII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0	25.10	1.39967
3	24.20	1.38382
6	23.40	1.36922
9	22.40	1.35025
12	21.40	1.33041
15	20.50	1.31175

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.00589 t - 1.40168$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 25.15 - 0.309 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXIV.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	25.10	25.20	(-) 0.10	25.15	(-) 0.05
3	24.20	24.20	(±) 0.00	24.22	(-) 0.02
6	23.40	23.30	(+) 0.10	23.30	(+) 0.10
9	22.40	22.30	(+) 0.10	22.37	(+) 0.03
12	21.40	21.40	(±) 0.00	21.44	(-) 0.04
15	20.50	20.60	(-) 0.10	20.51	(-) 0.01

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind resp. ± 0.067 und ± 0.042 .

(6) Xylose.

Die Lösung wurde erhalten, indem eine abgewogene Menge der Kojima'schen Xylose in Wasser gelöst wurde.

TABELLE XXXV.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0	25.30	1.40812
3	23.35	1.36829
6	22.50	1.35218
9	20.30	1.30750
12	18.70	1.27184
15	17.50	1.24304

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.01080 t - 1.40532$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 25.21 - 0.525 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXVI.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	25.30	25.40	(-) 0.10	25.20	(+) 0.10
3	23.35	23.60	(-) 0.25	23.60	(-) 0.25
6	22.50	21.90	(+) 0.60	22.10	(+) 0.40
9	20.30	20.30	(±) 0.00	20.50	(-) 0.20
12	18.70	18.90	(-) 0.20	18.90	(-) 0.20
15	17.50	17.50	(±) 0.00	17.30	(+) 0.20

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind resp. ± 0.231 und ± 0.200 .

Die folgenden Resultate wurden nach Gebrauch von 20 cc. der 10 normalen HCl, anstatt der 5 normalen erhalten. Die Zuckerarten, die bei diesen Experimenten gebraucht wurden, waren dieselben wie in den vorherigen Experimenten.

Die mit den Hexosen erhaltenen Resultate:

(1) *Glukose.*

TABELLE XXXVII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0	25.40	1.40483
2	22.65	1.35507
4	21.00	1.32222
6	19.48	1.28959
8	17.73	1.24871
10	16.38	1.21431
12	15.13	1.17984

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.01839 t - 1.39813$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 24.68 - 0.833 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXVIII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	25.40	25.01	(+) 0.39	24.68	(+) 0.72
2	22.65	22.98	(-) 0.33	23.01	(-) 0.36
4	21.00	21.11	(-) 0.11	21.35	(-) 0.35
6	19.48	19.40	(-) 0.08	19.68	(-) 0.20
8	17.73	17.82	(-) 0.09	18.02	(-) 0.29
10	16.38	16.38	(±) 0.00	16.35	(+) 0.03
12	15.13	15.05	(+) 0.08	14.68	(+) 0.45

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.164 und ± 0.318 .

(2) *Mannose.*

TABELLE XXXIX.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0	24.58	1.39058
2	22.48	1.35180
4	19.73	1.29513
6	17.75	1.24920
8	15.95	1.20276
10	14.23	1.15320
12	13.00	1.11394

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.02356 t - 1.39230$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 24.14 - 0.983 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXX.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	24.58	24.68	(-) 0.10	24.14	(+) 0.44
2	22.48	22.14	(+) 0.34	22.17	(+) 0.31
4	19.73	19.86	(-) 0.13	20.21	(-) 0.48
6	17.75	17.82	(-) 0.07	18.24	(-) 0.49
8	15.95	15.99	(-) 0.04	16.28	(-) 0.33
10	14.23	14.35	(-) 0.12	14.31	(-) 0.08
12	13.00	12.87	(+) 0.13	12.34	(+) 0.66

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respective ± 0.129 und ± 0.347 .

(3) Galaktose.

TABELLE XXXXI.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0	22.80	1.35793
2	20.30	1.30750
4	19.20	1.28330
6	17.80	1.25042
8	16.60	1.22011
10	15.8)	1.19866
12	15.13	1.17984

Die experimentalen Gleichungen werden

$$-\log C = 0.01456 t - 1.34418$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 21.94 - 0.618 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXXII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	22.80	22.09	(+) 0.71	21.94	(+) 0.86
2	20.30	20.66	(-) 0.36	20.70	(-) 0.40
4	19.20	19.32	(-) 0.12	19.47	(-) 0.27
6	17.80	18.06	(-) 0.26	18.23	(-) 0.43
8	16.60	16.89	(-) 0.29	17.00	(-) 0.40
10	15.80	15.80	(±) 0.00	15.76	(+) 0.04
12	15.13	14.77	(+) 0.36	14.52	(+) 0.62

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.293 und ± 0.394 .

(4) *Fruktose.*

TABELLE XXXXIII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0.00	24.5	1.38917
0.25	18.0	1.25527
0.50	11.1	1.04552
0.75	7.1	0.85126
1.00	5.0	0.69897
1.33	2.9	0.46240

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.70976 t - 1.40346$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 21.84 - 16.309 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXIV.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0.00	24.5	25.3	(-) 0.8	21.8	(+) 2.7
0.25	18.0	16.8	(+) 1.2	17.8	(+) 0.2
0.50	11.1	11.2	(-) 0.1	13.7	(-) 2.7
0.75	7.1	7.4	(-) 0.3	9.6	(-) 2.5
1.00	5.0	4.9	(-) 0.1	5.5	(-) 0.5
1.33	2.9	2.9	(±) 0.0	0.2	(+) 2.7

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.558 und ± 2.010 .

Die mit den Pentosen erhaltenen Resultate:

(5) *Arabinose.*

TABELLE XXXV.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0	25.10	1.39967
2	23.45	1.37014
4	21.70	1.33646
6	20.00	1.30103
8	18.60	1.26951
10	17.20	1.23553
12	15.85	1.20003

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.01670 t - 1.40197$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 24.92 - 0.774 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXXVI.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	25.10	25.23	(-) 0.13	24.92	(+) 0.18
2	23.45	23.37	(+) 0.08	23.37	(+) 0.08
4	21.70	21.64	(+) 0.06	21.82	(-) 0.12
6	20.00	20.03	(-) 0.03	20.28	(-) 0.28
8	18.60	18.55	(+) 0.05	18.73	(-) 0.13
10	17.20	17.18	(+) 0.02	17.18	(+) 0.02
12	15.85	15.91	(+) 0.06	15.63	(+) 0.22

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind resp. ± 0.056 und ± 0.134 .

(6) Xylose.

TABELLE XXXXVII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	C.	log C.
0	25.30	1.40312
2	23.05	1.36267
4	20.40	1.30963
6	18.00	1.25527
8	15.85	1.20003
10	13.70	1.13672
12	12.30	1.08991

Die experimentalen Gleichungen sind

$$-\log C = 0.02681 t - 1.41191$$

für eine monomolekulare Gleichung und

$$x = 25.04 - 1.112 t$$

für eine lineare Gleichung.

Die berechneten Werte und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XXXXVIII.

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Durch eine monomolekulare Gleichung.			Durch eine lineare Gleichung.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.	Berechnet.	Unterschied.
0	25.30	25.82	(-) 0.52	25.04	(+) 0.26
2	23.05	22.82	(+) 0.23	22.82	(+) 0.23
4	20.40	20.17	(+) 0.23	20.59	(+) 0.19
6	18.00	17.83	(+) 0.17	18.37	(-) 0.37
8	15.85	15.76	(+) 0.09	16.14	(-) 0.29
10	13.70	13.79	(-) 0.23	13.92	(-) 0.22
12	12.30	12.31	(-) 0.01	11.70	(+) 0.60

Die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung sind respektive ± 0.207 und ± 0.268 .

In der folgenden Tabelle sind die wahrscheinlichen Fehler unserer Resultate angegeben.

TABELLE XXXXIX.

5 normale.

Zucker.	Werte der wahrscheinlichen Fehler.	
	Durch eine monomolekulare Gleichung.	Durch eine lineare Gleichung.
1. Glukose	0.090	0.113
2. Monnose	0.119	0.153
3. Galaktose	0.088	0.092
4. Fruktose	0.355	1.081
5. Arabinose	0.067	0.042
6. Xylose	0.231	0.200

10 normale.

7. Glukose	0.164	0.318
8. Mannose	0.129	0.347
9. Galaktose	0.293	0.394
10. Fruktose	0.558	2.010
11. Arabinose	0.056	0.134
12. Xylose	0.207	0.268

Auch auf diese Weise wurde beobachtet, dass die wahrscheinlichen Fehler, wenn sie durch eine monomolekulare Gleichung berechnet sind, immer kleiner sind als diejenigen einer linearen Gleichung, mit Ausnahme von (5) und (6). Daher müssen sich Monosacchariden mit HCl nach einer monomolekularen Reaktion zersetzen.

Aus den obigen Resultaten geht klar hervor, dass in der verdünnten Hexosen- und Pentosen-Lösung die Zuckerarten mit HCl nach einer monomolekularen Reaktion bei 100°C zersetzt worden wären. Das Verhältnis der Zersetzung jeder Zuckerart mit HCl zu wissen ist wichtig für die Untersuchung der einfachen Zuckerarten, welche die Polysacchariden bilden, und ebenso für die Bestimmung ihres Verhältnisses vom Standpunkt der Hydrolysenprodukte, wie schon festgestellt wurde. Die folgenden experimentalen Gleichungen wurden aus Experimenten gewonnen, in denen 20 cc. der 5 normalen HCl zu 50 cc. der 25% Zuckerlösung hinzugefügt und auf 100°C erhitzt wurden.

Für Glukose	$-\log C = 0.00572 t - 1.39432.$
Für Mannose	$-\log C = 0.00630 t - 1.38764.$
Für Galaktose	$-\log C = 0.00414 t - 1.35205.$
Für Fruktose	$-\log C = 0.23514 t - 1.39267.$
Für Arabinose	$-\log C = 0.00589 t - 1.40168.$
Für Xylose	$-\log C = 0.01080 t - 1.40532.$

Daher wurden die Geschwindigkeitskonstanten folgendermassen klargelegt:—

Für Glukose	0.00572.
Für Mannose	0.00630.
Für Galaktose	0.00414.
Für Fruktose	0.23514.
Für Arabinose	0.00589.
Für Xylose	0.01080.

Aus den obigen Angaben ersehen wir, dass die Geschwindigkeitskonstante der Fruktose die grösste und die der Galaktose die kleinste ist. Die Konstante der Mannose ist höher als die der anderen Aldosen unter den Hexosen, während Xylose auch in dieser Hinsicht höher ist als Arabinose.

Die Geschwindigkeitskonstanten vermehren sich in folgender Reihenfolge:—

Galaktose→, Glukose→, Arabinose→, Mannose→, Xylose→, Fruktose,

was die Grade der Empfindlichkeit gegen die Wirkung des HCl zeigt.

Diese Tatsachen beweisen die Richtigkeit der von Conrad und Guhtzeit¹⁾ erlangten Resultate, welche zeigten, dass wenn die Hexosen mit HCl behandelt wurden, die Menge des unzersetzt gebliebenen Zuckers mit Galaktose die grösste war, während Fruktose vollständig zersetzt wurde.

Derselbe Schluss wurde auch erreicht, wenn 10 normale HCl statt 5 gebraucht wurde.

Die experimentalen Gleichungen waren folgende:—

Für Glukose	$-\log C = 0.01839 t - 1.39813.$
Für Mannose	$-\log C = 0.02356 t - 1.39230.$
Für Galaktose	$-\log C = 0.01456 t - 1.34418.$
Für Fruktose	$-\log C = 0.70976 t - 1.40346.$
Für Arabinose	$-\log C = 0.01670 t - 1.40197.$
Für Xylose	$-\log C = 0.02681 t - 1.41191.$

Deshalb wurden die Geschwindigkeitskonstanten folgendermassen bestimmt:—

Für Glukose	0.01839.
Für Mannose	0.02356.
Für Galaktose	0.01456.
Für Fruktose	0.70976.
Für Arabinose	0.01670.
Für Xylose	0.02681.

Beim Vergleichen beider Geschwindigkeitskonstanten erhielten wir das folgende Verhältnis:—

TABELLE L.

Zucker.	5 N. HCl.	10 N. HCl.
Aldohexosen.		
Glukose.	1	3.2
Mannose.	1	3.5
Galaktose.	1	3.7
Mittelwert.	1	3.5
Ketohexosen.		
Fruktose.	1	3.0
Aldopentosen.		
Arabinose.	1	2.5
Xylose.	1	2.8
Mittelwert.	1	2.7

1) Conrad u. Guhtzeit:—loc. cit.

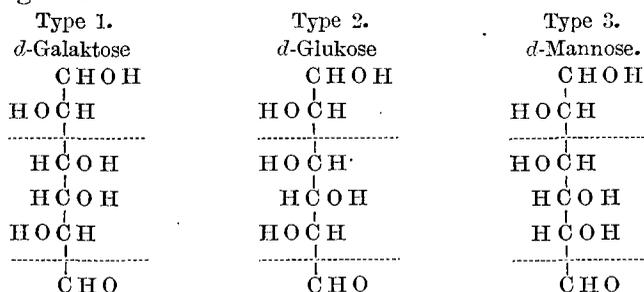
Daraus sehen wir, dass das Verhältnis in den beiden Fällen der Aldohexosen und Aldopentosen fast konstante Werte zeigt, das Verhältnis der Hexosen jedoch höher ist als das der Pentosen, während das Verhältnis der Fruktose zwischen denen der Hexosen und Pentosen liegt.

Obwohl Harrison¹⁾ der Ansicht ist, dass die erste Veränderung der Fruktose und Glukose durch Säure eine dimolekulare Reaktion sei, sind unsere Resultate verschieden. Dies mag vielleicht an der Konzentration des Zuckers und der benutzten HCl liegen, während in unserem Fall die Zuckerkonzentration sehr verdünnt und die HCl verhältnismässig hoch war. Diese Gründe erklären auch die Unterschiede der von Conrad und Guhtzeit²⁾, Wohl³⁾, Kiermeyer⁴⁾, und Harrison⁵⁾ gegebenen Resultate.

Die Richtigkeit unserer Gründe wird vielleicht durch Harrison's Resultate bestätigt werden, dass nämlich in der stärkeren Zuckerlösung die Grenze, auf welcher sich das Verhältnis Isomaltose : Glukose bewegt, höher ist.

Nun wollen wir die Geschwindigkeitskonstanten und die Konfiguration des Zuckers vergleichen.

Konfiguration.



Geschwindigkeitskonstanten.

0.00414

0.00572

0.00630.

Aus diesem Vergleich ersehen wir, dass die Zuckerarten, welche zu dem ersten Typus der Konfiguration gehören, in Hinsicht auf die

1) Harrison: -loc. cit.

2) Conrad und Guhtzeit: -loc. cit.

3) Wohl: -loc. cit.

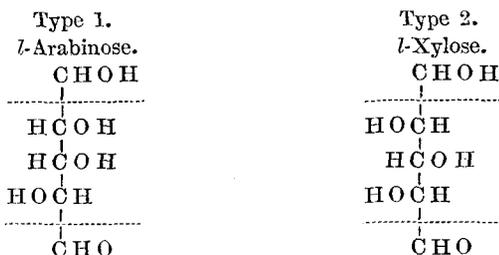
4) Kiermeyer: -loc. cit.

5) Harrison: -loc. cit.

Wenn die Resultate nach einer monomolekularen Reaktion behandelt werden, wobei unsere beobachteten Werte mit den theoretischen Werten besser übereinstimmen als Murschhauser's Resultate, so liegt das daran, dass bei unseren Experimenten eine verdünnte Lösung von Potassiumpermanganat gebraucht wurde.

Säure-Zersetzung beständiger sind als diejenigen des zweiten Typus. Und vermutlich sind diejenigen des dritten Typus am unbeständigsten. Ferner vergleichen wir die obigen Resultate mit denen der Pentosen.

Konfiguration.



Geschwindigkeitskonstanten.

0.00589

0.01080.

Wir finden, dass diese Wirkung auf der Konfiguration zwischen den punktierten Linien beruht.

Wir wollen ferner die Schmelzpunkte des Zuckers und die Verbrennungswärme mit den Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung durch Säure vergleichen.

TABELLE LI.

Zucker.	Geschwindigkeitskonstanten.	Verbrennungswärme. (für 1 Gm. Mol.)	Schmelzpunkt. C. ^o
Aldohexosen.			
Mannose.	0.00630	676.0 (berech.)	132
Glukose.	0.00572	673.7 (St.)	146
Galaktose.	0.00414	669.9 (St.)	166-168
Ketohexosen.			
Frktose.	0.23514	675.9 (St.)	95-105
Aldopentosen.			
Arabinose.	0.00589	558.3 (St.)	160
Xylose.	0.01080	561.9 (St.)	126

Berechnet:—Die Verbrennungswärme der Arabinose und Glukose für ein Gramm Molekül ist 558.3 resp. 669.9 Cal. (St.) und diejenige des entsprechenden Alkohols, nämlich Arabite und Dulcite, 612.0 und 723.9 Cal. (St.)

612.0—558.3=53.7 Cal.

723.9—669.9=54.0 Cal.

Darum sind 53.9 Cal. die Zunahme der Verbrennungswärme, was an den zwei Atomen Hydrogen liegt, weil die molekularen Formeln $C_5H_{12}O_5$, $C_6H_{14}O_6$, $C_5H_{10}O_5$, und $C_6H_{12}O_6$ sind.

Die Verbrennungswärme des Mannit ist 729.9 Cal. So haben wir die Verbrennungswärme der Mannose oder des entsprechenden Zuckers des Mannit

729.9—53.9=676.0 Cal.

St.:—Stohman und Langbein: J. pract. chim., (2), 45, 305.

Schmelzpunkt:—Brown: Handbook of sugar analysis.

Aus diesem Vergleich kann man ersehen, dass die Ordnung der Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung durch Säure derjenigen der Verbrennungswärme gleich, und derjenigen der Schmelzpunkte im Falle von Pentosen und Hexosen des Aldosen-Typus entgegengesetzt ist, welche Eigenschaften von der Konfiguration des Zuckers abgeleitet werden müssen. Die Zuckerarten, die eine höhere Verbrennungswärme und einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, werden schneller zersetzt als die Zuckerarten, die eine niedrigere Verbrennungswärme und einen höheren Schmelzpunkt haben wie im Falle der Pentosen und Hexosen des Aldosen-Typus.

Es ist sehr interessant, diese Resultate mit dem von Votocek und Nemecek¹⁾ angegebenen Verhältnis der Oxydation des Zuckers mit Brom zu vergleichen.

TABELLE LII.

Zucker.	Unoxydierter Zucker. %	Geschwindigkeitskonstanten der Säure-Zersetzung.
<i>d</i> -Galaktose.	5.10	0.00414
<i>d</i> -Glukose.	22.20	0.00572
<i>l</i> -Arabinose.	7.56	0.00589
<i>l</i> -Xylose.	25.68	0.01080
<i>d</i> -Fruktose.	100.00	0.23514

Die Ordnung der Oxydation ist gerade umgekehrt zu der Ordnung der Zuckerzersetzung durch Mineralsäure in allen Pentosen und Hexosen. Und dies kann auch für diese Zuckerarten im allgemeinen mit Ausnahme der Arabinose und Glukose gesagt werden.

1) Votocek und Nemecek: -Z. Zuckerind. Böhmen, 34, 399.

Zersetzung der Monosacchariden mit Schwefelsäure: -

Behandeln wir 50 cc. einer 25% Lösung mit 20 cc. einer 5 normalen Schwefelsäure während 3 Stunden, so erhalten wir das folgende Resultate, das sich auf die zurückbleibende Zuckermenge gründet: -

Fruktose 30.38 prozent

Vergleichen wir dieses Resultat mit dem, das wir für HCl erhielten, so bekommen wir das folgende Verhältnis: -

5 N. HCl.	5 N H ₂ SO ₄ .	Verhältnis. (%)
19.71 (berechn.)	30.38	64.9

b. Säurehydrolyse des Mannans.

Es ist sehr wichtig, die Menge des durch Hydrolyse erzeugten, reduzierenden Zuckers zu kennen, um die molekulare Struktur der Polysacchariden untersuchen zu können. Besonders was das Mannan betrifft, das sich aus verschiedenen Zuckerarten zusammensetzt, deren Widerstände gegen Mineralsäuren verschieden sind, so müssen seine Hydrolysenprodukte zu der Zeit, in der die Menge des reduzierenden Zuckers ihren höchsten Grad erreicht, untersucht werden.

Das Mannan wurde mit H_2SO_4 , HCl und Salicylsäure behandelt, womit wir den Moment, in dem die höchste Menge reduzierenden Zuckers erreicht war, zu bestimmen versuchten.

Das Experiment wurde ausgeführt, indem eine gewisse Menge der Probe mit der Säure in einen Erlenmeyer'schen Kolben getan und dies in einem Wasserbad für eine gewisse Zeit gekocht wurde, wozu ein Rückflusskühler gebraucht wurde. Die Bestimmung der erzeugten Zuckermenge wurde begonnen, sobald das Mannan sich ganz aufgelöst hatte. Aber in dem Falle, wo die organische Säure gebraucht wurde, wurde die Probe mit einer gewissen Menge organischer Säure und einem gewissen Volumen Wasser in eine Flasche getan und in einer Autoklave unter 3.5 atmosphärischen Druck für eine gewisse Zeit erhitzt.

Die benutzte Probe enthielt 11.08% Feuchtigkeit und 0.57% Asche.

(1) *Hydrolyse des Mannans mit Schwefelsäure.*

Ein Gramm der Probe wurde mit 100 cc. einer 2%, 5% und 10% Schwefelsäure hydrolysiert. Zu einer bestimmten Zeit wurden 10 cc. der hydrolysierten Lösung herausgenommen, in einen 100 cc. Messkolben getan und mit $NaOH$ neutralisiert. Nach Kühlung wurde sie bis zum Volumen mit destilliertem Wasser aufgefüllt und die Menge des reduzierenden Zuckers in dieser Lösung durch die Bertrand'sche Methode bestimmt. Es wurde beobachtet, dass der Gehalt des reduzierenden Zuckers sich gemäss der Erhitzungszeit auf folgende Weise verändert:—

TABELLE LIII.

(2% H₂SO₄.)

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Ausbeute des reduzierenden Zuckers. %
35	89.86
36	89.86
37	89.86
39	92.54
41	93.18
45	93.18
50	92.54

TABELLE LIV.

(5% H₂SO₄.)

