

DE VERANDERING VAN DE ROTATIE EN VAN
HET GELEIDEND VERMOGEN VAN ENKELE
SUIKERS IN WATERIGE OPLOSSING MET EN
ZONDER BOORZUUR

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS,
IR. W. H. L. JANSSEN VAN RAAY, HOOGLEERAAR
IN DE AFDEELING DER ALGEMEENE WETEN-
SCHAPPEN, VOOR EENE COMMISSIE UIT DEN
SENAAT TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG
5 MEI 1927, DES NAMIDDAGS TE DRIE UUR.

DOOR

ROELOF VERSCHUUR

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE ARNHEM



H. VEENMAN & ZONEN — WAGENINGEN

10 20 226

AAN MIJNE VROUW

De voltooiing van dit proefschrift biedt mij een ongezochte gelegenheid, allen die tot mijne wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen, mijn hartelijken dank te betuigen.

En wanneer ik in het bijzonder U, Hooggeleerde HOOGEWERFF, DE HAAS en BEYERINCK daarbij gedenk, dan geschiedt zulks, wijl de aard van mijn werkkring mij bij voortduring de waarde Uwer lessen doet waardeeren.

Hooggeleerde BÖESEKEN, hooggeachte Promotor, ofschoon niet een Uwer leerlingen, steeds mocht ik voor mijn werk de volle belangstelling Uwerzijds ondervinden. In hooge mate heb ik moeten waardeeren, dat Uwe belangstelling in mijn werk nimmer verflauwde, ook al moest dat soms geruimen tijd worden onderbroken, 't zij dat mijn werkkring zulks eischte, 't zij dat gemis aan werkruimte zulks noodzakelijk maakte.

Voor den steun mij steeds door U in zoo ruime mate en op zoo welwillende wijze verleend, zeg ik U mijn hartelijken dank.

U Hooggeleerde PITSCH, gedenk ik gaarne en zeg U oprecht dank voor de bijzondere wijze, waarop de bewerking van dit proefschrift steeds door U is bevorderd en waarvoor U zelfs een plaats in het landbouwlaboratorium aan mij heeft afgestaan.

Helaas, kan ik slechts een weemoedige hulde brengen aan de nagedachtenis van mijn vriend VAN HAARST, den tevroeg gestorven Scheikundige van het landbouwlaboratorium alhier, van wien ik veel mocht leeren en die mij in velerlei opzicht tot niet geringen steun is geweest.

Het is mij een aangename plicht enkele woorden van dank te wijden aan de nagedachtenis van wijlen Dr. P. VAN HOEK, in leven Directeur-Generaal van den Landbouw en tot U, Dr. VAN DER ZANDE, te mogen richten voor de belangstelling en steun Uwerzijds mij voor mijn onderwijs zoo veelvuldig betoond, hetgeen het slagen van mijn werk ten zeerste heeft bevorderd.

Ook voor den steun en de hulp, die ik steeds in zoo ruime mate mocht ondervinden van de verschillende laboratoria, (in het bijzonder denk ik hier aan de Hoogleeraren ABERSON en OLIVIER) en voor de steeds zoo bereidwillig verleende

medewerking van het personeel van de bibliotheek, dank ik allen zeer.

Niet besluiten mag ik zonder den beiden Amanuenses ZANDERS en VOET mijn hartelijken dank te hebben betuigd voor de hulp die zij mij steeds hebben verleend bij het bewerken van dit proefschrift.

INHOUD.

	Blz.
Inleiding. Overzicht der litteratuur met betrekking tot den invloed van boorzuur op polyoxy-verbindingen	1
Hoofdstuk I. De meting van het geleidingsvermogen	11
Beschrijving van een eenvoudig toestel voor de bereiding van geleidingswater	11
Het ijken van vaatjes	12
Beschrijving van den reguleur	15
Berekening der grootheden	17
Berekening van snelheidsconstanten volgens MOESVELD en de kritiek daarop	18
" II. Melksuiker	25
Beschouwingen over verschillende onderzoekingen betreffende den melksuiker	25
Bereidingswijze β -melksuiker	30
Bereidingswijze α -melksuiker	37
Onderzoek van α - en β -melksuiker	39
" III. Melibiose	51
Bereiding en onderzoek	51
" IV. Maltose	53
Bereiding en onderzoek	53
" V. Fructose	61
Bereiding	61
Onderzoek	62
" VI. Glucose	79
Bereiding	79
Additie-verbinding β -glucosepyridine	80
Mutarotatie in pyridine	81
Onderzoek	83
" VII. Galactose	92
Bereiding α - en β -galactose	92
Onderzoek	94
" VIII. Inuline	108
Bereiding en onderzoek	108
Zusammenfassung	109
Litteratuur	114

INLEIDING.