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Ausbeute des reduzierenden Zuckers. %
18	89.86
19	89.86
20	89.86
22	89.86
25	89.86

TABELLE LV.

(10% H₂SO₄.)

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Ausbeute des reduzierenden Zuckers. %
9	86.19
10	87.41
11	87.41
12	87.41
15	87.41
18	87.41

Die höchsten Erträge in kürzester Zeit wurden in 41, 18 resp. 10 Stunden erhalten, wenn 2%, 5% und 10% H₂SO₄ gebraucht

wurde. Je stärker die benutzte Säure desto kleiner war der Gehalt des reduzierenden Zuckers.

(2) *Hydrolyse des Mannans mit Salzsäure.*

Ein Gramm der Probe wurde mit 100 cc. einer 1%, 2% resp. 6% HCl hydrolysiert. Die nachfolgende Behandlung war ganz die gleiche wie im vorherigen Falle.

TABELLE LVI.

(1% HCl.)

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Ausbeute des reduzierenden Zuckers. %
20	88.61
21	93.46
22	96.55
23	96.55
24	96.55
25	96.55
26	94.87

TABELLE LVII.

(2% HCl.)

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Ausbeute des reduzierenden Zuckers. %
10	89.57
11	89.57
12	90.05
13	89.57
14	87.40
15	87.40

TABELLE LVIII.

(6% HCl.)

Zeit der Erhitzung in Stunden.	Ausbeute des reduzierenden Zuckers. %
2	87.40
3	88.61
4	87.40
5	86.20
6	83.79

Als das Mannan mit einer 1%, 2% und 6% Lösung behandelt wurde, wurden die Höchsterträge reduzierenden Zuckers in kürzester Zeit in 22, 12 resp. 3 Stunden erzielt. Es wurde auch beobachtet, dass die stärkere Säure die kleinere Menge reduzierenden Zuckers produzierte.

(3) *Hydrolyse des Mannans mit Salicylsäure.*

Ein Gramm Mannan, 50 cc. Wasser und die folgenden Mengen Salicylsäure wurden in eine Flasche getan und in einer Autoklave unter 3.5 atmosphärischem Druck für 2.5 Stunden erhitzt. Die erzeugte Lösung wurde mit einer NaOH Lösung neutralisiert und gekühlt und dann bis zu 250 cc. mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Menge der Salicylsäure Gramm.

(1)	0.5
(2)	1.0
(3)	1.5

Die Mengen des reduzierenden Zuckers in 10 cc. dieser Lösung wurden durch die Bertrand'sche Methode bestimmt.

Die Erträge des reduzierenden Zuckers waren:—

	%
(1)	86.44
(2)	92.05
(3)	89.37

Es wurde bemerkt, dass in (1) noch etwas unzersetztes Mannan zurückblieb und in (2) und (3) kein unzersetztes Mannan übrig war, aber nach Verdünnung wurden einige unlösliche Krystalle von Salicylsäure übriggelassen, welche durch Filtrieren entfernt wurden.

Dann wurden 200 cc. dieser Lösung in eine Flasche mit 15 cc. einer 1.125% HCl Lösung getan und während 2 Stunden in einem kochenden Wasserbade erhitzt, wozu ein Rückflusskühler gebraucht wurde. Dann wurde es gekühlt, mit einer NaOH Lösung neutralisiert und bis zu 250 cc. aufgefüllt. Mit dieser Behandlung erhielt man die folgenden Mengen:—

	%
(1)	88.51
(2)	85.46
(3)	83.94

Man kann sagen, dass in (1) die Hydrolyse in der ersten Behandlung nicht vollkommen war. Als bei der zweiten Behandlung das zurückbleibende Mannan hydrolysiert wurde, nahmen die Mengen des reduzierenden Zuckers zu; aber als ein Teil des reduzierenden Zuckers, der durch die erste Behandlung erzeugt worden war, in der

zweiten Behandlung zersetzt wurde, war die totale Menge kleiner als diejenige, welche in dem Falle gewonnen wurde, als sie mit 1% HCl behandelt wurde. In (2) war die Hydrolyse in der ersten Behandlung ziemlich vollständig, zeigte aber eine kleinere Menge als in dem Fall, wo das Mannan mit 1% HCl behandelt wurde. In der zweiten Behandlung wurde der schon vorhandene reduzierende Zucker teilweise zersetzt und die Menge des reduzierenden Zuckers nahm ab. In (3) begann die Zersetzung des reduzierenden Zuckers sogar schon während der ersten Behandlung und in der zweiten Behandlung war dies noch ausgesprochener.

In diesen Experimenten konnten wir also unseren Zweck nicht erreichen.

Durch die obigen Experimente kamen wir zu folgendem Schluss:—

(1) Der höchste Ertrag wurde gewonnen, wenn das Mannan mit einer 1% HCl Lösung bei 100°C 22 Stunden lang behandelt wurde. Nach Berechnung der Menge des hydrolysierten Mannans bekamen wir

$$96.55 \times 0.9 = 86.90$$

worin 0.9 der Koeffizient für Polysacchariden ist.

Als die Probe 11.08% Wasser als Feuchtigkeit und 0.57% Asche enthielt, belief sich die wirkliche Menge des Mannans auf

$$100 - 11.08 - 0.57 = 88.35\%$$

Deshalb ist der Verlust des Mannans gleich

$$88.35 - 86.90 = 1.45\%,$$

was als unlösliche Substanz nach der Hydrolyse übrig bleiben würde, denn dieser Wert stimmt gut mit dem wirklich erhaltenen Wert von 1.57% überein, wie auf Seite 237 gezeigt ist. Dies zeigt, dass es fast keine Zersetzung des Zuckers gibt.

(2) Je stärker die gebrauchte Säure, desto kleiner war der Gehalt des reduzierenden Zuckers, wie in der folgenden Tabelle gezeigt wird:—

TABELLE LIX.

Für Salzsäure.

Konzentration der Säure. %	Zeit der Erhitzung in Stunden.	Menge des Zuckers. %
1	22	96.55
2	12	90.05
6	3	88.61

Für Schwefelsäure.

TABELLE LX.

Konzentration der Säure. %	Zeit der Erhitzung in Stunden.	Menge des Zuckers. %
2	41	93.18
5	18	89.86
10	10	87.41

In dieser Tabelle wurde die kleinste Zeitdauer angegeben, in welcher der Höchstgehalt reduzierenden Zuckers gewonnen wurde.

c. Enzymische Hydrolyse des Mannans.

Ogleich einige Resultate über die enzymische Verflüssigung und Verzuckerung des Mannans schon von Mayeda¹⁾ veröffentlicht worden sind, wiederholten wir das die Verflüssigung und Verzuckerung durch Enzyme betreffende Experiment. Dies geschah, weil wir die bereits berechneten Resultate, dass reduzierender Zucker nur durch Verflüssigung des Mannans erzeugt würde, nicht ohne weiteres glauben konnten. Einige physiko-chemische Bemerkungen über diese Resultate sind auch hinzugefügt worden.

Bei diesem Experiment wurde die Verflüssigung mit Ostwald'schen Viskosimeter und die Verzuckerung durch Bestimmung der reduzierenden Zuckermenge mit der Bertrand'schen Methode gemessen. Nach Mayeda²⁾ erreichen die verflüssigenden und verzuckernden Kräfte der Mannase auf das Mannan bei einer neutralen Reaktion ihren Höhepunkt und ihre Kraft wird durch das Hinzutun einer kleinen Menge Säure oder Alkali nicht berührt. Wir gebrauchten deshalb in unserem Experiment eine möglichst neutrale Reaktion.

Die Zusammensetzung der gebrauchten Probe war folgende:—

TABELLE LXI.

	%
Wasser.	6.77
Asche.	0.72
Stickstoff.	—
Reduzierender Zucker (als Glukose.).	93.50

(1) Mayeda:—loc. cit.

(2) Mayeda:—loc. cit.

(1) *Enzymische Wirkung des Pankreatins.*(a) *Verflüssigende Kraft des Pankreatins.*

Die folgenden drei Mischungen wurden in getrennte Flaschen getan und in einem Thermostat bei einer Temperatur von 30°C gehalten. Die Viskosität der Lösung wurde dann zu einer bestimmten Zeit bei 15°C mit dem Ostwald'schen Viskosimeter gemessen.

a) Erste Mischung: 100 cc. der Mannanlösung, 2 cc. der 5% Pankreatinlösung und 2 cc. Toluol wurden gemischt.

b) Zweite Mischung: Anstatt der Pankreatinlösung der ersten Mischung wurde eine gekochte Pankreatinlösung dazugetan.

c) Dritte Mischung: Anstatt der Pankreatinlösung der ersten Mischung wurde destilliertes Wasser gebraucht.

Die Mannanlösung enthielt in 100 cc. Wasser 0.25 Gramm Mannan und die für das Ausfließen des Wassers benötigte Zeit betrug 8.1 Sekunden.

TABELLE LXII.

(pH 6.2)

Zeit der Verdauung in Stunden.	Zeit des Ausfließens in Sekunden.		
	Erste Mischung.	Zweite Mischung.	Dritte Mischung.
0	70.0	69.6	66.3
2	69.9	70.4	66.5
4	70.4	70.4	66.5
8	70.0	69.8	64.8

Diese Resultate zeigen, dass Pankreatin keinerlei verflüssigende Kraft hat.

(b) *Verzuckernde Kraft des Pankreatins.*

Die Pankreatinlösung produzierte aus dem Mannan keinerlei reduzierenden Zucker, obwohl die obige Mischung mit Toluol eine Woche lang in einem Thermostaten auf 30°C gehalten wurde.

(2) *Enzymische Wirkung der Takadiastase.*(a) *Verflüssigende Kraft der Takadiastase.*

100 cc. der 0.1530% Mannanlösung wurden mit 2 cc. Toluol und einer 5% Takadiastaselösung von 2, 4, resp. 6 cc. in eine Flasche

getan und in einem Thermostaten für eine bestimmte Zeit bei 30°C. gehalten. Dann wurde die Viskosität der Lösung bei 15°C. gemessen. Die für das Ausfließen des Wassers benötigte Zeit war 8.1 Sekunden.

Erste Mischung: 2 cc. Takadiastaselösung wurden gebraucht.

Zweite Mischung: 4 cc. Takadiastaselösung wurden gebraucht.

Dritte Mischung: 6 cc. Takadiastaselösung wurden gebraucht.

Vierte Mischung: 2 cc. gekochter Takadiastaselösung wurden gebraucht.

TABELLE LXIII.

(pH 7.0, 7.0, 6.8 und 7.0 resp.)

Zeit der Verdauung in Stunden.	Zeit des Ausfließens in Sekunden.			
	1. Misch.	2. Misch.	3. Misch.	4. Misch.
0	51.8	40.8	41.8	72.2
1	39.2	27.6	23.0	—
2	33.0	23.6	19.6	69.0
3	28.8	20.0	17.0	67.6
4	26.6	18.2	15.0	—
6	22.4	15.2	13.0	—
8	20.2	13.4	11.6	—
24	14.6	11.2	9.6	63.2

Wir bemerken, dass Takadiastase das Mannan in der Lösung stark verflüssigt, obgleich nur eine geringe Veränderung der Viskosität durch die Zeit ohne enzymische Wirkung beobachtet wird.

Physiko-chemische Betrachtung der Resultate.

Was die enzymische Wirkung anbelangt, war es seit vielen Jahren bekannt, dass sie auf der einen Seite die Verbindungen zwischen Enzym und Substanz und auf der anderen Seite diejenigen zwischen Enzym und dem Reaktionsprodukte erzeugt. Obgleich der Ausdruck „, monomolekular“ im allgemeinen so gebraucht wird, dass er die dynamische Phase dieser Beziehung bezeichnet, so finden wir doch in manchen Fällen eine enzymische Wirkung, welche der monomolekularen Gleichung nicht entspricht. Demzufolge werden von vielen Autoren verschiedene mathematische Ausdrücke gegeben, um die Dynamik der enzymischen Wirkung anzuzeigen. Aber fast alle diese Ausdrücke sind nur eine Modifikation einer monomolekularen chemischen Gleichung.

In den Fällen der Verflüssigung des Mannans in unseren Studien ist der Ausdruck für monomolekulare chemische Reaktion nicht gültig.

Wir prüften die von Michaelis und Menton¹⁾ gegebene Gleichung, welche die Inversion der Sucrose durch Invertase untersuchten, und welche Licht auf eine dynamische Phase dieser enzymischen Wirkung geworfen haben, um zu entscheiden, ob sie im Falle der Verflüssigung des Mannans gültig ist oder nicht. Die von Michaelis und Menton gegebene Gleichung ist folgende:—

$$m \ln \frac{a}{a-x} + nx = Kt.$$

worin, n und K Konstanten sind, und a die Anfangskonzentration der Sucrose.

Um diese Gleichung auf unseren Fall anzuwenden, verwandeln wir sie in die folgende Form:—

$$\ln \frac{a}{a-x} + Nx = Kt.$$

Nachdem wir die bei der ersten Mischung gegebenen Resultate eingesetzt haben, bekommen wir, indem wir die Methode der kleinsten Quadrate anwenden:—

$$\begin{array}{ll} N & -0.02019 \\ K & 0.0340 \end{array} \quad \begin{array}{ll} N' & 0.002493 \end{array}$$

Wenn wir den Wert von N für jedes Resultat einsetzen, werden die folgenden Werte von K berechnet:—

TABELLE LXIV.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Wert von K .
1	0.0243
2	0.0357
3	0.0402
4	0.0394
	0.0408
8	0.0369
24	0.0205

1) Michaelis und Menton:—Biochem. Z., 49. (1913), 333.

N' ist die Konstante für relative Viskosität, entsprechend dem N der obigen Gleichung, und wird aus dem Wert von N berechnet, der durch die Zeit des Wasserausfließens dividiert wird.

Die Geschwindigkeitskonstante K ist gleich derjenigen der relativen Viskosität.

Wir finden, dass der wahrscheinliche Fehler einer einzigen Beobachtung von $K \pm 0.0055$ ist.

Wenn wir die Tatsache nach derselben, der Gleichung entsprechenden Methode behandeln, erhalten wir für (2) und (3) folgende Resultate:—

TABELLE LXV.

	Wert von N .	Wert von N'	Wert von K .	Wahrscheinliche Fehler.
(2)	0.02725	0.003364	0.0403	0.00713
(3)	0.02888	0.003565	0.0570	0.00291

Obgleich die wahrscheinlichen Fehler, wie aus den obigen Tatsachen zu ersehen ist, ziemlich gross sind, kann man doch sagen, dass die Gleichung, selbst in dem Falle der Mannan-Verflüssigung durch Takadiastase, ziemlich gültig ist.

Seit die Verflüssigung des Mannans nach der Michaelis'schen Gleichung, wie oben bewiesen, fortschritt, kann die Geschwindigkeit der Verflüssigung vernünftigerweise mit K in der Gleichung verglichen werden.

Die durch die Michaelis'sche Gleichung berechneten Geschwindigkeitskonstanten K mit verschiedenen Konzentrationen der Takadiastase werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE LXVI.

Relative Konzentration von Takadiastase	Wert von K .
1	0.0340
2	0.0403
3	0.0570

Aus den obigen Resultaten ersehen wir, dass mit der Konzentration der Enzyme die Werte der Geschwindigkeitskonstanten zunehmen, nämlich wenn die relativen Konzentrationen des Enzymes 1:2:3 sind, werden die relativen Werte der Geschwindigkeitskonstanten ungefähr

3:4:5. Aber die Werte der Geschwindigkeitskonstanten nehmen nicht proportional zu der relativen Konzentration der Takadiastase zu. Dies wird vielleicht durch die Tatsache erklärt, dass sich die Reaktions-Produkte mit den Enzymen verbinden.

(b) *Verzuckerungskraft der Takadiastase.*

Wir konnten nicht die Zunahme reduzierenden Zuckers bemerken, obgleich wir die Mischung von 10 cc. einer 0.1% Takadiastaselösung, 100 cc. der Mannanlösung, welche 0.1186 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser enthält und 2 cc. Toluol, bei 30°C in einem Thermostaten hielten.

Der pH Wert der Lösung war 6.2.

(c) *Das durch Takadiastase verflüssigte Mannan.*

Um die Beziehung zwischen der Verflüssigung der Mannanlösung und den durch die Takadiastasewirkung erhaltenen Produkten klar zu legen, wurden 20 cc. Toluol und 80 cc. einer 1% Takadiastaselösung zu 1200 cc. einer 0.5% Mannanlösung hinzugefügt. Nachdem diese Mischung in einem Thermostat bei 30°C gehalten war, wurden die Viskosität, das spezifische Gewicht, die Menge des reduzierenden Zuckers und das Mannan gemessen. Nachdem 50 cc. der verflüssigten Lösung in einen Becher getan waren, wurden 4 cc. des Bertrand'schen Reagens hinzugefügt, um die Mengen reduzierenden Zuckers und des Mannans zu bestimmen. Die Menge des reduzierenden Zuckers in 20 cc. des Filtrates wurde durch die Bertrand'schen Methode bestimmt. Der durch die Hinzufügung des Bertrand'schen Reagens erzeugte Niederschlag wurde auf einem tarierten Filtrierpapier gesammelt, mit etwas Wasser gewaschen und mit 30% Alkohol bearbeitet bis die Alkali Reaktion für Litmus aufhörte in Erscheinung zu treten. Daher enthielt der Niederschlag Kupferoxyd.

Die Viskosität wurde mit Ostwald'schene Viskosimeter gemessen, und in diesem Falle betrug die Zeit des Wasserausfließens 8.1 Sekunden bei 15°C.

Die Menge des reduzierenden Zuckers wurde durch das Volumen der benutzten 0.1% KMnO_4 Lösung angezeigt.

TABELLE LXVII.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Viskosität. Zeit des Ausfliessens in Sekunden.	Die dem red. Zucker entsprechende Menge von KMnO_4 cc.	Spezifisches Gewicht.	Menge von Cu-Mannan Verbindung. Gramm.
2	29.8	10	1.0012	0.1690
4	20.8	11	1.0012	0.1668
6	17.8	10	1.0013	0.1684
8	16.4	11	1.0012	0.1667
24	11.6	11	1.0012	0.1665
30	10.8	11	1.0013	0.1690

Die gefundene Menge des reduzierenden Zuckers wird nicht vermehrt wie in dem früheren Experiment festgestellt wurde, sondern der gewonnene Zucker ist fast ausschliesslich auf Grund des reduzierenden Zuckers, der schon in der Takadiastaselösung enthalten ist, abhängig.

Auf diese Weise fanden wir, dass es keine Beziehung zwischen der Menge des Mannans und dem Fallen der Viskosität der Mannanlösung durch Takadiastase gibt. Darum kann man sagen, dass die Verflüssigung des Mannans durch Takadiastase auf der Veränderung der Mannan-Eigenschaften beruht.

(3) *Enzymatische Wirkung der Kashiwagidiastase.*

(a) *Verflüssigungskraft des Kashiwagidiastase.*

100 cc. einer 0.2048% Mannanlösung wurden mit 10 cc. einer 0.1% Kashiwagidiastaselösung und 2 cc. Toluol in eine Flasche getan und bei einer Temperatur von 30°C in einem Thermostaten gehalten. Die Viskosität der Lösung wurde zu bestimmten Zeiten bei 25°C gemessen.

Wenn die Eigenschaft des Mannans verändert wird, wird auch die Adsorptionsfähigkeit des Mannans für Kupferhydroxid, wie in einem späteren Kapitel gezeigt wird, verändert. Aber dieser Unterschied der Adsorptionfähigkeit zeigt nur eine kleinen Wirkung auf den Kupfergehalt der erzeugten Kupfer-Mannan-Verbindung. Seine Wirkung ist deshalb nicht so wichtig.

TABELLE LXVIII.

(pH 6.7)

Zeit der Verdauung in Stunden	Viskosität. Zeit des Ausfließens in Sekunden.
0	31.5
2	27.8
4	23.8
6	20.6
Wasser	5.0

Wir behandelten die Resultate dann nach der Michaelis'schen Gleichung und fanden, dass die Geschwindigkeitskonstanten einen bestimmten Wert haben.

Wir haben

$$N \quad 0.02938 \quad N' \quad 0.005876$$

$$K \quad 0.12434$$

Wenn man für jedes Resultat den Wert von N einsetzt, werden die folgenden Werte von K berechnet:—

TABELLE LXIX.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Wert von K .
2	0.1168
4	0.1266
6	0.1242

Der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung ist für $K \pm 0.00374$, und die Michaelis'sche Gleichung ist auch in diesem Falle anwendbar.

(b) *Verzuckerungskraft der Kashiwagidiastase.*

100 cc. einer 0.2174% Mannanlösung wurden mit 10 cc. einer 0.1% enzymischen Lösung und 2 cc. Toluol gemischt und 12 Tage lang auf 30°C gehalten. Aber wir konnten keinerlei Zunahme der Menge des reduzierenden Zuckers entdecken. Der pH Wert der Mischung war 6.8.

(4) *Enzymische Wirkung der Malzdiastase.*

Nachdem das pulverisierte Malz 2 Tage lang mit 20% Alkohol extrahiert wurde, wurde die Lösung durch Filtrieren getrennt. In diese Lösung wurde absoluter Alkohol hineingegossen bis die Konzentration des Alkohols auf 81–82% gestiegen war. Der durch die Behandlung gewonnene Niederschlag wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und dann in einem Vakuum getrocknet. Eine halbprozentige Lösung dieses Niederschlags wurde als Malzdiastaselösung gebraucht.

(a) *Verflüssigungskraft der Malzdiastase.*

100 cc. einer 0.2048% Mannanlösung wurden mit 10 cc. der Malzdiastaselösung und 2 cc. Toluol gemischt.

TABELLE LXX.

(Temp. 25°C und pH 6.8.)

Zeit der Verdauung in Stunden.	Viskosität. Zeit des Ausfließens in Sekunden.
0	31.5
2	24.6
4	20.5
6	16.9
Wasser	5.0

Auch in diesem Falle haben die Werte von K fast einen bestimmten Wert, wenn die Resultate nach der Michaelis'schen Gleichung behandelt werden.

Wir haben

$$N = -0.01801 \quad N' = -0.003602$$

$$K = 0.0595$$

Setzt man für jedes Resultat den Wert von N' , so werden die folgenden Werte von K berechnet:—

TABELLE LXXI.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Wert von K .
2	0.0615
4	0.0579
6	0.0600

Der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung für K ist ± 0.00124 , und auch in diesem Falle ist die Michaelis'sche Gleichung gültig.

(b) *Verzuckerungskraft der Malzdiastase.*

Es wurde dieselbe Behandlung wie in dem vorhergehenden Falle ausgeführt, aber keine Zunahme des reduzierenden Zuckers bemerkt. Der pH wert dieser Mischung war 6.8.

(5) *Enzymische Wirkung des Digestins.*

(a) *Verflüssigungskraft des Digestins.*

100 cc. einer 0.1024% Mannanlösung wurden mit 1 cc. einer Digestinlösung und 2 cc. Toluol behandelt.

TABELLE LXXII.
(Temp. 25 C° und pH 6.8.)

Zeit der Verdauung in Stunden.	Viskosität. Zeit des Ausfließens in Sekunden.
0	20.2
1	12.6
2	10.1
3	9.9
4	8.4
5	7.8
6	7.4
Wasser.	5.0

Die Michaelis'sche Gleichung anwendend, haben wir

$$N \quad -0.05803 \qquad N' \quad -0.011606$$

$$K \quad 0.04492.$$

Wir haben für jedes Resultat die folgenden Werte von K :—

TABELLE LXXIII.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Wert von K .
1	0.0310
2	0.0535
3	0.0382
4	0.0482
5	0.0464
6	0.0436

Der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung ist für $K \pm 0.005454$, die Michaelis'sche Gleichung ist auch in diesem Falle anwendbar.

(b) *Verzuckerungskraft des Digestins.*

100 cc. einer 0.1024% Mannanlösung wurden mit 10 cc. einer 0.1% Digestinlösung und 2 cc. Toluol in eine Flasche getan und in einem Thermostaten auf 30°C gehalten. Um eine bestimmte Zeit wurden 10 cc. der Lösung herausgenommen und die Menge des reduzierenden Zuckers nach der Bertrand'schen Methode gemessen. Die Resultate werden durch das Volumen der benutzten 0.1% KMnO_4 Lösung angezeigt.

TABELLE LXXIV.

(pH 6.8.)

Zeit der Verdauung in Tagen.	Die dem reduzierenden Zucker entsprechende Menge von KMnO_4 . cc.
2	4.4
3	5.7
5	7.4
6	8.0
8	8.9
9	9.3
10	9.6

Wir behandelten dann die Zersetzung des Mannans in reduzierenden Zucker durch Digestin wie eine monomolekulare Reaktion, die bei enzymischer Wirkung ganz allgemein ist.

In der monomolekularen Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gleichung ausgedrückt:—

$$d(a-x)/dt = -K(a-x),$$

worin a die Konstante und x die Konzentration des reduzierenden Zuckers zur Zeit t ist.

Diese Gleichung wird durch Integration

$$-\log(a-x) = Kt + C.$$

Wenn x_1 und x_2 die Konzentration des reduzierenden Zuckers zur Zeit t_1 und t_2 sind, wird die obige Gleichung

$$-\log(a-x_1) = Kt_1 + C \dots\dots\dots(1)$$

$$-\log(a-x_2) = Kt_2 + C \dots\dots\dots(2).$$

Subtrahieren wir die erste dieser Gleichungen von der zweiten, so haben wir:—

$$\log(a-x_2) - \log(a-x_1) = K(t_1 - t_2)$$

Deshalb

$$\log \frac{a-x_2}{a-x_1} = K(t_1 - t_2)$$

Wenn wir daher die Verbindung wählen, in der $t_1 - t_2$ gleich ist, können wir den Wert von a finden, nachdem wir jene Gleichung gelöst haben.

Die Beobachtungsgleichungen werden in diesem Experiment:—

1. $-\log(a-4.4) = 2K + C$
2. $-\log(a-5.7) = 3K + C$
3. $-\log(a-7.4) = 5K + C$
4. $-\log(a-8.0) = 6K + C$
5. $-\log(a-8.9) = 8K + C$
6. $-\log(a-9.3) = 9K + C$
7. $-\log(a-9.6) = 10K + C$

Wenn wir (1) und (2), (3) und (4), (5) und (6), (6) und (7), (2) und (3), (4) und (5) verbinden, haben wir die folgenden Gleichungen:—

$$\log \frac{a-4.4}{a-5.7} = K(3-2)$$

$$\log \frac{a-7.4}{a-8.0} = K(6-5)$$

$$\log \frac{a-8.9}{a-9.3} = K(9-8)$$

$$\log \frac{a-9.3}{a-9.6} = K(10-9)$$

$$\log \frac{a-5.7}{a-8.9} = K(5-3)$$

$$\log \frac{a-8.0}{a-8.9} = K(8-6)$$

Wenn wir (1) und (2), (3) und (4), (5) und (6) verbinden, so erhalten wir als Wert für a 10.0, 10.5 resp. 10.6; der Mittelwert ist 10.4.

Deshalb können wir die Beobachtungsgleichungen auf folgende Weise umgestalten:—

$$-\log(10.4-4.0) = -\log 6.0 = 2K + C$$

$$-\log(10.4-5.7) = -\log 4.7 = 3K + C$$

$$\begin{aligned}
 -\log (10.4-7.4) &= -\log 3.0 = 5 K+C \\
 -\log (10.4-8.0) &= -\log 2.4 = 6 K+C \\
 -\log (10.4-8.9) &= -\log 1.5 = 8 K+C \\
 -\log (10.4-9.3) &= -\log 1.1 = 9 K+C \\
 -\log (10.4-9.6) &= -\log 0.8 = 10 K+C.
 \end{aligned}$$

Wenden wir die Methode der kleinsten Quadrate auf die obigen Gleichungen an, so erhalten wir die normalen Gleichungen:—

$$319 K + 43 C = -9.05159$$

$$43 K + 7 C = -2.42815$$

Deshalb ist

$$K = 0.10690$$

$$C = 1.11355$$

Die experimentale Gleichung wird nun

$$-\log (10.4-x) = 0.10690 t - 1.00355$$

Wenn wir nun t die Werte 2, 3, 5 u. s. w. geben, können wir die entsprechend berechneten Werte von x finden.

Die berechneten und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE LXXV.

Zeit der Verdauung in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
2	4.4	4.2	(+) 0.2
3	5.7	5.6	(+) 0.1
5	7.4	7.5	(-) 0.1
6	8.0	8.1	(-) 0.1
8	8.9	9.0	(-) 0.1
9	9.3	9.3	(±) 0.0
10	9.6	9.5	(+) 0.1

Wie aus den obigen Resultaten zu ersehen ist, ist keine Veränderung für eine monomolekulare Gleichung nötig, weil die berechneten und die beobachteten Werte sehr gut übereinstimmen.

(6) *Wirkung des Aspergillus niger-Enzyms.*

(a) *Kultur von Aspergillus niger.*

Das Kulturmittel wurde bereitet, indem 25 Gramm Teruuchi Pepton, 20 Gramm Glukose, 0.5 Gramm Magnesiumsulfat, 0.001

Gramm Ferrosulfat, 0.5 Gramm Potassiumchlorid und 4.54 Gramm Potassiumbiphosphat in einem Liter Wasser aufgelöst, gekocht und dann filtriert wurden.

20 cc. Nahrungsmittel wurden in einen 150 cc. Erlenmeyerkolben getan und dann bei 100°C eine Stunde lang sterilisiert. Dies wurde drei Tage lang, und zwar an jedem Tage dreimal, wiederholt.

Diesem Mittel wurde *Aspergillus niger* inokuliert, und zwar wurden zwei Abstammungen des *Aspergillus niger* gebraucht.

1. *Aspergillus niger*, eine Abstammung von Thaysen, welche von Professor F. Hemmi (Sporen Schwarz) gegeben wurde.

2. *Aspergillus niger*, eine Abstammung von van Tieghem, welche von Professor Kokichi Oshima (Sporen bräunlichschwarz) gegeben wurde.

(b) Zubereitung der Enzym-Lösung.

(1) Zubereitung der Exoenzym-Lösung.

Das Kulturmittel, von dem *Aspergillus niger* nach einer gewissen Zeit durch Filtrieren getrennt wurde, wurde als Exoenzym-Lösung gebraucht.

(2) Zubereitung der Endoenzym-Lösung.

Der vom Kulturmittel getrennte *Aspergillus niger* wurde zweimal mit einer kleinen Menge Wasser schnell gewaschen, und nachdem die Feuchtigkeit soviel wie möglich entfernt war, in kleine Stücke geteilt.

Dann wurde er für 10 Minuten in Aceton getan und von Zeit zu Zeit umgerührt, wonach die Aceton-Lösung durch Saugen entfernt und er noch einmal für 2 Minuten mit Aceton extrahiert wurde. Nach Entfernung der Aceton-Lösung wurde der Körper für 3 Minuten in Aether getan, dann wurde der Aether entfernt. Der auf diese Weise erhaltene Körper wurde in einem Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ein Gramm des Körpers wurde mit 100 cc. Wasser 12 Stunden lang extrahiert. Der Extrakt wurde als Endoenzym-Lösung gebraucht.

(c) Wirkung des Exoenzyms.

(1) Verflüssigungskraft.

100 cc. einer 0.1620% Mannanlösung wurden mit 1 cc. einer Exoenzym-Lösung und 2 cc. Toluol in eine Flasche getan und in einem Thermostat bei 30°C. gehalten.

Um eine festgesetzte Zeit wurde die Viskosität der Lösung bei 25°C bestimmt.

Verflüssigungskraft des Exoenzyms von *Aspergillus niger*, Abstammung von van Tieghem.

Aspergillus niger, Abstammung von van Tieghem, wurde während 48 resp. 140 Stunden in dem Kulturmittel kultiviert. Nach 48 stündiger Kultur hatte der Pilz keinerlei Sporen erzeugt. Der totale Ertrag aus 2 Flaschen war 0.5935 Gramm. Nach 140 stündiger Kultur begann der Pilz Sporen zu produzieren, der Ertrag aus zwei Flaschen betrug 0.3500 Gramm.

Die Verflüssigungskraft des Exoenzyms wurde in der oben beschriebenen Weise geprüft.

Die Resultate waren folgende:—

TABELLE LXXVI.
(pH 6.8 resp.)

Zeit der Verdauung in Stunden.	Viskosität. Zeit des Ausfliessens 48 Stunden Kultur. Sekunden.	Viskosität. Zeit des Ausfliessens 140 Stunden Kult. Sekunden.
0	46.6	46.6
1	14.6	9.6
2	12.0	7.4
3	10.4	
4	9.1	
5	8.4	
Wasser	5.0	

Die obigen, durch 48 stündige Kultur erhaltenen Tatsachen ergeben, wenn die Resultate nach der Michaelis'schen Gleichung behandelt werden, folgende Werte für K und N :—

$$N \quad -0.03405 \qquad N' \quad -0.00681$$

$$K \quad 0.08579$$

Die Werte von K sind für jedes Resultat folgende:—

TABELLE LXXVII.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Wert von K .
1	0.0710
2	0.0893
3	0.0891
4	0.0891
5	0.0825

Der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung für K ist ± 0.0054793 , die Michaelis'schen Gleichung ist auch in diesem Falle anwendbar.

Die nach der Michaelis'schen Gleichung mit 140 stündiger Kultur berechneten Werte von K und N sind:—

$$\begin{array}{ll} N & -0.5387 \\ K & 0.1619 \end{array} \qquad \begin{array}{ll} N' & -0.00774 \end{array}$$

Verflüssigungskraft des Exoenzyms von *Aspergillus niger*, Abstammung von Thaysen.

Aspergillus niger, Abstammung von Thaysen, wurde für resp. 48 und 70 Stunden in einem Kulturmittel kultiviert. In 48 stündiger Kultur begann der Pilz Sporen zu erzeugen. Der Ertrag des aus zwei Flaschen produzierten Pilzes betrug 0.5256 Gramm.

Die Abnahme der Viskosität wurde nach der oben beschriebenen Methode gemessen. Die Mannanlösung enthielt in 100 cc. Wasser 0.3792 Gramm Mannan.

Die Resultate waren folgende:—

TABELLE LXXVIII.

(pH 6.8 resp.)

Zeit der Verdauung in Stunden.	Viskosität. Zeit des Ausfließens. 48 Stunden Kultur. Sekunden.	Viskosität. Zeit des Ausfließens. 70 Stunden Kultur. Sekunden.
0	57.1	57.1
1	47.4	46.0
2	42.6	41.2
Wasser	31.0	

Aus den obigen Resultaten wurden die folgenden Werte von K und N gewonnen und nach der Michaelis'schen Gleichung behandelt:—

$$\begin{array}{lll} & 48 \text{ Stunden Kultur.} & 70 \text{ Stunden Kultur.} \\ N & -0.0162 & -0.0169 \\ N' & -0.0005226 & -0.0005452 \\ K & 0.0290 & 0.0296 \end{array}$$

Darum kann man sagen, dass, je länger die Kultur dauert, desto

grösser die Verflüssigungskraft des *Aspergillus niger* Exoenzyms auf die Mannanlösung wird, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:—

TABELLE LXXIX.

	Wert von <i>K</i> .	
	48 Stunden Kultur.	70 und 140 Stunden Kultur.
<i>Aspergillus niger</i> Abstammung von Thaysen.	0.0290	0.0296
<i>Aspergillus niger</i> Abstammung von van Tieghem.	0.0858	0.1619

Die Wertverhältnisse von *K* sind 1.00:1.02 resp. 1.00:1.89.

(2) Verzuckerungskraft.

100 cc. der Mannanlösung wurden mit 10 cc. einer Enzym-Lösung und 2 cc. Toluol in eine Flasche getan und in einem Thermostat auf 30°C gehalten. Zu einer bestimmten Zeit wurde die Menge des reduzierenden Zuckers nach der Bertrand'schen Methode gemessen. Die Resultate wurden durch das Volumen der gebrauchten 0.1% Potassiumpermanganatlösung angezeigt.

Verzuckerungskraft des *Aspergillus niger*-Exoenzyms, Abstammung von van Tieghem.

Die gebrauchte Lösung enthielt 0.2174 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser. Für die Abstammung ergaben sich die folgenden Resultate:—

TABELLE LXXX.

(pH 4.8 resp.)

Zeit der Verdauung in Tagen.	Die dem reduzierenden Zucker entsprechende Menge von KMnO_4	
	48 Stunden Kultur. cc.	140 Stunden Kultur. cc.
1	6.1	
2	7.7	
3	9.2	9.8
5	11.2	11.7
6	11.8	12.5
8	13.3	14.4
9	13.6	15.2
10	13.8	15.8
12	14.5	

Wenn die Resultate nach einer monomolekularen Gleichung behandelt werden, haben wir für die 48 stündige Kultur die folgende experimentale Gleichung:—

$$-\log(26.0-x) = 0.07442 t - 1.06104$$

Die berechneten und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE LXXXI.

Zeit der Verdauung in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
1	6.1	6.3	(-) 0.2
2	7.7	7.8	(-) 0.1
3	9.2	9.1	(+) 0.1
5	11.2	11.1	(+) 0.1
6	11.8	11.9	(-) 0.1
8	13.3	13.1	(+) 0.2
9	13.6	13.5	(+) 0.1
10	13.8	13.9	(-) 0.1
12	14.5	14.5	(±) 0.0

Die Uebereinstimmung ist also sehr gut.

Aus den Resultaten der 140 stündigen Kultur haben wir die folgende experimentale Gleichung:—

$$-\log(26.5-x) = 0.02822 t - 1.31023.$$

Die berechneten und beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE LXXXII.

Zeit der Verdauung in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
3	9.8	9.7	(+) 0.1
5	11.7	11.7	(±) 0.0
6	12.5	12.7	(-) 0.2
8	14.4	14.3	(+) 0.1
9	15.2	15.1	(+) 0.1
10	15.8	15.8	(±) 0.0

Die Uebereinstimmung ist sehr gut.

Verzuckerungskraft des *Aspergillus niger*-Exoenzyms, Abstammung von Thaysen.

Die gebrauchte Lösung enthält 0.3282 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser. Für die Abstammung ergeben sich die folgenden Resultate:—

TABELLE LXXXIII.
(pH 4.8 resp.)

Zeit der Verdauung in Tagen.	Die dem reduzierenden Zucker entsprechende Menge von K MnO ₄ .	
	48 Stunden Kultur.	140 Stunden Kultur.
3	24.2	16.5
5	29.6	20.5
6	31.0	22.0
7	32.0	23.8
8	32.7	25.0

Wenn wir die Resultate der 48 stündigen Kultur wie eine monomolekulare Gleichung behandeln, haben wir die folgende Gleichung:—

$$-\log (34.3-x)=0.15966 t-1.47818.$$

Die berechneten und beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE LXXXIV.

Zeit der Verdauung in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
3	24.2	24.3	(-) 0.1
5	29.6	29.5	(+) 0.1
6	31.0	31.0	(±) 0.0
7	32.0	32.0	(±) 0.0
8	32.7	32.7	(±) 0.0

Die Uebereinstimmung ist gut.

Für die 70 stündige Kultur haben wir die folgende experimentale Gleichung:—

$$-\log (38.3-x)=0.04324 t-1.46805.$$

Die berechneten und beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE LXXXV.

Zeit der Verdauung in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
3	16.5	16.5	(±) 0.0
5	20.5	20.4	(+) 0.1
6	22.0	22.1	(-) 0.1
7	23.8	23.7	(+) 0.1
8	25.0	25.0	(±) 0.0

Die Uebereinstimmung ist sehr gut.

Auf diese Weise haben wir für die Verzuckerung des Mannans, das gemäss einer monomolekularen Gleichung durch Exoenzym vom *Aspergillus niger* zersetzt wurde, die folgende experimentale Gleichung:—

Für *Aspergillus niger*, Abstammung von van Tieghem:—

$$-\log(16.0-x)=0.07442 t-1.06104 \text{ (für 48 Stunden Kultur)}$$

$$-\log(26.5-x)=0.02822 t-1.31023 \text{ (für 140 Stunden Kultur)}$$

Für *Aspergillus niger*, Abstammung von Thaysen:—

$$-\log(34.3-x)=0.15966 t-1.47818 \text{ (für 48 Stunden Kultur)}$$

$$-\log(38.3-x)=0.04324 t-1.46803 \text{ (für 70 Stunden Kultur)}$$

So kann man schliessen, dass innerhalb der Grenzen unseres Experiments, die Verzuckerungskraft des *Aspergillus niger*-Exoenzyms mit dem Fortschreiten des Kulturkreislaufs abnimmt.

Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten sind 3.7:1 resp. 2.6:1.

(d) *Wirkung des Endoenzyms.*

(1) Verflüssigungskraft.

100 cc. einer 0.1024% Mannanlösung wurden mit 10 cc. einer Endoenzymlösung und 2 cc. Toluol in eine Flasche getan und in einem Thermostate bei 30°C gehalten. In regelmässigen Zeitabständen wurde die Viskosität bei 25°C gemessen.

Verflüssigungskraft des *Aspergillus niger*-Endoenzyms, Abstammung von Thaysen.

Die Experimente wurden in derselben, oben angegebenen Weise ausgeführt. Die Resultate waren folgende:—

TABELLE LXXXVI.

(pH 6.8)

Zeit der Verdauung in Stunden.	Zeit des Ausfliessens. 48 Stunden Kultur. Sekunden.	Zeit des Ausfliessens. 70 Stunden Kultur. Sekunden.
0	70.8	70.8
1	42.2	53.9
2	35.5	48.0
3		44.6
4		40.4
5		38.6
6		36.9
Wasser	27.8	27.8

Aus den nach der Michaelis'schen Gleichung behandelten Resultaten der 70 stündigen Kultur wurden die folgenden Werte von K und N erlangt:—

$$N = -0.01481 \quad N' = -0.000532$$

$$K = 0.02567$$

Für jedes Resultat werden die Werte von K in der folgenden Tabelle gezeigt:—

TABELLE LXXXVII.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Wert von K .
1	0.0225
2	0.0255
3	0.0246
4	0.0277
5	0.0259
6	0.0249

Der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung ist ± 0.001213 , die Michaelis'sche Gleichung ist auch in diesem Falle gültig.

Aus den Resultaten der 48 stündigen Kultur ergaben sich die folgenden Werte von K und N .

$$N = -0.0157 \quad N' = -0.000565$$

$$K = 0.0676$$

Verflüssigungskraft des *Aspergillus niger*-Endoenzyms, Abstammung von van Tieghem.

Für diese Abstammung ergaben sich die folgenden Resultate:—

TABELLE LXXXVIII.

(pH 6.8)

Zeit der Verdauung in Stunden.	Zeit des Ausfliessens. 48 Stunden Kultur. Sekunden.	Zeit des Ausfliessens. 140 Stunden Kult. Sekunden.
0	75.2	75.2
1	38.1	43.8
2	31.8	38.8
Wasser	27.8	27.8

Aus den obigen Resultaten, die nach der Michaelis'schen Gleichung behandelt wurden, ergaben sich die folgenden Resultate von K und N :—

TABELLE LXXXIX.

	48 Stunden Kultur.	140 Stunden Kultur.
N	-0.0162	-0.0159
N	-0.000583	-0.000572
K	0.0790	0.0417

Innerhalb der Grenzen unseres Experimentes ist daher eine verhältnissmässig grössere Menge der verflüssigenden Enzyme in dem Pilzkörper ganz augenscheinlich in seinem früheren Stadium enthalten, wie in der folgenden Tabelle gezeigt wird.

TABELLE XC.

	Wert von K .	
	48 Stunden Kultur.	70 Stunden und 140 Stunden Kultur.
<i>Aspergillus niger</i> , Abstammung von Thaysen.	0.0676	0.0257
<i>Aspergillus niger</i> , Abstammung von van Tieghem.	0.0790	0.0417

Die Verhältnisse der Werte von K und N sind : 2.6:1 und. 1.9:1.

(2) Verzuckerungskraft.

100 cc. der Mannanlösung mit 10 cc. einer Enzym-Lösung und

2 cc. Toluol wurden in eine Flasche getan und in einem Thermostat auf 30°C. gehalten. Um eine bestimmte Zeit wurde die Menge des reduzierenden Zuckers nach der Bertrand'schen Methode gemessen und die Resultate durch das Volumen der benutzten 0.1% KMnO_4 Lösung gezeigt.

Verzuckerungskraft des *Aspergillus niger*-Endoenzyms, Abstammung von Taysen.

Die gebrauchte Lösung enthielt 0.2512 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser. Die sich ergebenden Resultate für diese Abstammung waren folgende:—

TABELLE XCI.
(pH 6.2 und 6.0)

Zeit der Verdauung in Tagen.	Die dem reduzierenden Zucker entsprechende Menge von KMnO_4 .	
	48 stündige Kultur. cc.	70 stündige Kultur. cc.
2		2.6
3	5.7	3.1
5	8.5	
6	10.0	4.5
8	12.1	
9	12.9	5.7
10		6.2

Für die 48 stündige Kultur, die wie eine monomolekulare Gleichung behandelt wurde, haben wir die folgende experimentale Gleichung:—

$$-\log(19.3 - x) = 0.05529 t - 1.30259.$$

Die berechneten und die beobachteten Werte sind in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XCII.

Zeit der Verdauung in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
3	5.7	5.6	(+) 0.1
5	8.5	8.7	(-) 0.2
6	10.0	9.9	(+) 0.1
8	12.1	12.1	(±) 0.0
9	12.9	12.9	(±) 0.0

Die Uebereinstimmung ist sehr gut.

Für die 70 stündige Kultur haben wir die experimentale Gleichung:—

$$-\log (20.7-x)=0.01204 t-1.28169.$$

In der folgenden Tabelle vergleichen wir die beobachteten und berechneten Werte, die mit Hilfe der obigen, experimentalen Gleichung festgesetzt wurden:—

TABELLE XCIII.

Zeit der Verdauung in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
2	2.6	2.6	(±) 0.0
3	3.1	3.1	(±) 0.0
6	4.5	4.5	(±) 0.0
9	5.8	5.8	(±) 0.0
10	6.2	6.2	(±) 0.0

Die Uebereinstimmung ist vollständig.

Verzuckerungskraft des *Aspergillus niger*-Endoenzyms, Abstammung von van Tieghem.

Die gebrauchte Lösung enthielt 0.1210 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser. Für diese Abstammung ergaben sich die folgenden Resultate:—

TABELLE XCIV.

(pH 6.2 und 6.4)

Zeit der Verdauung in Tagen.	Die dem reduzierenden Zucker entsprechende Menge von KMnO_4 .	
	48 Stunden Kultur.	140 Stunden Kultur.
2	5.2	2.6
3	5.9	3.0
4	6.4	3.4
5	6.9	3.8
7	7.7	4.4
8	8.0	4.7
10	8.5	

Für die 48 stündige Kultur, die wie eine monomolekulare Gleichung behandelt wurde, haben wir die folgende experimentale Gleichung:—

$$-\log(9.85-x)=0.06699t-0.80203.$$

Die beobachteten und die berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XCV.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
2	5.2	5.2	(±) 0.0
3	5.9	5.9	(±) 0.0
4	6.4	6.4	(±) 0.0
5	6.9	6.9	(±) 0.0
7	7.7	7.7	(±) 0.0
8	8.0	8.0	(±) 0.0
10	8.5	8.5	(±) 0.0

Die Uebereinstimmung ist absolut.

Für die 140 stündige Kultur haben wir die folgende experimentale Gleichung:—

$$-\log(7.9-x)=0.03658t-0.79842.$$

Wir vergleichen die beobachteten und die berechneten Werte in der folgenden Tabelle:—

TABELLE XCVI.

Zeit der Verdauung in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
2	2.6	2.6	(±) 0.0
3	3.0	3.0	(±) 0.0
4	3.4	3.4	(±) 0.0
5	3.8	3.8	(±) 0.0
7	4.4	4.4	(±) 0.0
8	4.7	4.7	(±) 0.0

Die Uebereinstimmung ist absolut.

Auf diese Weise haben wir für die Verzuckerung des Mannans, das auch nach einer monomolekularen Gleichung mit *Aspergillus niger*-Endoenzym zersetzt wurde, die folgenden experimentalen Gleichungen:

Für *Aspergillus niger*, Abstammung von Thaysen:—

$$-\log(19.3-x)=0.05529t-1.30259 \text{ (48 Stunden Kultur).}$$

$$-\log(20.7-x)=0.01204t-1.28169 \text{ (70 Stunden Kultur).}$$

Für *Aspergillus niger*, Abstammung von van Tieghem:—

$$-\log(9.87-x) = 0.06699t - 0.80203 \text{ (48 Stunden Kultur).}$$

$$-\log(7.90-x) = 0.03658t - 0.79842 \text{ (140 Stunden Kultur).}$$

So kann geschlossen werden, dass innerhalb der Grenzen unseres Experiments auch die Verzuckerungskraft des *Aspergillus niger*-Endoenzyms mit der Verlängerung der Kulturperiode abnimmt.

Die Verhältnisse sind: 1:0.22 resp. 1:0.54.

Die durch die Michaelis'sche Gleichung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für Verflüssigung sind in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XCVII.
Geschwindigkeitskonstanten für Verflüssigung.

	Für Exoenzyme.		Für Endoenzyme.	
	48 Stunden Kultur.	70 und 140 Std. Kultur.	48 Stunden Kultur.	70 und 140 Std. Kultur.
<i>Asp. niger</i> , Abstammung von Thaysen.	0.0290	0.0296	0.0676	0.0257
<i>Asp. niger</i> , Abstammung von van Tieghem.	0.0858	0.1619	0.0790	0.0471

Es hat sich herausgestellt, dass das Enzym, welches das Mannan verflüssigt, sowohl im Körper, als auch im Kulturmittel des *Aspergillus niger* enthalten ist. Im Körper wird das Enzym während des früheren Stadiums der Kultur in grösseren Mengen gefunden, im Kulturmittel jedoch hat sich, innerhalb der Grenzen unseres Experiments, die gegenteilige Tatsache als richtig erwiesen. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten sind:—

1.00:0.38 und 1.00:0.53 für Endoenzyme,

1.00:1.02 und 1.00:1.89 für Exoenzyme.

Die durch eine monomolekulare Gleichung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für Verzuckerung werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE XCVIII.
Geschwindigkeitskonstanten für Verzuckerung.

	Für Exoenzyme.		Für Endoenzyme.	
	48 Stunden Kultur.	70 und 140 Std. Kultur.	48 Stunden Kultur.	70 und 140 Std. Kultur.
<i>Asp. niger</i> , Abstammung von Thaysen.	0.15966	0.04324	0.05529	0.01204
<i>Asp. niger</i> , Abstammung von van Tieghem.	0.07442	0.02822	0.06699	0.03658

Es hat sich herausgestellt, dass innerhalb der Grenzen unseres Experiments, Verzuckerungsenzyme sowohl im Pilzkörper als auch im Kulturmittel während des früheren Stadiums der Kultur in größeren Mengen enthalten sind. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für Verzuckerung sind:—

1.00:0.27 und 1.00:0.38 für Exoenzyme,
1.00:0.22 und 1.00:0.55 für Endoenzyme.

Wenn wir die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für Verzuckerung und Verflüssigung vergleichen, finden wir dieselbe Beziehung für Endoenzyme und die entgegengesetzte für Exoenzyme. Dies wird vielleicht durch die Tatsache erklärt, dass das Verflüssigungsenzym sich mit der von dem Pilz ausgeschiedenen Substanz verbinden will und dadurch unwirksam wird.

(7) *Wirkung des Bacillus mesentericus vulgatus-Enzyms.*

(a) *Kultur des Bacillus mesentericus vulgatus.*

Das Ernährungsmittel wurde hergestellt, indem 10 Gramm Teruchi Pepton, 3 Gramm Rindfleisch-Gelee und 5 Gramm Natriumchlorid in einem Liter Wasser aufgelöst wurden. Die Lösung wurde durch Hinzufügung von Natriumkarbonat schwach alkalihaltig gemacht und während dreier Tage täglich eine Stunde bei 100°C. sterilisiert. Wenn sich Niederschläge bildeten, wurde die Lösung sorgfältig filtriert. Diesem Ernährungsmittel wurde *Bacillus mesentericus vulgatus*, welcher vom Laboratorium für angewandte Mykologie der Landwirtschaftlichen Fakultät der Kaiserlichen Hokkaido Universität gegeben wurde, zugeführt und in einem Thermostat 5 Tage lang auf 30°C. gehalten. Dann wurde der Bacillus durch Filtrieren mit Chamberland'schem Filter entfernt. Das Filtrat wurde als enzymische Lösung benutzt.

(b) *Verflüssigungskraft.*

100 cc. einer 0.1% Mannanlösung wurden mit 1 cc. dieser enzymischen Lösung und 2 cc. Toluol in eine Flasche getan und in einem Thermostat auf 30°C. gehalten. Um eine bestimmte Zeit wurde die Geschwindigkeit gemessen. Die Resultate waren folgende:—

TABELLE XCIX.

(Temp. 25°C und pH 7.4).

Zeit der Verdauung in Stunden.	Viskosität. Zeit des Ausfließens. Sekunden.
0	84.4
1	56.6
2	46.8
3	41.9
4	39.0
Wasser	27.8

Aus den obigen nach der Michaelis'schen Gleichung behandelten Resultaten ergaben sich die Werte von K und N :—

$$N = -0.01304 \quad N' = 0.0004691$$

$$K = 0.04647.$$

Für jedes Resultat haben wir die folgenden Werte von K :—

TABELLE C.

Zeit der Verdauung in Stunden.	Wert von K .
1	0.0371
2	0.0497
3	0.0495
4	0.0450

Der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung ist ± 0.00403 , und die Michaelis'sche Gleichung ist also auch in diesem Falle anwendbar.

(c) *Verzuckerungskraft.*

100 cc. einer 0.1186% Mannanlösung wurden mit 1 cc. dieser Enzym-Lösung und 2 cc. Toluol in eine Flasche getan und in einem Thermostat auf 30°C. gehalten. Um eine bestimmte Zeit wurde die Menge des reduzierenden Zuckers nach der Bertrand'schen Methode gemessen. Die Resultate wurden durch das Volumen einer 0.1% KMnO_3 Lösung angezeigt.

TABELLE CI.

(pH 8.4)

Zeit der Verdauung in Tagen.	Menge von KMnO_4 , dem reduzie- renden Zucker entsprechend. cc.
6	2.1
7	2.3
8	2.8
10	3.1

Deshalb war die Menge des produzierten reduzierenden Zuckers sehr klein.

(8) *Arten von Mannan und Begriffsbestimmung der Mannase.*

Wie schon oben bemerkt gibt es nach Kinoshita¹⁾ zwei Arten des Mannans, das eine löslich im Wasser und das andere unlöslich, wobei das letztere durch Erhitzung des ersteren hervorgebracht wird. Neulich beschrieb Goto²⁾ ähnliche Resultate über die Beziehung beider. Aber die Resulte unserer Experimente sind von denen dieser Autoren verschieden, insofern das durch die Wirkung der Takadiastase erhaltene Mannan von den beiden obenbeschriebenen Arten Mannan sehr verschiedene Eigenschaften hat, indem nämlich die Viskosität dieser Lösung sehr niedrig ist. So ist es ratsam, das Mannan in drei Arten zu teilen und ihnen verschiedene Namen zu geben:

α Konjakmannan=gewöhnliches α Konjakmannan, das in Wasser löslich ist, aber durch Erhitzung unlöslich gemacht wird und eine höhere Viskosität hat.

β Konjakmannan=unlösliche Form des durch Erhitzung des α Konjakmannans erhaltenen Mannans.

γ Konjakmannan=lösliche Form des durch Einwirkung der

Obgleich der Autor (Miyake:—J. Soc. of Agric. and Forest. Sapporo, Japan. No. 68, (1924), 21) früher festgestellt hat, dass die Verflüssigung des Mannans durch Takadiastase immer einer tetramolekularen Reaktion entsprechend verläuft, kommt er nun nach weiteren Studien über die Malzdiastase und die Kashiwagidiastase in der Verflüssigung des Mannans zu dem Schluss, dass eher die Michaelis'sche Gleichung als eine tetramolekulare Reaktion angewandt werden sollte.

1) Kinoshita:—loc. cit.

2) Goto:—loc. cit.

Takadiastase gewöhnlich für die α Form erhaltenen Mannans, es hat eine niedrigere Viskosität und wird durch Erhitzung nicht unlöslich gemacht.

Mayeda¹⁾ zeigte, dass die sogenannten Mannasen zwei Arten von Mannasen enthalten: die eine wird als Mannase, die das Mannan zu Laevidulin zersetzt, gekennzeichnet, während die andere Laevidulin zu Monosacchariden zersetzt.

Man kann mit Recht sagen, dass die sogenannte Mannase die folgenden drei Arten Mannase enthält, da Takadiastase das Mannan flüssig macht aber nicht in Zucker verwandelt.

Die erste ist der Teil, wodurch das Mannan zu γ Konjakmannan verwandelt wird. Durch die zweite wird γ Konjakmannan zu Laevidulin und durch die dritte zu Monosacchariden.

(9) Zusammenfassung.

Die folgenden Zusammenfassungen werden aus den obigen Resultaten erhalten:

(1) Die Viskosität der Mannanlösung, die durch die Zeit des Ausfließens angezeigt wird, wird durch die Michaelis'sche Gleichung mit Malzdiastase, Kashiwagidiastase, Takadiastase, Digestin, Exoenzym und Endoenzym von *Aspergillus niger* und mit dem von *Bacillus mesentericus vulgatus* abgeschiedenen Enzym vermindert.

(2) Pankreatin hat weder Verflüssigungs- noch Verzuckerungskräfte gegenüber dem Mannan.

(3) Das Mannan wird durch eine monomolekulare Gleichung in reduzierenden Zucker mit Digestin, Exoenzym und Endoenzym von *Aspergillus niger* verwandelt.

(4) Das Mannan produziert eine geringe Menge reduzierenden Zuckers durch die Wirkung des Enzyms von *Bacillus mesentericus vulgatus*.

(5) Das Mannan produziert keinen reduzierenden Zucker durch die Wirkung der Takadiastase und Kashiwagidiastase und Malzdiastase. Diese Resultate stimmen gut mit Tsuji's erster Beobachtung²⁾ überein, dass nämlich Malzdiastase das Mannan in Zucker verwandelt.

(6) Im Falle von *Aspergillus niger* wird das die Mannanlösung flüssig machende Enzym in ziemlich grosser Menge in dem früheren Kreislauf der Kultur gefunden und weniger in dem späteren Kreislauf

1) Mayeda:—loc. cit.

2) Tsuji:—loc. cit.

des Pilzkörpers: die Beziehung ist umgekehrt im Kulturmittel.

(7) Im Falle von *Aspergillus niger* ist das die Mannanlösung verzuckernde Enzym in grosser Menge sowohl im Pilzkörper als auch im Kulturmittel in dem früheren Kreislauf der Kultur enthalten. Trotzdem Mayeda¹⁾ berichtet hat, dass das Verflüssigungsenzym von *Aspergillus niger* in das Kulturmittel abgeschieden wurde, Verzuckerungsenzym dagegen nicht, konnten wir diese letztere Tatsache nicht bemerken.

(8) Die Verflüssigung des Mannans beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer verschiedenen Sorte Mannan, wie im Falle der Takadiastase bewiesen wird.

(9) Es gibt drei Arten des Konjak mannans, d. h. α , β , und γ Konjakmannan.

(10) Sagenannte Mannase enthält drei Sorten des Enzyms, nämlich die erste zersetzt α Konjakmannan in γ Konjakmannan; die zweite γ Konjekmannan in Laevidulin und die dritte Laevidulin in Monosacchariden.

B. Versuch über die Hydrolysenprodukte des Mannans.

In Bezug auf die Zuckerstoffe, die das Mannan darstellen, zeigte Mayeda,²⁾ dass Mannan aus Glukose und Mannose zusammengesetzt und deren Verhältnis 1:2 sein müsse. Neulich berichtete Goto³⁾ über die Resultate seiner Untersuchungen, auf Grund deren er zu dem Schluss kam, dass wenn das Mannan hydrolysiert wird, Glukose und Mannose im Verhältnis von 2:5 erhalten werden.

Diese beiden Autoren leugneten die Anwesenheit von Ketosen.

Wir versuchten hier die Arten und das Verhältnis der Zuckerstoffe festzustellen, die Mannan darstellen.

Die bei diesem Experiment gebrauchte Probe hatte die folgende Zusammensetzung, nachdem sie durch die oben beschriebene Methode gereinigt war.

TABELLE CII.

Stickstoff	—
Wasser	8.15
Asche	0.15
Totale reduzierende Zuckerarten	
(als Glukose)	93.88
(als Mannose)	93.41

1) Mayeda:—loc. cit.

2) Mayeda:—loc. cit.

3) Goto:—loc. cit.

Wie diese Tabelle zeigt, war die Probe des Mannans beinahe rein.

EXPERIMENT.

Hydrolyse des Mannans.

85 Gramm Mannan wurden in eine Flasche mit 3 Liter 5% Schwefelsäure hineingetan und 20 Stunden in einem siedenden Wasserbad erhitzt: dabei wurde ein Rückflusskühler gebraucht.

Dann blieb, trotzdem das meiste Mannan sich aufgelöst hatte, ein unlösliches, bräunliches Präzipitat zurück, dessen Menge 1.57% der gebrauchten Probe betrug. Zu dem Filtrat von diesem Präzipitat wurden entsprechende Mengen Bariumkarbonat hinzugefügt, um es zu neutralisieren. Nachdem die Präzipitate einen Tag lang gestanden hatten, wurden sie durch Filtrieren getrennt und das Filtrat unter einem teilweisen Vakuum zu Sirup abgedampft. Der Sirup wurde mit Methylalkohol und Tierkohle gereinigt. Durch diese Prozesse wird ein nur schwach-gelblicher Sirup erhalten. Nachdem es mehrere Wochen stehen gelassen worden war, wurde kein Krystall erhalten; nachdem es sogar mit Fruktose, Mannose und Glukose besät war, erschienen sie nicht.

a. Qualitative Prüfung der Hydrolysenprodukte des Mannans.

- (1) Molisch'sche Reaktion für Kohlenhydrat ergab sich wirklich.
- (2) Fehling'sche Lösung wurde stark reduziert.
- (3) Die Anwesenheit der Pentosengruppe wurde nicht durch Tollens'sche¹⁾ Absatzmethode bemerkt.

Besondere Sorgfalt muss bei der Zubereitung der Probe für diese Untersuchung darauf gelegt werden, von dem Konjakkpulver Stärke zu entfernen. Dies wurde auf folgende Weise ausgeführt. Wenn das Konjakkpulver anfänglich im heißen Wasser für die Zubereitung des Mannans aufgelöst wurde, so war dabei vorausgesetzt, dass die darin enthaltene Stärke sich in lösliche Form verwandle. Deshalb wurde die Pankreatinlösung gebraucht, um die Stärke zu entfernen, weil sie das Mannan weder verflüssigt noch verzuckert, die Stärke aber verzuckert, wie durch Mayeda (Mayeda: — loc. cit.) schon und durch den Autor bestätigt wurde. Mayeda beschrieb nicht die Reinheit der Probe, aber Goto (Goto: — loc. cit.) berichtete, dass nach Benutzung von Ptyalin für die Zubereitung des reinen Mannans er das gereinigte, von Stärke freie Mannan erhielt, das 0.12% Asche enthält. So konnten wir feststellen, dass unsere Probe der Goto'schen Probe nicht nachsteht.

1) Tollens: —Ber., 29, (1896), 1202.

(4) Die verbesserte Methode von Kondo und Oshima¹⁾ wurde für den Nachweis der Methylpentosengruppe gebraucht, aber das kennzeichnende Absorptionsband des Methylfurfuralphloroglucids konnte nicht bemerkt werden.

(5) Die Ketosengruppe wurde durch den Seliwanoff'schen Resorcin Versuch²⁾ entdeckt, der folgendermassen ausgeführt wurde:— Der Sirup wird in wenig Wasser in einer Probierröhre aufgelöst, dann eine kleine Menge Resorcin und konzentrierte HCl (1/4 im Volum der Lösung) mit ihm gemischt. Die kennzeichnende Feuerrotfärbung erschien.

(6) Die Anwesenheit von Ketosen wurde auch durch die Pinoff'sche Untersuchung entdeckt, wobei 10 cc. 4% Ammoniummolybdatlösung und 10 cc. Siruplösung in einer Probierröhre gemischt wurden. Nach Hinzufügen von ein wenig Essigsäure wurde es in einem siedenden Wasserbad 3 Minuten lang erhitzt. Eine blaue Färbung erschien, die die Anwesenheit von Ketosen zeigte.

(7) Dass die Färbungsreaktionen von Ketosen manchmal durch die Anwesenheit von Aldosen beeinflusst werden, die zu falschen Schlüssen führt, wird von mehreren Forschern berichtet. Aber Prof. Tadokoro,³⁾ der spektrochemische Studien über einige biochemische Färbungsreaktionen angestellt hat, unternahm es, genaue Messungen der Absorptionsbänder mit einem Quarzspektroskop zu erhalten, wobei er eine elektrische Lampe für den sichtbaren Teil des Spektrums und einen Eisenbogen oder eine Hydrogenlampe für den unsichtbaren Teil gebrauchte. Er bestimmte die Lage, das Mass der Zunahme, die Intensität der Absorptionsbänder mit der Wellenlänge, die bei minimaler Konzentration absorbiert wurde, die Stellung der Grenzlinien der Absorptionsbänder der verschiedenen Färbungsreaktionen, die Portion der Absorptionsbänder bei kürzerer und längerer Wellenlänge, das Mass der Zunahme der Absorptionsbänder mit der Form ihrer Kurven, die in den Tabellen beschrieben werden, und die Intensität der Reaktion bei minimaler Konzentration der Lösung, die ein bestimmtes Absorptionsband auf der photographischen Platte zeigte.

Von Zuckerarten probierte er Glukose, Fruktose und Galaktose mit Neumann'scher Orcin-Reaktion und Diazobensensulfonsäure-Reaktion und Pentosen mit Phloroglucin-Reaktion und Neumann's-

1) Kondo and Oshima:—*J. Tokio Chem. Soc.*, 39, (1918,) 185.

2) Seliwanoff:—*Ber.*, 20, (1887), 181.

3) Tadokoro:—*J. Coll. Agric., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Japan.* 10, (1923), 50.

scher Reaktion.

Mit dieser Methode der spektroskopischen Untersuchungen versuchten wir die genauere Färbungsreaktion für Ketosen zu erhalten und die Anwesenheit von Ketosen oder Fruktosen im Sirup festzustellen.

Als Lichtquelle für das Spektrum gebrauchten wir eine Tungstenlampe von 100 Kerzenstärken. Photographien wurden mit einer fixierten Zeitbelichtung aufgenommen und Illford's Special-Rapid-Pancromatic-Platten benutzt.

(1) α Naphtol-Prüfung.

Folgende Mengen Zucker wurden mit 10 cc. Alkohol-Säure-Mischung (eine Mischung von 750 cc. 96% Alkohol und 200 Gramm konz. Schwefelsäure) und 0.2 cc. alkoholischen α Naphtols (5 Gramm α Naphtol in 100 cc. 96% Alkohol gelöst) in eine Proberröhre getan und in einem siedenden Wasserbad erhitzt:— Pinoff'sche verbesserte Methode.¹⁾

	Gramm	
(1)	0.01	Fruktose
(2)	0.10	Sirup
(3)	0.05	Glukose
(4)	0.05	Mannose.

TABELLE CIII.

Die Dicke der Lösung. 10 mm.

Zeit der Belichtung in Sek.	Wellenlängen einer Grenzlinie des Absorptionsbands.					
	(1)		(2)		(3)	(4)
10	6200-4750	4300-	6200-4750	4450-	—	—
20	6200-4825	4150-	6200-4750	4350-	—	—
30	6200-4825	4050-	6200-4750	4275-	—	—
40	6200-4825	3950-	6200-4775	4125-	—	—
50	6200-4825	3870-	6200-4800	4075-	—	—

(2) Resorcin-Prüfung.

Pinoff²⁾ hat den Seliwanoff'schen Versuch, der manchmal zu falschen Schlüssen leiten kann, weil Aldosen manchmal auch mit Resorcin reagieren und sich eine rosa gefärbte Lösung bilden wird, verbessert.

Bei dieser Methode, wird die folgende Menge Zucker in einer Proberröhre mit 5 cc. des vorher beschriebenen Alkohol-Schwefelsäure-Reagens, 5 cc. Alkohol und 0.2 cc. einer 5% Resorcin-Lösung behan-

1), 2) Pinoff:—Ber., 38. (1905), 3314.

delt. Die Mischung wurde 1 Sekunde in siedendes Wasser getan.
Mit dieser Methode wurden folgende Resultate erhalten:—

	Gramm	
(1)	0.01	Fruktose
(2)	0.10	Sirup
(3)	0.05	Fructose
(4)	0.05	Glucose
(5)	0.05	Mannose.

TABELLE CIV.
Die Dicke der Lösung. 10 mm.

Zeit der Belichtung in Sek.	Wellenlängen einer Grenzlinie des Absorptionsbandes.				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
10	6000-	5800-	6250-	—	—
20	5950-	5775-	6225-	—	—
30	5900-	5750-	6200-	—	—
40	5850-	5725-	6175-	—	—
50	5800-	5725-	6150-	—	—

(3) Pinoff'sche Prüfung.

Mit dieser Methode erhielten wir die folgenden Resultate:—

	Gramm	
(1)	0.01	Fruktose
(2)	0.10	Sirup
(3)	0.05	Fruktose
(4)	0.05	Glucose
(5)	0.05	Mannose.

TABELLE CV.
Die Dicke der Lösung 40 mm.

Zeit der Belichtung in Sekunden.	Wellenlängen einer Grenzlinie des Absorptionsbandes.				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
10	3850-	3920-	3820-	3720-	3720-
20	3820-	3920-	3770-	3700-	3700-
30	3750-	3870-	3740-	3680-	3680-
40	3720-	3830-	3720-	3670-	3640-
50	3700-	3800-	3700-	3630-	3620-

Mit Hilfe der durch die obigen Experimente erhaltenen Resultate finden wir, dass diese spektroskopischen Versuche noch genauer als

die gewöhnliche Färbungsreaktion sind, und wir konnten die Ansicht bestätigen, dass der Sirup Ketosen enthält.

Das Ketosen, das in diesem Sirup enthalten ist, ist vielleicht Fruktose, weil dieser Zucker ein Ketonexosen ist, das in der Natur weit verbreitet ist.

(8) Wir konnten die Kristalle des Fruktosemethylsazons dicht direkt von dem Sirup durch die Methode von Neuberg¹⁾ bekommen, nach welcher etwa 10 cc. der konzentrierten Zuckerlösung mit geringem Zusatz von Methylphenylhydrazin versehen und dann mit genügendem Alkohol behandelt werden, um eine klare Lösung zu erhalten. Die Lösung wurde schwach erwärmt und 24 Stunden lang für die Scheidung des unlöslichen Hydrazons der Mannose u. s. w. stehen gelassen. Nach Trennung eines etwa vorhandenen Präzipitats durch Saugen, wurden 4 cc. 50% Essigsäure zum Filtrat hinzugefügt, das Ganze 5 bis 10 Minuten über dem Wasserbad erhitzt und dann 24 Stunden lang kalt gestellt. Aber Osazon-Kristalle wurden keine erhalten.

Kalciumhydroxyd wurde dann zur konz. Lösung des Sirups hinzugesetzt und darauf die Mischung abgekühlt. Nach der Trennung des Präzipitats durch die Filtrierung wurde es mit Oxalsäure zersetzt. Das erhaltene Filtrat wurde in geringer Menge über einem Wasserbad abgedampft. Während dieser Abdampfung wurde die Lösung immer um die neutrale Reaktion gehalten. Nach Reinigung mit Methylalkohol und Tierkohl wurde der erhaltene Sirup in ein wenig Wasser gelöst. Nachdem dann diese Lösung nach der Methode von Neuberg behandelt worden war, konnten die charakteristischen gelblichen, nadelförmigen Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 150°C haben, erhalten werden.

(9) Kristalle von Schleimsäure wurden durch die Oxydation dieses Sirups mit Salpetersäure nicht hervorgebracht. Dies deutete auf Abwesenheit der Galaktose. Die Behandlung war wie folgt:

Ein Gramm der Probe wurde in einen Becher mit 60 cc. Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.15) getan und die Mischung gerade zu einem Drittel ihres Volumens in einem Wasserbad mit einer Temperatur von 94–96°C. abgedampft. Es war beinahe vollständig oxydiert. Nach 24 stündigem Stehen wurden die kennzeichnenden Kristalle von Schleimsäure nicht erhalten.

(10) Die Anwesenheit der Glukosegruppe wurde durch die Bildung von Zuckersäure bestätigt, indem das Experiment nach Tollens'

1) Neuberg: —Ber., 35. (1902), 959.

und Gans'scher Methode¹⁾ ausgeführt wurde. Die Menge des Silbers dieses Salzes wurde bestimmt und auf 50.80% dieses Salzes festgestellt. Dieses Resultat stimmte gut mit der theoretischen Menge von 50.80% in Silbersaccharat überein.

Für die Analyse wurden die Kristalle über Schwefelsäure getrocknet; die Resultate waren folgende:—

0.200 Gramm Substanz; 0.1246 Gm. Ag₂O. 0.1160 Gm. Ag.

Also war 50.80% der Silbergehalt der Probe.

11) Die Anwesenheit von Glukose im Sirup wurde auch durch die Methode von Fischer²⁾ bestätigt. Das Verfahren war folgendes: 6 Gramm dieses Sirups wurden in ein wenig Wasser gelöst und 1.5 Gramm Diphenylhydrazin in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Nachdem die Mischung während einiger Tage an einem kaltem Ort stehen gelassen worden war, trennte sich das Diphenylhydrazon als kleine farblose Prismen, die nach Rekristallisation von heissem Wasser bei 160°C. schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stimmte gut mit dem Schmelzpunkt des Diphenylhydrazons 161–162°C. überein.

(12) Mannosephenylhydrazon, das die Anwesenheit der Mannose anzeigt, wurde durch die gewöhnliche Methode erhalten, d. h. Sirup wurde mit 20 cc. Wasser gemischt und 6 Tropfen Phenylhydrazin und 3 Tropfen Essigsäure hinzugefügt. Die Mischung wurde kontinuierlich umgerührt und bei 20°C. gehalten.

(13) Mannoseanilid wurde auch präpariert, indem 5 Gramm Sirup in siedendem Methylalkohol gelöst und dann 5 Gramm Anilin hinzugesetzt wurden. Die Scheidung der Kristallprodukte begann beinahe sofort. Das Sieden wurde 30 Minuten lang unterhalten. Nach wiederholter Kristallisation durch siedendes Wasser krystallisierte Mannoseanilid in rechteckigen Prismen, die bei 181°C. schmolzen. Die Substanz war unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin und siedendem Wasser.

(14) Eine Mischung von 1.2 Gramm Mannosephenylhydrazon, ein Gramm Benzaldehyde, 1.2 Gramm Alkohol und 1.2 Gramm Wasser wurde über einem Wasserbad 30 Minuten lang in einer mit Rückflusskühler verbundenen Flasche erhitzt. Die Lösung wurde dann abgekühlt und von dem unlöslichen Benzaldehydhydrazon getrennt. Das Filtrat wurde mit Aether umgerührt, mit Knochenkohle gefärbt, filtriert und zu Sirup abgedampft.

1) Tollens und Gans:—Ber., 21. (1888), 2149.

2) Fischer:—Ber., 23. (1900), 805.

Nachdem der Sirup 4 Wochen lang gestanden hatte, wurde er mit rhombischen Kristallen versehen vorgefunden. Diesem Sirup wurde 95% Alkohol zugesetzt, dann wurde er durch Saugen filtriert und das Präzipitat mit Alkohol und Aether gewaschen. Die auf diese Weise getrennten Kristalle wurden von 80% Alkohol rekristallisiert. Die Produkte schmolzen bei 132°C. 0.5 Gramm des getrockneten Produktes wurde in 10 cc. Wasser gelöst und polarisiert.

Die spezifische Drehung des Produktes war

$$\frac{2.1 \times 0.346 \times 10}{0.5 \times 1} = 14.53$$

wobei 2.1 das saccharimetrische Ablesen war.

Also ist das Produkt Mannose.

(15) Der Osazon-Versuch war nach der Fischer'schen Methode¹⁾ ausgeführt. 2 Gramm Sirup, 3 Gramm Natriumacetat, 2 Gramm Phenylhydrazinhydrochlorid und 20 cc. Wasser wurden in eine Probierröhre getan und in einem siedenden Wasserbad eine Stunde lang unter öfterem Rühren erhitzt. Nach einer bestimmten Zeit wurde diese Lösung abgekühlt und die Kristalle über Filtrierpapier gesammelt.

Das Osazon wurde von heissem 95 % Alkohol rekristallisiert, nachdem es mit heissem Wasser gereinigt worden war.

Nach Prüfung wurde der Schmelzpunkt mit 204°C ermittelt. Dies Osazon müsste entweder dasjenige von Fruktose oder von Mannose oder von Glukose sein.

Nach den obigen Untersuchungen darf behauptet werden, dass die durch Hydrolyse des Mannans erhaltenen Zucker Mannose, Glukose und Fruktose sind. Deshalb ist das Mannan das Kondensationsprodukt von Mannose, Glukose und Fruktose.

b. Quantitative Prüfung der Hydrolysenprodukte des Mannans.

(Das Verhältnis der Zuckerarten die das Mannan zusammensetzen.)

Mayeda²⁾ und Goto³⁾ gebrauchten die folgende Relation, um das Verhältnis der zusammensetzenden Zuckerarten durch Hydrolyse des Mannans zu bestimmen, d. h. sie maßen die reduzierende polarisierende Kraft der Hydrolysenprodukte des Mannans, wobei 0.995 als das resultierende Verhältnis der Mannose zur Glukose gefunden wurde.

1) Fischer:—Ber., 35. (1902), 960.

2) Mayeda:—loc. cit.

3) Goto:—loc. cit.

Wenn das reduzierende Verhältnis des Zuckers *A* zur Glukose *a* ist und des Zuckers *B* zur Glukose *b*, dann wird in einer Mischung von *x*% von *A* und *y*% von *B*, die verbundene Einwirkung durch folgende Gleichung angezeigt:—

$$ax + by = R$$

worin *R* der Prozentsatz des totalen als Glukose bestimmten Zuckers ist.

Wenn die verhältnismässige, polarisierende Kraft von Zucker *A* durch *m* bezeichnet wird und die von Zucker *B* durch *n*, dann wird in einer Mischung von *x*% von *A* und *y*% von *B*, die verbundene Einwirkung durch folgende Gleichung dargestellt:—

$$mx + ny = P$$

wobei *P* die polarisierende Kraft der Mischung der Zucker ist.

Nachdem wir die Gleichungen verbunden haben, bekommen wir

$$x = \frac{bP - nR}{mb - an}$$

$$y = \frac{mR - aP}{mb - an}$$

Sind die Konstanten *a*, *b*, *m* und *n* bekannt, dann können die Prozente *x* und *y* der Monosacchariden nach den Prozenten des totalen reduzierenden Zuckers, der als Glukose bestimmt ist, und nach der polarisierenden Kraft der Mischung berechnet werden.

In unseren Experimenten werden die Hydrolysenprodukte des Mannans zum ersten Male nach dieser Methode untersucht, aber die polarisierende Kraft des Hydrolysenproduktes ist zu gering verglichen mit der reduzierenden. Eine Unzulänglichkeit dieser Methode für unsere Resultate sollte der Anwesenheit von Fruktose in den Hydrolysenprodukten des Mannans zugeschrieben werden, wie bei den Resultaten der qualitativen Versuche gezeigt wurde. Dann probierten wir durch folgende Methode die Menge jedes reduzierenden Zuckers in den Hydrolysenprodukten des Mannans zu messen.

Bestimmung der Aldosen und Ketosen.

Unter den verschiedene Methoden für die Bestimmung der Aldosen und Ketosen gebrauchten wir unter Absehung von den andern die Kolthof'sche¹⁾ und Lucius'sche Methode.²⁾

1) Kolthof: —Z. Unters. Nahrgrs. Genuss., 45. (1923), 131.

2) Lucius: —ibid, 46, (1923), 94.

Kolthof'sche Methode.

Das zu Grunde liegende Prinzip dieser Methode ist, dass Aldosen durch Jod in einer alkalischen Lösung oxidiert werden somit die Aldosen zur Säure verändert werden, aber die Ketosen nicht. Diese Methode ist folgende: 10 cc. der Zuckerlösung werden in eine Flasche mit 25 cc. $N/10$ Jod Jodkalilösung hineingetan und dann 30 cc. Natriumhydroxydlösung hinzugesetzt. Nachdem die Lösung 5 Minuten lang gestanden hat, ist sie in eine Säurereaktion mit Schwefelsäure verändert.

Die zurückbleibende Jod-Menge ist durch Titration mit $N/10$ Thiosulphatlösung gemessen, wonach dann die Menge der Aldosen berechnet wird.

Lucius'sche Methode.

Wird die Mischung der Aldosen und Ketosen mit HCl von einer gewissen Konzentration behandelt, so werden die Ketosen vollständig zersetzt, aber nicht die Aldosen. Lucius hat diesen Grundsatz zur Trennung der Aldosen und Ketosen gebraucht.

Die Methode ist folgende:—

50 cc. der Zuckerlösung werden in einem 100 cc. Messkolben mit 20 cc. von 5 N HCl gemischt und drei Stunden lang in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 5 N Natriumhydroxydlösung neutralisiert und dann bis zur Marke gefüllt. Nachdem die Huminsubstanz getrennt ist, wird das Filtrat in einer 200 mm. Röhre bei 20°C. polarisiert. In unseren Experimenten wurde aber die Menge des reduzierenden Zuckers nach der Bertrand'schen Methode gemessen.

Bestimmung der Mannose.

Für die Bestimmung der Mannose wird die Bourquelot' und Herisey'sche Methode gebraucht, d. h. die Mannoselösung wird mit der entsprechenden Menge von Phenylhydrazin und Essigsäure gemischt und 8 Stunden lang an einem kalten Ort stehen gelassen, dann wird das erhaltene Präzipitat mit tariertem Filtrierpapier filtriert, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, dann getrocknet und gewogen.

Das Gewicht des Präzipitats wird durch 1.5 geteilt, damit man das Mannosemass finden könne.

Bestimmung des totalen Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers wird nach der Bertrand'schen Methode ausgeführt.

Experiment.

Das Mannan wurde mit einer 1% Lösung von HCl 25 Stunden lang erhitzt und dann mit einer Natriumhydroxydlösung neutralisiert. Mit dieser Lösung werden die Mengen des Zuckers durch die obige Methode bestimmt.

Die Resultate sind folgende:—

Totaler Menge des Zuckers als Glukose		2.97%
Menge der Mannose		1.49%
Aldosen (nach Kolthof'scher Methode)		2.45%
Menge der Glukose	$2.45 - 1.49 =$	0.96%
Menge der Ketosen	$2.97 - 2.45 =$	0.52%

Die Mengen der Monosacchariden, die die Hydrolysenprodukte des Mannans waren, waren also

Glukose	0.96%
Mannose	1.49%
Fruktose	0.52%

Ferner erhalten wir folgende Resultate, betreffend das Verhältnis der Zuckerarten:—

Glukose	$0.96 = 2 \times 0.48$
Mannose	$1.49 = 3 \times 0.50$
Fruktose	$0.52 = 1 \times 0.52$

Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass das Mannan aus Fruktose, Glukose und Mannose im Verhältnis von 1:2:3 zusammengesetzt ist.

Diese Betrachtung wurde auch durch die mittels Bestimmung der polarisierenden Kraft erhaltenen Resultate bestätigt.

Die polarisierende Kraft der Lösung ist 0.29 in einer 100 mm. Beobachtungsröhre bei 20°C.

Indem wir voraussetzten, dass diese Zuckerlösung aus Fruktose, Glukose und Mannose in einem Verhältnis von 1:2:3 zusammengesetzt war, konnten wir folgende Resultate berechnen:—

Der Unterschied der Wirkung durch die Säurezersetzung für jede Zuckerart war beinahe unbemerkbar, weil die Konzentration der Säure bei diesem Experiment sehr verdünnt war, verglichen mit den schon beschriebenen Experimenten.

TABELLE CVI.

Zucker.	Menge des Zuckers.	Polarisierende Kraft einer 1% Lösung.	Totale Polarisierende Kraft.
Mannose	1.485	(+) 0.14	(+) 0.21
Glukose	0.990	(+) 0.53	(+) 0.53
Fruktose	0.495	(-) 0.92	(-) 0.46
Summe			(+) 0.28

Auf diese Weise war die Uebereinstimmung der berechneten Werte und der beobachteten Resultate verhältnismässig gut.

Berechnen wir aber die polarisierende Kraft dieser Lösung nach den durch Mayeda¹⁾ und Goto²⁾ gegebenen Verhältnissen, so erhalten wir folgende Resultate, die beweisen, dass diese Verhältnisse nicht genügen:—

TABELLE CVII.

Mayeda'sches Verhältniss (Mannose:Glukose 2:1).

Zucker.	Menge des Zuckers.	Polarisierende Kraft einer 1% Lösung.	Totale polarisierende Kraft.
Mannose	$\frac{2}{100}$	(+) 0.14	(+) 0.277
Glukose	0.99	(+) 0.53	(+) 0.525
Summe			(+) 0.802

Goto'sches Verhältniss (Mannose:Glukose 5:2)

Mannose	2.12	(+) 0.14	(+) 0.297
Glukose	0.85	(+) 0.53	(+) 0.451
Summe			(+) 0.748

Da Mayeda und Goto verhältnismässig konzentrierte Lösungen von Schwefelsäure für die Hydrolyse des Mannans gebrauchten, mussten sie vielleicht solche hohe polarisierende Kraft der Hydrolysenprodukte erhalten, weil, wie durch unsere obigen Experimente bewiesen, Fruktose leichter zersetzt wird.

Wir versuchten auch durch die Lucius'sche Methode das Verhältniss der Zuckerarten zu erkennen, die das Mannan bilden.

Die Lucius'sche Methode, bei welcher die bleibende Menge des Zuckers gemessen wird, nachdem 50 cc. einer Zuckerlösung mit 20 cc.

1) Mayeda:—loc. cit.

2) Goto:—loc. cit.

5 normaler HCl 5 Stunden lang behandelt sind, ist in einigen Fällen verhältnismässig wertlos, weil einige Teile der Ketosen unzersetzt bleiben, während einige Teile der Aldosen wie schon festgestellt zersetzt werden.

Werden unsere schon beschriebenen, experimentalen Gleichungen für die Zersetzung des Zuckers mit HCl gebraucht, so können wir das Verhältnis jeder Zuckerart erkennen, die, nachdem die Hydrolyse ausgeführt ist, in der Lösung zurück bleibt.

Nach 24 Stunden langer Hydrolyse von 1 Gramm Mannan mit 100 cc. 1 % HCl betrug die Ausbeute an reduzierendem Zucker 96.55%. Dann wurden 50 cc. der Lösung mit 20 cc. 5 normaler HCl behandelt und 81.57% reduzierenden Zuckers unzersetzt vorgefunden.

Werden die in der ersten Lösung erhaltenen Zuckerarten von Fruktose, Glukose und Mannose mit dem Verhältnis 1:2:3 eingesetzt, so sollten die Mengen jedes Zuckers in der Lösung folgende sein:

	%	%
Für Fruktose	$96.55 \times 1/6 = 16.09$	
Für Glukose	$96.55 \times 2/6 = 32.18$	
Für Mannose	$96.55 \times 3/6 = 48.27$	

Die experimentalen Gleichungen für die Zersetzung der Zuckerarten durch die Behandlung mit 5 normaler HCl sind, wie oben schon angeführt, folgende:—

$$\begin{aligned} -\log C &= 0.23514 t - 1.39267 \text{ für Fruktose,} \\ -\log C &= 0.00572 t - 1.39432 \text{ für Glukose,} \\ -\log C &= 0.00630 t - 1.38764 \text{ für Mannose.} \end{aligned}$$

Nachdem für t in den obigen Gleichungen 3 Stunden eingesetzt sind, erhalten wir folgende Zahlen, mit denen die Menge des unzersetzten Zuckers zu erhalten ist:—

$$\begin{aligned} -\log C &= 0.70542 - 1.39267 = -0.68725, \\ -\log C &= 0.01716 - 1.39432 = -1.37716, \\ -\log C &= 0.01890 - 1.38764 = -1.36874. \end{aligned}$$

Nachdem wir von diesen Zahlen die Prozente des unzersetzten Teils der Zuckerarten berechnet haben, haben wir

19.71	für Fruktose,
96.13	für Glukose,
95.74	für Mannose.

Also sind in diesem Experiment die Mengen unzersetzten Zuckers

nach Lucius'scher Behandlung.

$16.09 \times 19.71/100 =$	3.17 für Fruktose,
$32.18 \times 96.13/100 =$	30.93 für Glukose,
$48.27 \times 95.74/100 =$	46.21 für Mannose.
Summe	80.37.

Dieser berechnete Wert stimmte verhältnismässig gut mit dem beobachteten Wert (81.57%) überein.

Solche Uebereinstimmung wurde durch die Mayeda'sche und Goto'sche Methode nicht erlangt.

Aus den obigen Experimenten ersehen wir, dass das Mannan von Mannose, Glukose und Fruktose mit dem Verhältnis 3:2:1 eingesetzt ist. Der Grund, warum die bei Mayeda und Goto erhaltenen Resultate mit unseren Resultaten nicht übereinstimmen, besteht darin, dass sie die Zersetzung der Fruktose nicht berücksichtigen.¹⁾

2. Acetylierung des α Konjakmannans.

Studien über die Acetylierung von Polysacchariden sind nicht nur wichtig, um ihre Konfiguration klar zu machen, sondern auch um die Derivate für industrielle Zwecke nutzbar zu machen. Deshalb ist die Acetylierung von Cellulose, Xylan, Stärke u. s. w. ziemlich im einzelnen untersucht worden. Da aber des Mannans in der Literatur keine Erwähnung geschieht, wurden diese Experimente ausgeführt, um mehr Licht über die Bauart des Mannans zu erhalten.

Experiment.

a. Acetylierung des Mannans.

(1) Keine Acetylierung trat ein durch Sieden des Mannans mit wasserfreier Essigsäure.

(2) 3 Gramm Mannan wurden in eine Flasche mit 0.2 Gramm Chlorzink und 100 cc. wasserfreier Essigsäure und unter Benutzung des Rückflusskühlers über einem siedenden Wasserbad 30 Minuten lang erhitzt. Die Lösung wurde sofort in eine grosse Menge Wasser hineingegossen und das Acetylmannan niedergeschlagen. Dann wurde das Präzipitat durch Filtrierung getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Säurereaktion zeigte und getrocknet.

¹⁾ Wir erhalten dieselben Resultate mit dem durch Hydrolyse des γ Konjakmannans erhaltenen Sirup für quantitative wie auch qualitative Versuche.

Nachdem die Produkte in siedendem Pyridin aufgelöst waren, wurde der unlösliche Stoff durch Filtrierung getrennt, dann die Lösung in ein grosses Volumen Alkohol hineingegossen und Acetylmannan noch einmal ausgefällt.

Das Präzipitat wurde mit 95% Alkohol und Aether durch die Centrifugalmaschine gewaschen, dann getrocknet.

Ausbeute	2.25 Gramm.
Schmelzpunkt	197°C.
Siedepunkt	232°C.
Essigsäure	64.11%
(Theoretischer Wert 62.51% als Triacetat.)	

Durch diese Methode der Acetylation konnten wir aber nicht das gesamte Mannan acetylieren, es blieb nämlich einiges unberührte Mannan zurück.

Da wir das Mannan nicht vollständig durch die obige Methode acetylieren konnten, wurde eine kleine Menge Wasser dem Mannan hinzugesetzt und es 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann wurde das Mannan durch Hinzusetzen von Essigsäure zum Gerinnen gebracht. Nachdem die Essigsäure durch Saugen getrennt war, wurde das Mannan mit Essigsäure gewaschen. Dann wurde die Acetylierung ausgeführt, wobei, wie untem angegeben, gute Resultate erzielt wurden.

(3) 3 Gramm des durch die vorher beschriebene Behandlung erhaltenen Mannans wurden mit 20 Gramm wasserfreier Essigsäure und 140 cc. Pyridin erhitzt. Keine Acetylierung trat ein.

(4) 2 Gramm des durch die vorher beschriebene Behandlung erhaltenen Mannans wurden in eine Flasche mit 100 cc. wasserfreier Essigsäure und 0.2 Gramm Chlorzink getan und mit dem Rückflüsskühler 30 Minuten lang über einem Wasserbad gekocht. Das Mannan wurde vollständig aufgelöst. Zur Reinigung wurde Pyridin gebraucht.

Ausbeute	2.3 Gramm.
Schmelzpunkt	211°C.
Siedepunkt	250°C.
Essigsäure	63.27%.

Die Bestimmung der Essigsäure wird folgendermassen ausgeführt: — Eine bestimmte Menge alkoholischer Kalilösung wurde dem Acetylmannan hinzugesetzt, über einem Wasserbad 30 Minuten lang zum Seifen mit dem Rückflüsskühler erhitzt. Nach Entfernung des Alkohols wurde Schwefelsäure hinzugesetzt, bis sich eine Säurereaktion zeigte. Dann wurde die Destillierung mit Dampf ausgeführt. Durch Titrierung des Destillats mit 1/10 normaler Natrium Hydroxydlösung wurde die Menge der Essigsäure erhalten.

(5) 2 Gramm des durch die vorher beschriebene Behandlung erhaltenen Mannans wurden in einen Becher getan und 20 Gramm Acetylchlorid hinzugefügt. Nach einer kräftigen Reaktion wurde das Mannan vollständig aufgelöst. Ferner wurde nach Erhitzung bis 50°C. die Lösung mit Essigsäure verdünnt. Dann wurde das Acetylmannan ausgefällt und gereinigt.

Ausbeute	2.0 Gramm.
Schmelzpunkt	220°C.
Siedepunkt	245°C.
Essigsäure	62.95%.

(6) 2 Gramm des durch die vorher beschriebene Behandlung erhaltenen Mannans wurden in einen Becher mit 0.4 cc. konz. Schwefelsäure und 100 cc. wasserfreier Essigsäure hineingetan. Nachdem die Lösung 10 Minuten lang bei 70°C. gehalten war, wurde sie über einem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Acetylmannan wurde ausgefällt und mit Chloroform gereinigt.

Ausbeute	1.4 Gramm.
Schmelzpunkt	221°C.
Siedepunkt	232°C.
Essigsäure	64.11%.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Ausbeute durch eine teilweise Zersetzung des Acetylmannans bei diesem Experiment vermindert wird.

(7) 2 Gramm des durch die vorher beschriebene Behandlung erhaltenen Mannans wurden über einem siedenden Wasserbad mit 1 cc. Salpetersäure erhitzt. Bei diesem Experiment blieb ein unlösliches Quantum zurück.

Ausbeute	0.8 Gramm.
Schmelzpunkt	200°C.
Siedepunkt	205°C.
Essigsäure	51.63%.

(Theoretischer Wert 48.78 als Diacetat.)

Die Ausbeute, der Schmelzpunkt, der Siedepunkt des Acetylmannans und die Menge der in den Acetylderivaten enthaltenen Essigsäure werden in folgender Tabelle verglichen:—

TABELLE CVIII.

Nummer.	Ausbeute. %	Schmelzpunkt. C.	Siedepunkt. C.	Essigsäure. %
1				
2	75	197	232	64.11
3				
4	115	211	250	63.27
5	100	220	245	62.95
6	70	221	232	64.11
7	40	200	205	51.63

b. Einige physikalische und chemische Eigenschaften
des Acetylmannans.

Einige Eigenschaften des Acetylmannans, das durch die Methode Nr. 4 zubereitet wurde, waren folgende:—

(1) *Löslichkeit des Acetylmannans,*

Die Löslichkeit des Acetylmannans für einige Lösungsmittel war folgendermassen:—

	Lösungsmittel.	Löslichkeit.
1	Wasser	unlöslich.
2	Aether	unlöslich.
3	Alkohol	unlöslich.
4	Methylalkohol	unlöslich.
5	Petroleumaether	löslich.
6	Benzen	unlöslich.
7	Chloroform	löslich.
8	Aceton	löslich.
9	Glycerin	löslich.
10	Aethylacetat	löslich.
11	Essigsäure	löslich.

(2) *Löslichkeit für Aceton.*

0.5 Gramm Acetylmannan wurde in eine Flasche mit 20 cc. Aceton getan, die zugestopft und geschüttelt und dann 5 Tage lang stehen gelassen wurde. Die Menge des in Aceton aufgelösten Acetylmannans wurde in 10 cc. der Lösung bestimmt. Die Löslichkeit des Acetylmannans für Aceton war 98.28%.

(3) *Spezifische Drehung des Acetylmannans.*

Ein Gramm Acetylmannan wurde in 50. cc. Chloroform aufgelöst und eine 20 mm. Röhre im Schmidt'- und Haensch'schen Saccharometer polarisiert, wobei $-4.^\circ 1$ abgelesen wurde.

Die spezifische Drehung war

$$\frac{4.^\circ 1 \times 0.34657 \times 100}{2 \times 2} = -35.^\circ 52$$

(4) *Relative Viskosität des Acetylmannans in einer Chloroformlösung.*

Ein Gramm Acetylmannan wurde in 50 cc. Chloroform aufgelöst und die Viskosität durch Ostwald'schen Viskosimeter bei 20°C . gemessen.

	Zeit des Ausfließens in Sek.	Spezifisches Gewicht
Wasser	5.56	
Lösung	6.04	1.4825

Also war die relative Viskosität 1.6105.

(5) *Reduzierende Kraft des Acetylmannans.*

Trotzdem das Acetylmannan die Fehling'sche Lösung reduziert hatte, konnten wir die reduzierende Kraft nicht messen, weil das Acetylmannan sich nicht nur nicht in Fehling'scher Lösung auflöste, sondern auch nicht in stande war, Kupferoxyd durch die Centrifugalmaschine zu trennen.

(6) *Brechungsvermögen des Acetylmannans in Chloroformlösung.*

Das Brechungsvermögen wurde durch den Refraktometer von Goerz für eine 2% Chloroformlösung des Acetylmannans gemessen und wie folgt festgestellt:

N	1.4473 bei 20°C .
N für Chloroform	1.4462.

Das Acetylmannan, das durch die Methode Nr. 4 von γ Konjakmannan zubereitet wurde, hat die folgenden Eigenschaften:

1. Ausbeute	149%
2. Schmelzpunkt	215%
3. Siedepunkt	270°C

3. Methylierung des α Konjakmannans.

Irwine und Haworth¹⁾ bestimmten kürzlich den Bau von Kohlenhydraten, besonders von Stärke, Zellulose, Glycogen, Inulin u. s. w., durch Untersuchung der Hydrolysenprodukte der methylierten Polysacchariden.

Deshalb präparierten wir das methylierte Mannan, um Licht über den Bau des Mannan zu bekommen, der bis jetzt noch ganz unklar ist.

EXPERIMENT.

a. Methylierung des Mannans.

Das Mannan ist unlöslich in konz. Alkali; deshalb konnten wir nicht durch die gewöhnliche Methode das Methylmannan zubereiten, bei welcher konz. Alkali von 40% direkt gebraucht wird, weil in solchem Falle nur die oberflächige Schicht des Gerinnsels, das durch die Wirkung der Alkalilösung auf das Mannanteilchen erhalten wurde, methyliert wird und der grössere Teil des Gerinnsels unbeeinflusst bleibt. Eine etwas verbesserte Methode der Methylierung wurde daher mit guten Resultaten gebraucht. Diese war folgende:—

5 Gramm Mannan werden in eine Porzellanschale mit 200 cc. Wasser getan und 10 Minuten lang erhitzt, dann werden 90 Gramm Natriumhydroxyd hinzugefügt und solange gerührt bis das Natriumhydroxyd aufgelöst ist. Ist die Lösung abgekühlt, werden ihr 80 cc. Trimethylsulfat tropfenweise, unter fortgesetztem Rühren hinzugefügt. Wenn etwa 50 cc. des Dimethylsulfats hinzugesetzt sind, beginnt eine kräftige Reaktion. Nachdem die Lösung einen Tag lang stehen gelassen worden ist, wird ihr ein gleiches Volumen Wasser zugefügt, das Ganze erhitzt und, so lange es noch heiss ist, filtriert. Das erhaltene Präzipitat wurde mit heissem Wasser mehrere Male gewaschen, dann getrocknet und gewogen.

4. Essigsäure	67.91%
5. Relative Viskosität des Acetylmannans in einer Chloroformlösung	1.1477
6. Spezifische Drehung	-13.°19

Auch in diesem Falle fanden wir, dass die relative Viskosität des γ Acetylmannans erheblich niedriger als diejenige des α Acetylkonjakmannans war.

1) Irvine und Haworth:—J. Chem. Soc., London, 109, (1916) 1305; 109, (1916), 1314; 112, (1919) 809; 113, (1920), 199; 113, (1920) 14,74; 114, (1921), 193; 144, (1921) 1744; 115, (1922), 1921; 114, (1922) 1213; 115, (1922), 1060; 115, (1922), 2696.

Durch diese Methode konnten wir Methylmannan zubereiten. Der Ertrag an Präzipitat war 100-105%. Das Präzipitat wurde mit 95% Alkohol und Chloroform gereinigt.

Methyliertes Mannan enthielt die folgende Menge der Methoxygruppe:

Methyliertes α Konjakmannan 36.74%.

Die Messung der Methoxygruppe wurde nach der Methode von Hewritt und Moore¹⁾ ausgeführt.

Wir probierten ferner durch folgende Methode, das Methylmannan, das die maximale Menge der Methoxygruppe enthält, zu zubereiten. Das methylierte Produkt wurde in 100 cc. Wasser aufgelöst und dieser Lösung 50 Gramm Natriumhydroxyd hinzugefügt, dann wurde die entsprechende Menge Dimethylsulfat tropfenweise unter fortgesetztem Rühren hinzugefügt. Nachdem die Lösung einen Tag lang stehen gelassen worden war, wurde sie mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und erhitzt, um das methylierte Mannan zu trennen.

Das erhaltene Präzipitat wurde durch dieselbe Methode wie im Falle der ersten Methylierung behandelt. Schliesslich wurde das methylierte Mannan als ein hellgelber Sirup, der durch Trocknen zu einem weissen Pulver wurde, erhalten.

Die Ausbeute war etwa 70%. Die folgenden Resultate wurden durch die Bestimmung der Menge der Methylgruppe des gereinigten, methylierten Mannans erhalten:—

TABELLE CIX.

Nr. der Probe.	Gebrauchtes Gewicht. Gramm.	Erhaltene Agl. Gramm.	Wasser. %	Asche. %	Gefundene CH_3O . %
1	0.2370	0.7643	1.15	4.85	42.61
2	0.2092	0.6734	1.10	5.00	42.53
Brucin	0.2000	0.2168	8.37		14.32

Bei weiterer Methylierung nach derselben Methode nahm der Gehalt der Methoxygruppe in dem Methylmannan nicht zu, wie in der folgenden Tabelle gezeigt ist:—

1) Hewritt und Moore:—J. Chem. Soc., London, 81, (1903), 1, 318.

TABELLE CX.

Nr. der Probe.	Gebrauchtes Gewicht. Gramm.	Erhaltene Agl. Gramm.	Wasser. %	Asche. %	Gefundene CH_3O . %
3	0.2200	0.7114	1.20	4.50	42.72

Die beobachteten und die berechneten Werte der als Trimethylat in methyliertem Mannan enthaltenen Methoxygruppe werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE CXI.
(Frei von Asche und Wasser.)

Nr. der Probe.	Beobachtet. %	Berechnet. %
1	45.33	45.59
2	45.29	45.59
3	45.30	45.59
Brucein	15.63	15.74

Die Uebereinstimmung war gut.

Trotzdem γ Konjakmannan auch durch die gewöhnliche Methode methyliert werden kann, gebrauchten wir unsere verbesserte Methode. Das durch die erste Methylierung erhaltene methylierte Mannan enthielt 40.39% der Methoxygruppe. Als wir die zweite Methylierung probiert hatten, waren die Resultate wie folgt:—

TABELLE

Nr. der Probe.	Gebrauchtes Gewicht. Gramm.	Erhaltene Agl. Gramm.	Wasser. %	Asche. %	Gefundene CH_3O . %
4	0.1210	0.3727	1.17	9.13	40.70

Durch die dritte Methylierung nahm die Methoxygruppe nicht zu, wie in der folgenden Tabelle gezeigt wird:—

TABELLE

Nr. der Probe.	Gebrauchtes Gewicht. Gramm.	Erhaltene Agl. Gramm.	Wasser. %	Asche. %	Gefundene CH_3O . %
5	0.1000	0.3282	1.15	3.35	43.36

b. Einige physikalische Eigenschaften des Methylmannans.

Einige Eigenschaften des Methylmannans waren folgende:

(1) Löslichkeit des Methylmannans.

Die Löslichkeit des Methylmannans in einigen Lösungsmitteln war folgende:—

	Lösungsmittel.	Löslichkeit.
1	Wasser.	löslich.
2	Aether.	unlöslich.
3	Alkohol.	löslich.
4	Methylalkohol.	löslich.
5	Carbontetrachlorid.	löslich.
6	Chloroform.	löslich.
7	Aceton.	löslich.
8	Glycerin.	löslich.
9	Aethylacetat.	löslich.
10	Essigsäure.	löslich.

(2) Spezifisches Drehungsvermögen des Methylmannans.

1.387 Gramm Methylmannan wurden in 50 cc. Chloroform aufgelöst und in einer 200 mm. Röhre im Schmidt'- und Haensch'schen Saccharometer polarisiert, wobei -2.56 abgelesen wurde. Die spezifische Drehung war

$$\frac{-2.56 \times 0.34657 \times 100}{2 \times 1.387} = -31.98.$$

(3) Relative Viskosität des Methylmannans
in einer Chloroformlösung.

Ein Gramm Methylmannan wurde in 50 cc. Chloroform aufgelöst

Die beobachteten Werte und die berechnete Menge der Methoxygruppe, die in methyliertem Mannan als Trimethylat enthalten ist, werden folgendermassen verglichen:—

TABELLE
(Frei von Asche und Wasser.)

Nr. der Probe.	Beobachtet. %	Berechnet. %
4	45.37	45.59
5	45.40	45.59

Die Uebereinstimmung war gut.

und die Viskosität durch den Ostwald'schen Viskosimeter bei 20°C gemessen.

	Zeit des Ausfließens in Sekunden.	Spezifisches Gewicht.
Wasser	5.56	
Lösung	5.00	1.4830

Deshalb war die relative Viskosität 1.3336.

(4) *Brechungsindex des Methylmannans in
einer Chloroform-Lösung.*

Der Brechungsindex des Methylmannans wurde durch den Refraktometer von Goerz für eine 2% Chloroformlösung des Methylmannans gemessen.

N	1.4470 bei 20°C.
N für Chloroform	1.4462.

Wie aus den Resultaten der Experimente zur Acetylierung und Methylierung des Mannans zu ersehen ist, ist die maximale Menge der in Acethylmannan enthaltenen Essigsäure 64.11, und diejenige der in Methylmannan enthaltenen Methoxygruppe 45.33. Durch diese Zahlen finden wir, dass diese Produkte Triacetat und Trimethylat sind. Deshalb müsste das Mannan drei Hydroxylradikale enthalten.

Trimethylmannan wurde deshalb mit 0.5 normaler HCl 8 Stunden lang in einem siedenden Wasserbad behandelt. Von dieser Lösung wurde HCl durch Silbercarbonat und die zurückbleibenden Spuren Silber durch Hydrogensulfid entfernt. Nachdem die Lösung abgedampft war, wurde der zurückbleibende Sirup in ein wenig Wasser aufgelöst und filtriert. Das Filtrat reduzierte sofort die neutrale Kaliumpermanganatlösung und auch die Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur, wobei ein gelblichrotes Präzipitat produziert wurde. Diese Resultate zeigen die Anwesenheit des γ Zuckers. Deshalb entweder wird Fruktose, Mannose oder Glukose ein γ Zucker sein.

4. Verbrennungswärme des Mannans.

Die Zahl der Kalorien oder Wärmeeinheiten, die eine Substanz hervorbringt, wenn sie in Sauerstoff unter bestimmten Umständen verbrannt wird, ist ein Konstantes, das in umfassender Weise bei den Untersuchungen der Zuckerarten gebraucht worden ist. Die Bestimmung ist besonders bei der Untersuchung der kalorischen Werte der

verschiedenen Kohlenhydrate, die als Nahrungsmittel gebraucht werden, benutzt worden.

In der folgenden Tabelle werden die kalorischen Konstanten¹⁾ für die Polysacchariden gegeben, die schon beschrieben wurden:—

TABELLE CXII.

Kohlenhydrate.	Kalorien (für 1 Gramm)
Zellulose	4185.4
Stärke	4182.5
Dextran	4112.4
Inulin	4133.5
Glykogen	4190.6

Aber wir konnten keine Literatur über das Mannan finden.

EXPERIMENT.

Die Messung der Verbrennungswärme wurde mit dem Apparat von Atwater und Benedict ausgeführt.

Die Resultate sind folgende:—

α Konjakmannan	4158.5 \pm 3.6
γ Konjakmannan	4137.4 \pm 2.5

III. Studien über einige physikalische und chemische Eigenschaften der Mannane.

Vergleichende Studien der physiko-chemischen Eigenschaften der beiden Mannane wurden in folgenden Experimenten angestellt.

1. Löslichkeit der Mannane.

Sowohl α und γ Konjakmannane machten kolloidale Lösung mit Wasser und alkalischen Lösungen. Aber während α Konjakmannan durch Erhitzung unlöslich gemacht wurde, war dies bei γ Konjak-

1) Stohmann und Langbein:—J. prakt. chem., (2), 45. (1893). 305.
 γ Konjakmannan wurde durch die folgende Methode präpariert.

Bei der Zubereitung des γ Konjakmannans wurde Takadiastaselösung gebraucht, um die Stärke zu entfernen. Die Verzuckerung wurde fortgesetzt bis die Viskosität der Mannanlösung konstant wurde. Die fernere Behandlung war ganz dieselbe wie bei der Präparierung von α Konjakmannan. Das erhaltene Mannan war nach dem Pulverisieren ein weisses und amorphes Pulver.

mannan nicht der Fall.

Keines der beiden Mannane löste sich in Säurelösungen auf, wurde aber hydrolysiert.

Beide Mannane wurden aus der Lösung durch 30% Alkohol zum Gerinnen gebraucht.

2. Viskosität der Mannanlösungen.

a. Einwirkung der Konzentration auf die Viskosität der Mannanlösungen.

Sogar eine ganz geringe Änderung in der Konzentration hat eine sehr grosse Wirkung auf die Viskosität der kolloidalen Lösung. Die Viskosität der kolloidalen Lösung ist sehr spezifisch.

Ueber die Beziehungen der Viskosität und der Konzentration unterrichtet folgende Tabelle, die von Botazzi und d'Errico¹⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen über das Glycogen aufgestellt wurde.

TABELLE CXIII.

(Temperatur 37°C.)

Konzentration	Viskosität, Zeit des Ausfliessens in Sekunden.
0	124
1	129
5	157
10	208
15	259
20	440
25	564
30	914
35	1516
40	3549
45	7688

Bei der Konzentration von 30% beginnt die Viskosität der Lösung eine sehr merkliche Änderung zu erfahren.

Wir erhielten bei der Prüfung der Beziehung zwischen der Viskosität und Konzentration der α und γ Konjakmannan folgende Resultate:—

1) Botazzi und d'Erricoi—Pflüger's Arch. Physiol., 115, (1906), 359.

TABELLE CXIV.
 α Konjakmannan. Temp. 20°C.

Konzentration. %	Viskosität. Zeit des Ausfließens in Sek.	Spezifisches Gewicht. Sp. Gw. v. Wasser bei 20°C.
0.1530	75.3	1.0008
0.0765	21.4	1.0004
0.0510	14.8	1.0003
0.0383	12.4	1.0002
0.0255	10.2	1.0001
0.0191	9.2	1.0000
0.0096	8.4	1.0000
Wasser	8.1	1.0000

TABELLE CXV.
 γ Konjakmannan. Temp. 20°C.

Konzentration. %	Viskosität. Zeit des Ausfließens in Sek.	Spezifisches Gewicht. Sp. Gw. v. Wasser bei 20°C.
0.1337	85.1	1.0006
0.0667	76.3	1.0004
0.0446	73.6	1.0003
0.0336	71.8	1.0002
0.0223	70.2	1.0001
0.0167	69.9	1.0001
0.0084	69.6	1.0000
Wasser	68.5	1.0000

Alle Messungen der Viskosität wurden durchgeführt, nachdem die Lösungen während 24 Stunden nach der Zubereitung stehen gelassen worden waren.

Die Beziehung der Viskosität und Konzentration des Zuckers im verdünnten Zustande wird nach Arrhenius¹⁾ durch die Gleichung ausgedrückt

$$y = A^x$$

oder

$$\log y = \log A(x)$$

1) Arrhenius: —Z. physik. Chem., 1, 285.

wobei A eine Konstante ist und x die Konzentration.

Aber für die konzentrierten Zuckerlösungen trifft die obige Beziehung nicht zu. Die für alle Konzentrationen brauchbare Gleichung ist die von Orth¹⁾ gegebene, die folgendermassen lautet:—

$$y = A^B x$$

oder $\log \log y = \log(\log A) + \log B(x)$

wobei A und B Konstanten sind.

Deshalb gebrauchten wir die letztere Gleichung, um die Beziehung der Viskosität und Konzentration in der Lösung des α und γ Konjakmannans zu finden.

Dann erhalten wir für α Konjakmannan die folgenden Beobachtungsgleichungen:—

$$0.1530 \log B + \log \log A = 0.2734$$

$$0.0765 \log B + \log \log A = 0.1240$$

$$0.0510 \log B + \log \log A = 0.0683$$

$$0.0383 \log B + \log \log A = 0.0388$$

$$0.0255 \log B + \log \log A = 0.0037$$

$$0.0191 \log B + \log \log A = 1.9840$$

$$0.0096 \log B + \log \log A = 1.9658.$$

Die normalen Gleichungen sind:—

$$0.034444 \log B + 0.3730 \log \log A = 0.05575$$

$$0.373000 \log B + 7.0000 \log \log A = 0.45800$$

Daher ist $\log \log A = -0.0492$

$$\log B = 2.1522$$

Die experimentale Gleichung wird

$$\log \log y = 2.1552 x - 0.0492.$$

Die beobachteten und die berechneten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE CXVI.

Konzentration.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
0.1530	75.3	80.6	(-) 5.3
0.0765	21.4	20.1	(+) 1.3
0.0510	14.8	14.1	(+) 0.7
0.0383	12.4	12.0	(+) 0.4
0.0255	10.2	10.2	(-) 0.0
0.0191	9.2	9.6	(-) 0.4
0.0096	8.4	8.6	(-) 0.2

1) Orth:—Bull. assoc. chem. suer. dist., 29, 137.

Die Uebereinstimmung ist verhältnismässig gut.

Für γ Konjakmannan haben wir die folgenden Beobachtungsgleichungen:

$$0.1337 \log B + \log \log A = 0.28554$$

$$0.0667 \log B + \log \log A = 0.27461$$

$$0.0446 \log B - \log \log A = 0.27112$$

$$0.0334 \log B + \log \log A = 0.26861$$

$$0.0223 \log B + \log \log A = 0.26631$$

$$0.0167 \log B + \log \log A = 0.26587$$

$$0.0084 \log B + \log \log A = 0.23680$$

Die normalen Gleichungen sind jetzt:

$$0.02629 \log B + 0.3258 \log \log A = 0.09017$$

$$0.32580 \log B + 8.0000 \log \log A = 2.16129.$$

Daher ist

$$\log B = 0.16521$$

$$\log \log A = -0.26343.$$

Die experimentale Gleichung wird

$$0.16521 x - 0.26343 = \log \log y.$$

Die berechneten und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE CXVII.

Konzentration.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
0.1337	85.1	85.1	(±) 0.0
0.0667	76.3	76.1	(+) 0.2
0.0446	73.6	73.4	(+) 0.2
0.0336	71.8	72.0	(-) 0.2
0.0223	70.2	70.7	(-) 0.5
0.0167	69.9	70.1	(-) 0.2
0.0084	69.6	69.2	(+) 0.4

Die Uebereinstimmung ist gut.

Aus den obigen Resultaten ersehen wir, dass die Beziehung zwischen der Viskosität und der Konzentration der Mannanlösung auch durch die von Orth gegebene Gleichung ausgedrückt wird.

Nachdem wir auf diese Weise die experimentalen Gleichungen verglichen haben, erhalten wir

$$\log \log y = 2.1522 x - 0.0492$$

$$\log \log y = 0.16521 x - 0.26343.$$

Wir bemerken, dass es einen merklichen Unterschied zwischen den aus den Formeln erhaltenen Differentialquotienten gibt.

$$\frac{d \log \log y}{dx} = 2.1522 \text{ für } \alpha \text{ Konjakmannan.}$$

$$\frac{d \log \log y}{dx} = 0.16521 \text{ für } \gamma \text{ Konjakmannan.}$$

Die Rate der Änderung der Viskosität der α Konjakmannanlösungen in verschiedenen Konzentrationen ist also grösser als diejenige der γ Konjakmannanlösung.

b. Einwirkung der Temperatur auf die Viskosität der Mannanlösungen.

Die Viskosität der kolloidalen Lösung nimmt gewöhnlich mit dem Zunehmen der Temperatur ab. Für die Polysacchariden gaben Botazzi und d'Errico¹⁾ folgende Resultate mit Glycogen heraus:—

TABELLE CXVIII.

Temperatur. °C.	Viskosität, Zeit des Ausfliessens in Stunden.
70	120
60	137
50	157
40	189
30	234
20	284

Wir bekamen folgende Resultate für die Beziehung zwischen der Viskosität und Temperatur von α und γ Konjakmannan:—
 α Konjakmannan.

Die Lösung enthielt 0.1530 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser. Das spezifische Gewicht war 1.0008 bei 20°C.

TABELLE CXIX.

Temperatur. °C.	Viskosität, Zeit des Ausfliessens in Sekunden.
10	112.9
20	75.3
40	38.3
60	22.4
80	14.4
90	11.4
95	9.6

1) Botazzi und d'Errico:— loc. cit.

• γ Konjakmannan.

Die Lösung enthielt 0.4613 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser.
Das spezifische Gewicht war 1.0014 bei 20°C.

TABELLE CXX.

Temperatur. °C.	Viskosität. Zeit des Ausfließens in Sekunden.
11.6	17.4
15.0	16.0
20.0	13.8
25.0	12.4
29.6	11.2
39.6	9.0
49.8	7.8
60.0	6.8
70.0	6.0
80.0	5.6

Die Beziehung zwischen der Viskosität und der Temperatur von Zuckerlösungen wird nach Orth¹⁾ durch die Gleichung ausgedrückt:

$$y = A^{(B^x C^t)}$$

oder $\log y = \log \log A + \log B(x) + \log C(t)$,

wobei x und t die Konzentration bzw. die Temperatur der Zuckerlösung und A , B und C die Konstanten sind.

In der obigen Gleichung wird x konstant, wenn eine bestimmte Konzentration gebraucht wird. Demgemäss werden $\log B(x)$ und $\log \log A$ auch Konstante. Die Summe $\log B(x) + \log \log A$ möge mit K bezeichnet werden. Die obige Gleichung wird jetzt

$$\log \log y = \log C(t) + K.$$

Nachdem wir unsere Resultate in diese Gleichung eingesetzt haben, bekommen wir die folgenden Beobachtungsgleichungen:—

Für α Konjakmannan.

$$10 \log C + K = 0.31239$$

$$20 \log C + K = 0.27346$$

$$40 \log C + K = 0.19948$$

1) Orth:—loc. cit.

$$60 \log C + K = 0.13033$$

$$80 \log C + K = 0.06371$$

$$90 \log C + K = 1.99224$$

Die normalen Gleichungen sind jetzt

$$29225 \log C + 395 K = 30.9180$$

$$395 \log C + 7 K = 0.99568$$

Deshalb ist

$$\log C = -0.003643$$

$$K = \log \log A + x \log B = 0.3478.$$

Wir erhalten die experimentale Gleichung:—

$$\log \log y = -0.003643 t + 0.3478$$

Wir vergleichen die berechneten und die beobachteten Werte in der folgenden Tabelle:—

TABELLE CXXI.

Temperatur. °C.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
10	112.9	111.7	(+) 1.2
20	75.3	76.5	(-) 1.2
40	38.3	39.1	(-) 0.8
60	22.4	22.2	(+) 0.2
80	14.4	13.8	(+) 0.6
90	11.4	11.1	(+) 0.3
95	9.6	10.1	(-) 0.5

Die Uebereinstimmung ist gut.

Für γ Konjakmannan

$$11.6 \log C + K = 0.09361$$

$$15.0 \log C + K = 0.08067$$

$$20.0 \log C + K = 0.05686$$

$$25.0 \log C + K = 0.03879$$

$$29.6 \log C + K = 0.02087$$

$$39.9 \log C + K = 1.97966$$

$$49.8 \log C + K = 1.95041$$

$$60.0 \log C + K = 1.92039$$

$$70.0 \log C + K = 1.89106$$

$$80.0 \log C + K = 1.87401$$

Jetzt haben wir die normalen Gleichungen:—

$$400.9 \log C + 10.0 K = -0.09367$$

$$21232.17 \log C + 400.9 K = -20.74007$$

Deshalb ist $\log C = -0.0032912$

$$K = \log \log A + x \log B = 0.12577$$

Die experimentale Gleichung lautet:—

$$\log \log y = -0.0032912 t + 0.12577.$$

Wir vergleichen die berechneten und die beobachteten Werte in der folgenden Tabelle:—

TABELLE CXXII.

Temperatur. °C.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
11.6	17.4	16.7	(+) 0.7
15.0	16.0	15.6	(+) 0.4
20.0	13.8	14.1	(-) 0.3
25.0	12.4	12.7	(-) 0.3
29.6	11.2	11.7	(-) 0.5
39.6	9.0	9.7	(-) 0.7
49.8	7.8	8.2	(-) 0.4
60.0	6.8	7.0	(-) 0.2
70.0	6.0	6.1	(-) 0.1
80.0	5.6	5.4	(+) 0.2

Die Uebereinstimmung ist verhältnissmässig gut.

Aus diesen Resultaten ersehen wir, dass die Beziehung zwischen der Viskosität und der Temperatur der Mannanlösungen auch durch die von Orth gegebene Gleichung ausgedrückt wird.

Nach Vergleichung der experimentalen Gleichungen haben wir

$$\log \log y = -0.003643 t + 0.3478 \text{ für } \alpha \text{ Konjakmannan,}$$

$$\log \log y = -0.0032912 t + 0.12577 \text{ für } \gamma \text{ Konjakmannan.}$$

Die Differentialquotienten sind

$$\frac{d \log \log y}{dt} = -0.003643$$

$$\frac{d \log \log y}{dt} = -0.003291$$

Die Aenderung der Viskosität der α Konjakmannanlösung bei verschiedenen Temperaturen war demgemäß beinahe derjenigen des γ Konjakmannans gleich.

c. **Einwirkung von Säure und Alkali auf die Viskosität
der α Konjakmannanlösung.**

Die Wirkungen von Säuren und Alkalien auf die Viskosität einer kolloidalen Lösung sind sehr wichtig bei der physiko-chemischen Untersuchung eines Kolloids.

Die Viskosität der Mannanlösung wird auch durch Hinzusetzen von Alkalien und Säuren beeinflusst.

Bei unseren Experimenten enthielt die gebrauchte Lösung 0.2846 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser und die Messungen der Viskosität wurden ausgeführt, nachdem sie 24 Stunden stehen gelassen worden war.

(1) *Einwirkung von HCl auf die Viskosität
der Mannanlösung.*

Nach Hinzusetzen einer gewissen Menge HCl wurden die Viskosität und das spezifische Gewicht bei 20°C gemessen und die relative Viskosität berechnet.

TABELLE CXXIII.

Konzentration von HCl. Normal	Viskosität. Zeit des Ausfließens in Sekunden.	Sp. Gw.	Relative Viskosität.
0.00	19.7	1.0007	3.2856
0.04	18.8	1.0037	3.1449
0.12	18.6	1.0107	3.1332
0.20	17.0	1.0182	2.8849
0.28	16.6	1.0247	2.8350
0.40	14.9	1.0343	2.5685

Wir bemerkten, daß die relative Viskosität der Mannanlösung mit der Abnahme der Konzentration der HCl zunimmt.

(2) *Einwirkung von NaOH auf die Viskosität
der Mannanlösung.*

Nach Hinzusetzen einer bestimmten Menge von NaOH Lösung wurden die Viskosität und das spezifische Gewicht gemessen. Die relative Viskosität wurde berechnet.

TABELLE CXXIV.

Konzentration von NaOH. Normal.	Viskosität. Zeit des Ansfliessens in Sekunden.	Sp. Gw.	Relative Viskosität.
0.00	19.7	1.0007	3.2856
0.04	15.0	1.0094	2.5235
0.12	14.2	1.0260	2.4282
0.20	14.4	1.0435	2.5044
0.28	14.6	1.0571	2.5723
0.40	16.4	1.0814	2.9558

Die relative Viskosität der Mannanlösung nimmt durch Hinzusetzen einer Alkalilösung zuerst ab und dann zu.

d. Einwirkung der Zeit auf die Viskosität der α Konjakmannan-Lösung.

Woudstra¹⁾ fand, dass Silbersol durch Stehen allmählich weniger klebrig wird, sogar wenn keine Substanz hinzugefügt wird. Dies wird durch die Tatsache erklärt, dass bei der Zubereitung der anorganischen Kolloide geringe Mengen von Elektrolyten durch das Kolloid zurückgehalten werden und diese dahin wirken, Koagulation herbeizuführen.

Dieses wird gewöhnlich von der Viskosität eines Suspensoides behauptet. Jedoch nimmt die Viskosität von Emulsoidlösungen gewöhnlich mit der Zeit zu, infolge des Fortschreitens der Hydratation.

Die folgende Tabelle²⁾ gibt die Resultate dieser Änderungen:—

TABELLE CXXV.

Gelatinelösung (Schroeder) Relative Viskosität.			Gelatinelösung (Levites) Relative Viskosität.		Benzopurpurin. (Blitz) Viskosität. Zeit des Ausfliessens in Sekunden.		
Zeit.	bei 2l.	bei 24.8.	bei 3l.	Zeit.	bei 25.	Zeit.	bei 25.
5Min.	1.83	1.65	1.41	15 Min.	2.19	4 Min.	75.4
10	2.10	1.69	1.41	30	2.39	7	75.8
15	2.45	1.74	1.42	45	2.59	9	77.0
30	4.13	1.80	1.42	60	2.89	13	81.2
60	13.76	1.90	1.42	75	3.00	31	106.2
				90	3.20	34	109.0
				11 Std.	3.40	37	110.2
					Gelatiniert.		

Für γ Konjakmannan wurde die Einwirkung von HCl und NaOH nicht untersucht, da die Viskosität dieses Mannans wie schon bemerkt sehr niedrig ist.

1) Woudstra:—Z. Physik. Chem., 63, (1908), 619.

2) Ostwald:—Colloid chemistry, 2nd edition, 158.

Die für α Konjakmannanlösungen erhaltenen Resultate waren folgende:—

EXPERIMENT.

Der Mannanlösung wurde 1% Toluol hinzugefügt und bei 30°C. in einem Thermostat gehalten. In einer bestimmten Zeit wurde die Viskosität der Lösung gemessen.

TABELLE CXXVI.

Zeit des Stehend in Tagen.	Viskosität. Zeit des Ausfließens in Sekunden. C.
0	56.8
1	35.6
2	26.4
3	21.4
4	18.6
5	16.6
7	12.8
Wasser	5.0

Die Viskosität der Mannanlösung nimmt also allmählich mit der Zeit ab. Vielleicht könnte dies durch die Tatsache erklärt werden, dass Koagulation in dem Mannan entstand, weil die Lösung allmählich trüb wurde.

Eine dimolekulare Reaktion mathematisch ausgedrückt ergibt folgende Gleichungen der chemischen Kinetika:—

C möge die Konzentration der Lösung sein, die während der Zeit t erhalten worden ist.

$$\text{Geschwindigkeit der Reaktion} \quad \frac{dc}{dt} = -KC^2.$$

Nach Integration der Gleichung haben wir

$$1/C = Kt + A$$

wobei K und A Konstanten sind.

Wir erhalten folgende Beobachtungsgleichungen, nachdem unsere Resultate in die Gleichung eingesetzt worden sind:—

Für γ Konjakmannan wurde diese Einwirkung nicht untersucht, weil die Viskosität dieses Mannans wie oben bemerkt sehr niedrig ist.

$$1/56.8 = 0.0017606 = A$$

$$1/35.6 = 0.0028090 = K + A$$

$$1/26.4 = 0.0037879 = 2K + A$$

$$1/21.4 = 0.0046730 = 3K + A$$

$$1/18.6 = 0.0053764 = 4K + A$$

$$1/16.6 = 0.0060241 = 5K + A$$

$$1/12.8 = 0.0078125 = 7K + A$$

Die normalen Gleichungen sind

$$104K + 22A = 0.1307174$$

$$22K + 7A = 0.0322435,$$

deshalb ist

$$K = 0.00008429$$

$$A = 0.0019571.$$

Die experimentale Gleichung wird jetzt

$$1/C = 0.0008429t + 0.0019571.$$

Die berechneten und die beobachteten Werte werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE CXXVII.

Zeit des Stehens in Tagen.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
0	56.8	51.1	(+) 5.7
1	35.6	35.7	(-) 0.1
2	26.4	27.5	(-) 1.1
3	21.4	22.3	(-) 0.9
4	18.6	18.8	(-) 0.2
5	16.6	16.2	(+) 0.4
7	12.8	12.8	(±) 0.0

Ausser für die Daten der ersten Resultate ist die Uebereinstimmung verhältnismässig gut.

Nach den obigen Daten beruht die Abnahme der Viskosität der Mannanlösung vielleicht auf einer koagulierend wirkenden, dimolekularen Reaktion. Diese kann durch die Annahme der Bildung eines unlöslichen Mannans, vielleicht β Konjakmannans auf 2 Moleküle von γ Konjakmannan erklärt werden.

3. Der Brechungsindex der α Konjakmannanlösung.

Der Brechungsindex der Mannanlösung steigert sich geringfügig mit der Zunahme der Konzentration, wie durch die folgenden Resul-

tate gezeigt wird, die mit dem Pulfrich'schen Refraktometer bestimmt worden sind.

TABELLE CXXVIII.

(Temp. 20°C.)

Konzentration. %	Brechungsindex.
0.1020	1.33365
0.0765	1.33364
0.0510	1.33364
0.0383	1.33363
0.0192	1.33363
0.0096	1.33363
Wasser	1.33362

4. Absorptionsspektrum der Mannanlösungen.

Einige ultraspektroskopische Untersuchungen der kolloidalen Lösungen sind veröffentlicht worden. Aber die Lichtabsorption der kolloidalen Lösung wird durch mehrere physiko-chemische Faktoren beeinflusst und es ist beinahe unmöglich, die Wirkung eines einzelnen physiko-chemischen Faktoren durch die Untersuchung zu bestimmen.

0.1% Lösungen der beiden Mannane wurden mit Jone'scher Elektrode photographiert, wobei Illford's Special Rapid Panchromatic Platten, Grösse 4×10 Zoll, benutzt wurden.

Wir bemerken, dass γ Konjakmannan eine grössere Menge Licht als α Konjakmannan passieren lässt, wie durch die folgende Tabelle gezeigt wird.

Eine Untersuchung von Oberflächenspannungskraft wurde nicht durchgeführt, weil die Löslichkeit des Mannans sehr klein ist.

Aus demselben Grund konnten wir Rotation, osmotischen Druck und Gefrierpunktniedrigung nicht messen. Sogar eine annähernde Messung des Molargewichtes der Mannane war unmöglich.

TABELLE CXXIX.

a Kokjakmannan.

Expositionsdauer in Minuten	Wellenlängen der Grenzlinie des Absorptionsbandes.	Dichtigkeit der Lösung
4.10	2320	10 mm.
3.50	2320	
3.30	2328	
3.10	2331	
2.50	2332	
2.30	2332	
2.10	2332	
1.50	2332	
1.30	2332	
4.00	2675	40 mm.
3.40	2790	
3.20	2790	
3.00	2795	
2.40	2800	
2.20	2805	
2.00	2835	

γ Konjakmannan.

Expositionsdauer in Minuten.	Wellenlängen der Grenzlinie des Absorptionsbandes.	Dichtigkeit der Lösung
4.10	2210	10 mm.
3.50	2210	
3.30	2210	
3.10	2239	
2.50	2249	
2.30	2295	
2.10	2320	
1.50	2335	
1.30	2335	
4.00	2565	40 mm.
3.40	2570	
3.20	2795	
3.00	2815	
2.40	2820	
2.20	2835	
2.00	2845	

Aus den obigen Resultaten ersehen wir, dass α Konjakmannanlösung mehr Licht als γ Konjakmannanlösung absorbiert.

5. Adsorption des Jods durch Kohlen von Mannane.

Prof. Tadokoro,¹⁾ der die Jod absorbierenden Kräfte der aus gewöhnlicher und klebriger Stärke erhaltenen Kohlen verglichen hat, hat gefunden, dass die Adsorptionsfähigkeit der klebrigen Kohle immer derjenigen der gewöhnlichen Kohle überlegen ist.

Deshalb stellten wir folgende Untersuchungen an, um den Unterschied der Adsorptionsfähigkeit der von beiden Mannanen erhaltenen Kohlen zu finden.

EXPERIMENT.

Kohlen wurden nach der von Prof. Tadokoro gebrauchten Methode zubereitet; nämlich 5 Gramm der Probe in eine harte Glasröhre getan, 2 Stunden auf 460°C. erhitzt, dann gekühlt und in einem Dessikator gehalten. Die Kohle wurde dann pulverisiert. Die Ausbeute an Kohle war in beiden Fällen etwa 22.5%. 0.05 Gramm der Probe wurde mit je 20 cc. Jodjodkalilösung von $N/10$, $N/15$, $N/20$, $N/25$, $N/50$, $N/100$ und $N/200$ während 30 Minuten bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Kohle wurde dann von der Mischung mittels Zentrifugalmaschine in 10 Minuten getrennt. 5 cc. der klaren Lösung wurden mit Natriumthiosulphatlösung von entsprechender Konzentration titriert.

Aus dem Volumen der gebrauchten Thiosulphatlösung wurde die Menge des adsorbierten Jods berechnet.

Die Resultate werden in der folgenden Tabelle gezeigt:—

TABELLE CXXX.

α Konjakmannan.

Konzentration von Jod.	Totale Menge des J in 20 cc. der Lös. in mg.	Menge des nicht adsorbierten J in mg. C.	Menge des durch 0.05 g. Kohle adsorbierten J in mg. x/M	$\log C.$	$\log x/M$
$N/10$	253.84	238.47	15.37	2.37743	1.18667
$N/15$	169.23	155.41	13.82	2.19148	1.14051
$N/20$	126.92	114.23	12.69	2.05778	1.10346
$N/25$	101.54	89.86	11.68	1.95357	1.06744
$N/50$	50.77	40.62	10.15	1.60874	1.00647
$N/100$	25.38	17.45	7.93	1.24180	0.89927
$N/200$	12.69	6.53	6.16	0.81491	0.78953

1) Tadokoro:—J. Biochemistry, (Japan), 2, (1923), 239.

Aus den obigen Resultaten erhalten wir die folgenden Beobachtungsgleichungen, wobei die Adsorptionsformel von Freundlich gebraucht wird.

$$\log K + 1/n \cdot 2.37743 - 1.118667 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2.19148 - 1.14051 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2.05778 - 1.10346 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1.95357 - 1.06744 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1.60874 - 1.00647 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1.24180 - 0.89927 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 0.81481 - 0.78958 = 0$$

Die normalen Gleichungen werden.

$$7.00000 \log K + 1/n \cdot 12.24571 - 7.19340 = 0$$

$$12.24571 \log K + 1/n \cdot 23.29984 - 13.05592 = 0$$

Deshalb ist $1/n = 0.25135$

$$\log K = 0.58792$$

Die experimentale Gleichung lautet dann

$$0.58792 + 0.25135 \log C - \log X/M = 0$$

Die berechneten und die beobachteten Werte von X/M werden in der folgenden Tabelle verglichen.

TABELLE CXXXI.

Konzentration von Jod.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
N/10	15.37	15.33	(+) 0.04
N/15	13.82	13.76	(+) 0.06
N/20	12.69	12.74	(-) 0.05
N/25	11.68	11.99	(-) 0.31
N/50	10.15	9.82	(+) 0.33
N/100	7.93	7.94	(-) 0.01
N/200	6.16	6.21	(-) 0.05

γ Konjakmannan.

TABELLE CXXXII.

Konzentration von Jod.	Totale Menge von J in 20 cc. der Lös. in mg.	Menge des nicht absorbierten J in mg. C.	Menge des durch 0.05 g. Kohle absorbierten J in mg. X/M	log. C.	log X/M.
N/10	253.84	239.37	14.47	2.37907	1.16047
N/15	169.23	156.33	12.90	2.19404	1.11059
N/20	126.92	115.18	11.74	2.06138	1.06967
N/25	101.54	90.62	10.92	1.95722	1.03822
N/50	50.77	41.63	9.14	1.61942	0.96095
N/100	25.38	18.15	7.23	1.25888	0.85914
N/200	12.69	6.98	5.71	0.84386	0.75664

Die experimentale Gleichung wird.

$$0.53255 + 0.26213 \log C - \log X/M = 0$$

Die berechneten und die beobachteten Werte von X/M werden in der folgenden Tabelle verglichen.

TABELLE CXXXIII.

Konzentration von Jod.	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
N/10	14.47	14.33	(+) 0.14
N/15	12.90	12.81	(+) 0.09
N/20	11.47	11.83	(-) 0.09
N/25	10.92	11.11	(-) 0.19
N/50	9.14	9.06	(+) 0.08
N/100	7.23	7.29	(-) 0.06
N/200	5.71	5.67	(+) 0.04

In diesen beiden Fällen ist die Uebereinstimmung ziemlich befriedigend.

Aus den obigen Daten ersehen wir, dass der Wert von $\log K$ des α Konjakmannans grösser als derjenige des γ Konjakmannans ist, obwohl die Werte von $1/n$ beinahe gleich sind.

6. Adsorption des Kupferhydroxyds durch die Mannane in Alkalilösung.

Es ist eine sehr kennzeichnende Eigenschaft des Mannans, dass es durch Hinzusetzen einer geringen Menge alkalischer Kupferhydroxydlösung gefällt wird, ein Umstand der zur Feststellung von Mannan gebraucht wird.

Die Tatsache, dass Kupferhydroxyd adsorbiert wird, wird durch die folgenden Untersuchungen bestätigt.

EXPERIMENT.

50 cc. Mannanlösung wurden in einen Becher getan, dann das in der folgenden Tabelle angegebene Volumen Wasser und Bertrand'sches Reagens für reduzierenden Zucker hinzugefügt.

Der erhaltene Niederschlag wurde mit einem tarierten Filtrierpapier filtriert, mit 50% Alkohol gewaschen bis die alkalische Reaktion beseitigt war und dann getrocknet und gewogen.

Für α Konjakmannan.

Die Mannanlösung enthielt 0.1722 Gramm Mannan in 100 cc. Wasser.

TABELLE CXXXIV.

Volumen des Wassers cc.	Volumen des Bertrand'schen Reagens. cc.	Menge des erhaltenen Präzipitats. Gramm.	Menge des Kupferhydroxyds im Präzipitat. Gramm.
19.9	0.1	0.0890	0.0029
19.5	0.5	0.0897	0.0036
19.0	1.0	0.0914	0.0053
18.0	2.0	0.0938	0.0077
15.0	5.0	0.0963	0.0102
10.0	10.0	0.0983	0.0122
5.0	15.0	0.0999	0.0138
0.0	20.0		

Wir erhalten folgende Resultate:—

TABELLE CXXXV.

Totale Menge des Cu (OH) ₂ in mg.	Adsorbierte Menge des Cu (OH) ₂ in mg. X/M .	Bleibende Menge des Cu (OH) ₂ in mg. C.	$\log X/M$.	$\log C$.
0.6				
3.0	2.9			
5.9	3.6	2.3	0.55630	0.36173
11.8	5.3	6.5	0.72428	0.81291
29.6	7.7	21.9	0.88649	1.34044
59.2	10.2	49.0	1.00869	1.69020
88.8	12.2	76.6	1.08636	1.88423
118.4	13.8	104.6	1.13988	2.01953

Nachdem die Resultate nach der Adsorptionsformel behandelt wurden, erhalten wir folgende experimentale Gleichung:—

$$0.43294 + 0.34582 \log C - \log X/M = 0$$

Die berechneten und die beobachteten Werte von X/M werden in der folgenden Tabelle verglichen.

TABELLE CXXXVI.

Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
3.6	3.6	(±) 0.0
5.3	5.2	(+) 0.1
7.7	7.9	(-) 0.2
10.2	10.4	(-) 0.2
12.2	12.2	(±) 0.0
13.8	13.5	(+) 0.3

Die Uebereinstimmung ist gut.

Für γ Konjakmannan.

Die Mannanlösung enthielt 0.6566 Gramm des Mannans in 100 cc. Wasser.

TABELLE CXXXVII.

Volumen des Wassers cc.	Volumen des Bertrand'schen Reagens. cc.	Menge des erhaltenen Präzipitats. Gramm.	Menge des Kupferhydroxyds im Präzipitat. Gramm.
19.9	0.1		
19.5	0.5	0.2365	
19.0	1.0	0.2887	
18.0	2.0	0.3407	0.0124
15.0	5.0	0.3540	0.0257
10.0	10.0	0.3653	0.0370
5.0	15.0	0.3711	0.0428
0.0	20.0	0.3771	0.0488

Wir erhalten folgende Resultate:—

TABELLE CXXXVIII.

Totale Menge des Cu (OH) ₂ in mg.	Adsorbierte Menge des Cu (OH) ₂ in mg. X/M .	Bleibende Menge des Cu (OH) ₂ in mg. C.	$\log X/M$.	$\log C$.
0.6				
3.0				
5.9				
11.8	12.4			
29.6	25.7	3.9	1.40993	0.59106
59.2	37.0	22.2	1.56820	1.34635
88.8	42.8	46.0	1.63144	1.66276
118.4	48.8	69.6	1.68842	1.84261

Die experimentale Gleichung lautet deshalb:—

$$1.27912 + 0.21708 \log C - \log X/M = 0$$

Die berechneten und die beobachteten Werte von X/M werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE CXXXIX.

Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
25.7	25.6	(+) 0.1
37.0	37.3	(-) 0.3
42.8	43.7	(-) 0.9
48.8	47.8	(+) 1.0

Die Uebereinstimmung ist verhältnismässig gut.

Beim Vergleichen der obigen Data für α und γ Konjakmannan finden wir, dass Kupferhydroxyd in alkalischen Lösungen durch die beiden Mannane nach der Adsorptionsformel adsorbiert wurde und die Werte von $1/n$ für die beiden Mannane sehr verschieden waren, trotzdem wir den Unterschied der Werte von $\log K$ nicht finden konnten, da verschiedene Konzentrationen gebraucht wurden. Aber in beiden Fällen sind die Mengen durch Hinzufügen einer Minimalmenge des durch Bertrand'sches Reagens gefällten Mannans beinahe gleich, weil 1 cc. des Reagens 0.1780 Gramm bzw. 0.1704 Gramm entspricht, nämlich 0.0850 Gramm α Konjakmannan wurde durch Zusatz von 0.5 cc. des Reagens und 0.3407 Gramm γ Konjakmannan durch 2.0 cc. des Reagens gefällt.

7. Adsorption des Jods durch Mannane.

Die Adsorption des Jods durch Stärke wurde eingehend von Prof. Tadakoro untersucht. Aber wir konnten keine Veröffentlichungen über die anderen Polysacchariden finden. Das Mannan zeigt eine braune Farbe nach Hinzufügen einer Jodlösung, weil es Jod adsorbiert. Wir untersuchten die Adsorption des Jod durch Mannane.

EXPERIMENT.

0.25 Gramm Mannan wurde in eine Flasche mit je 50 cc. $N/10$, $N/25$, $N/50$, $N/75$, $N/100$ und $N/200$ Jodjodkalilösung getan und 30 Minuten lang geschüttelt.

Dann wurde das Mannan durch die Zentrifugmaschine getrennt. Die in der klaren Lösung zurückbleibende Jodmenge wurde durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Dann wurde die Menge des adsorbierten Jods bestimmt.

Für α Konjakmannan.

TABELLE CXL.

Konzentration des Jods.	Totale Menge des J. in 50 cc. der Lösung in mg.	Menge des J. die in 50 cc. der Lösung geblieben, in mg. C.	Menge des durch 0.25 g. Mannan absorbierten J in mg. X/M.	log C.	log K.
N/10	634.60	567.97	66.63	2.75433	1.82369
N/25	253.84	217.03	36.81	2.33652	1.56593
N/75	84.62	68.54	16.08	1.83594	1.20629
N/100	63.46	50.77	12.69	1.70561	1.10353
N/200	31.73	24.43	7.30	1.38792	0.86332

Nachdem die Resultate nach der Adsorptionsformel behandelt wurden, erhielten wir folgende experimentale Gleichung:—

$$0.09967 + 0.70468 \log C - \log X/M = 0$$

Die berechneten und die beobachteten Werte von X/M werden in der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE CXLI.

Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
66.63	69.38	(-) 2.75
36.81	35.22	(+) 1.59
16.08	15.63	(+) 0.45
12.69	12.65	(+) 0.04
7.30	7.51	(-) 0.21

Die Uebereinstimmung ist verhältnismässig gut.

Für γ Konjakmannan.

TABELLE CXLII.

Konzentration des Jods.	Totale Menge des J in 50 cc. der Lösung in mg.	Menge des J die in 50 cc. der Lösung geblieben, in mg. C.	Menge des durch 0.25 g. Mannan absorbierten J in mg. X/M.	log C.	log K.
N/10	634.60	568.97	66.63	2.75433	1.82369
N/25	258.64	219.57	34.27	2.34157	1.53489
N/75	84.62	68.54	16.08	1.83594	1.20629
N/100	63.46	50.77	12.69	1.70561	1.10653
N/200	31.73	22.43	7.30	1.38792	0.86332

Die experimentale Gleichung wird:—

$$0.08688 + 0.65485 \log C - \log X/M = 0$$

Die berechneten und die beobachteten Werte von X/M werden in

der folgenden Tabelle verglichen:—

TABELLE CXLIII.

Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied.
66.63	67.14	(-) 0.51
34.27	34.67	(+) 0.42
16.08	15.45	(+) 0.63
12.69	12.54	(+) 0.15
7.30	7.54	(-) 0.24

Die Uebereinstimmung ist gut.

Sonach absorbieren die Mannane Jod nach der Adsorptionsformel. Wir konnten aber beinahe keinen Unterschied zwischen den zwei Mannanen hinsichtlich der Absorption von Jod finden.

IV. Zusammenfassung.

Die Resultate der oben beschriebenen Untersuchungen mögen im folgenden kurz zusammengefasst werden:—

(1) In verdünnten Lösungen erfolgt die Zersetzung der Hexosen und Pentosen mit HCl nach der monomolekularen Reaktion bei 100°C. Die Geschwindigkeitskonstante der Säurezersetzung ist verschieden für jede Art Zucker.

(2) Wird das Mannan mit je 1, 2 und 6% Lösungen von HCl und je 2, 5 und 10% Lösungen von H₂SO₄ und verschiedenen Mengen von Salicylsäure für eine gewisse Zeitdauer behandelt, so erhält man eine Maximalausbeute an reduzierendem Zucker wenn das Mannan mit 1% HCl während 22 Stunden behandelt wird.

(3) Trotzdem Murschhauser berichtet hat, dass Glukose bei Behandlung mit HCl bei 100°C. nach einer linearen Gleichung sich zersetzt, sind wir der Meinung, dass Glukose durch eine monomolekulare Reaktion zersetzt wird, was durch die Vergleichung der wahrscheinlichen Fehlers einer einzelnen Beobachtung nach seinen Resultaten und den unseren bewiesen wird.

(4) Die Verflüssigung der Mannanlösung durch Malzdiastase, Kashiwagidiastase, Takadiastase, Digestin, Exoenzyme und Endoenzym von *Aspergillus niger* und durch von *Bacillus mesentericus vulgatus* abgeschiedenem Enzym erfolgt nach der Michaelis'schen Gleichung.

(5) Das Mannan wird durch Digestin, Exoenzym und Endoenzym von *Aspergillus niger* nach einer monomolekularen Reaktion in reduzierenden Zucker zersetzt.

Trotzdem das Mannan eine geringe Menge reduzierenden Zuckers durch die Wirkung des Enzyms von *Bacillus mesentericus vulgatus* produziert, wird kein reduzierender Zucker durch die Wirkung der Takadiastase, Malzdiastase und Kashiwagidiastase produziert.

(6) Verflüssigungs- und Verzuckerungsenzyme für die Mannan-Lösung sind auch im Körper und Kulturmittel von *Aspergillus niger* enthalten.

(7) Im Körper von *Aspergillus niger* wird das Verflüssigungsenzym für die Mannanlösung in grossen Mengen während der früheren Zeit der Kultur gefunden. Im Kulturmittel trifft aber das Gegenteil zu. Verzuckerungsenzym ist in grösseren Mengen sowohl im Pilzkörper als auch im Kulturmittel während der früheren Zeit der Kultur enthalten.

(8) Die Verflüssigung der Mannanlösung durch Takadiastase beruht auf der Produktion einer besonderen Art Mannan, nämlich γ Konjakmannan.

(9) Es gibt drei Arten Konjakmannan, nämlich α , β und γ Konjakmannan.

(10) Das Mannan ist ein aus Fruktose, Glukose und Mannose zusammengesetztes Polysaccharid; das Verhältnis der Komponenten ist: 1:2:3.

Das Mannan ist also Fruktoglukomannosan und entweder wird Fruktose, Mannose oder Glukose ein γ Zucker sein.

(11) Wir konnten das Triacetylmannan auf die Art zubereiten, dass wir das Mannan 24 Stunden lang, nachdem etwas Wasser hinzugesetzt worden war, stehen liessen und dann Wasser durch Essigsäure ersetzten. Die Acetylation wurde dann nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt.

(12) Triacetylmannan löst sich in Petroleumaether, Chloroform, Aceton, Glycerin, Aethylacetat und Essigsäure, aber nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Methylalkohol und Benzen.

Eine 2% Chloroformlösung von Triacetylmannan hat 1.6150 relative Viskosität und 1.4473 Brechungsindex. Die Chloroformlösung von Triacetylmannan hat -35.52 spezifische Drehung.

Die Löslichkeit des Triacetylmannans für Aceton ist 98.28%.

(13) Trimetylmannan wurde nach der folgenden Methode prä-

pariert:— 5 Gramm Mannan wurden in ein Porzellengefäß mit 200 cc. Wasser getan, 10 Minuten lang erhitzt und dann 90 Gramm Natriumhydroxyd hinzugefügt. Als die Lösung abgekühlt war, wurde die Methylierung mit Dimethylsulfat ausgeführt. Diese Behandlung wurde noch einmal wiederholt.

(14) Trimethylmannan löst sich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Karbontetrachlorid, Chloroform, Aceton, Glycerin, Aethylacetat und Essigsäure, aber nicht in Aether.

Eine 2% Chloroformlösung von Trimethylmannan hat 1.3336 relative Viskosität und 1.4470 Brechungsindex. Die Chloroformlösung von Trimethylmannan hat $-31^{\circ}.98$ spezifische Drehung.

(15) Die spezifische Verbrennungswärme der Mannane ist
 4158.8 ± 3.6 für α Konjakmannan.
 4137.4 ± 2.5 für γ Konjakmannan.

(16) γ Konjakmannan ist löslicher als α Konjakmannan und wird nicht durch Erhitzung unlöslich gemacht.

(17) Die Beziehung zwischen der Viskosität und Konzentration des Mannans wird durch die bei Orth gegebene Gleichung ausgedrückt:

$$\log \log Y = \log \log A + \log B(x),$$

wobei Y Viskosität, x Konzentration, A und B Konstanten sind.

Es gibt einen merklichen Unterschied zwischen den nach der Gleichung berechneten Differentialquotienten.

(18) Die Beziehung zwischen der Viskosität des Mannans und der Temperatur wird durch die bei Orth gegebene Gleichung angezeigt:

$$\log \log Y = \log \log A + \log B(x) + \log C(t),$$

wobei Y Viskosität, x Konzentration, t Temperatur ist, A , B und C Konstanten sind. Wir konnten beinahe keinen Unterschied zwischen den zwei Differentialquotienten $d \log \log Y / dt$ finden.

(19) Die relative Viskosität der Mannanlösung nimmt mit der Zunahme der Konzentration von in ihr enthaltener HCl ab; bei NaOH nimmt sie erst ab und dann zu.

(20) Die Viskosität der Mannanlösung nimmt im Lauf der Zeit nach einer dimolekularen Reaktion ab.

(21) Das Brechungsvermögen der α Konjakmannanlösung nimmt in geringem Masse zu, wenn die Konzentration grösser wird.

(22) α Konjakmannan absorbiert grössere Mengen Licht als γ Konjakmannan.

(23) Kohlen von α und γ Konjakmannan absorbieren Jod nach der Adsorptionsformel. Der Wert von $\log K$ von α Konjakmannan

ist grösser als derjenige von γ Konjakmannan, obgleich die Werte $1/n$ beinahe gleich sind.

(24) Beide Mannane absorbieren Kupferhydroxyd aus alkalischer Lösung nach der Absorptionsformel.

Die Werte von $1/n$ waren für beide sehr verschieden, obwohl wir keinen Unterschied der Werte von $\log K$ finden konnten, da verschiedene Konzentrationen gebraucht wurden.

(25) Die Mannane absorbieren Jod von Jodjodkalilösung nach der Absorptionsformel.

Hinsichtlich der Adsorption von Jod gibt es beinahe keinen Unterschied zwischen den beiden Mannanen.

(26) Wir vergleichen die Eigenschaften von α und γ Konjakmannan in folgender Tabelle:

	α Konjakmannan	γ Konjakmannan
Methylierung.		Leichter.
Verbrennungswärme.	Höher.	
Löslichkeit in Wasser.		Leichter.
Erhitzung.	Wird unlösbar gemacht.	Keine Aenderung.
Viskosität.	Sehr hoch.	Sehr niedrig.
Adsorption des Lichts.	Grösser.	Kleiner.
Adsorption von Jod durch Kohlen.		
$\log K$	Grösser	Kleiner.
$1/n$	Beide sind beinahe gleich.	
Adsorption von Kupferhydroxyd.		
$\log K$	Nicht gemessen.	
$1/n$	Grösser.	Kleiner.
Absorption von Jod.		
$\log K$	Beide sind beinahe gleich.	
$1/n$	" "	" "

Aus den obigen Eigenschaften darf geschlossen werden, dass das Molekulargewicht von γ Konjakmannan kleiner als das von α Konjakmannan ist; vielleicht wird γ Konjakmannan von α Konjakmannan durch Depolymerization hergeleitet. Die gegenseitige Beziehung α und γ Konjakmannan ist gleich der von Stärke und löslicher Stärke oder Dextrin. Obwohl wir β Konjakmannan nicht im einzelnen untersuchen konnten, wird das molekulare Gewicht dieser Art Mannan vielleicht das grösste sein.