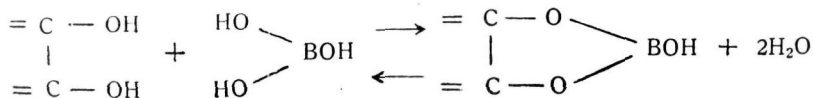
Over het gedrag van Boorzuur, meer in het bijzonder van boorzure zouten t. o. van polyvalente alcoholen, waren verschillende waarnemingen bekend ¹⁾, toen dit onderwerp door MAGNANINI ²⁾ werd ter hand genomen en de verandering van het geleidingsvermogen werd gemeten, welke optreedt bij het samenvoegen dier stoffen. De methode van onderzoek door hem toegepast voor de bepaling van het geleidingsvermogen was de bekende, die door KOHLRAUSCH ³⁾ uitvoerig beschreven is.

Bovengenoemde waarnemingen vervolgende, werd in 1911 door BÖESEKEN ⁴⁾ de studie dezer verschijnselen voortgezet en de grondslag gelegd voor een lange reeks onderzoekingen, door hem en zijne leerlingen verricht.

De indruk door de eerste artikelen van BÖESEKEN gewekt, wordt volkomen weergegeven door een artikel van IRVINE and STEELE ⁵⁾, waarin zij schrijven: "In a striking and suggestive paper ⁶⁾, BÖESEKEN has shown, that the exaltation in specific rotation, shown by certain polyhydroxycompounds in the presence of boric acid, is always accompanied by a notable increase of conductivity."

BÖESEKEN en zijn leerlingen toonden n.l. aan, dat verschillende verbindingen, die de OH-groep meermalen bevatten, meer of minder sterk het geleidend vermogen van boorzuur vermeerderden. Tevens kon hij in enkele gevallen met behulp van den electrometer van LIPPMAN aantoonen, dat zich sterker zuren vormden ⁷⁾, indien het geleidend vermogen sterk werd vermeerderd, door het toevoegen van genoemde verbindingen aan het boorzuur.

Steunende op de veronderstellingen van VAN 'T HOFF ⁸⁾, dat 2 stoffen zich zullen kunnen verbinden, indien zich daarbij 5- of 6-ringen kunnen vormen, ware de reactie met boorzuur door de volgende voorstelling in beeld te brengen:



waarbij dan hier een heterocyclische 5-ring ontstaat ⁹⁾. De al- of niet-vorming van dergelijke cyclische verbindingen zou dan parallel lopen met het al of niet veranderen van het geleidend vermogen, bij het samenbrengen van boorzuur en de te onderzoeken stof.

In een 10-tal jaren zijn door BÖESEKEN en zijn leerlingen tal van stoffen in dit verband onderzocht, waarvan een uitvoerig litteratuur-overzicht werd gegeven door BÖESEKEN en COUVERT ¹⁰⁾, terwijl voorts het studiemateriaal belangrijk werd uitgebreid door de onderzoekingen van VAN LOON ¹¹⁾, DERX ¹²⁾, HERMANS ¹³⁾ en COOPS ¹⁴⁾. Op grond van de resultaten door deze onderzoekers verkregen, moeten we aannemen, dat verbindingen, die minstens bevatten: 2 OH-groepen, 1 OH- en 1 COOH-groep, 1 OH- en 1 CO-groep, 2 carboxyl- of 2 carbonylgroepen, in het algemeen in meer of mindere mate het geleidingsvermogen van boorzuur kunnen verhoogen. BÖESEKEN maakte hierbij de beperking, dat deze groepen liefst moeten gebonden zijn aan aangrenzende koolstofatomen. Voorts neemt BÖESEKEN aan, dat gelijknamige groepen in het molecule elkander zullen afstooten en dat boorzuurcomplexen vooral dan gemakkelijk zullen ontstaan als de reageerende groepen met de C-atomen, waaraan zij gebonden zijn, zich nagenoeg of geheel in één vlak bevinden.

Al naar den aard der binding zullen de verschillende groepen in het molecule meer of minder bewegingsvrijheid bezitten, diensgevolge meer of minder gemakkelijk gevolg kunnen geven aan de invloeden van onderlinge aantrekking of afstooting. Waar we moeten aannemen, dat de beweeglijkheid om de C-C binding der alifatische verbindingen vrij groot kan zijn, zal zulks bij de groepen gehecht aan den benzolkern veel geringer zijn, omdat die groepen in het vlak van den ring liggen.

Bij de verzadigde ringsystemen zullen we ook een mindere beweeglijkheid moeten veronderstellen dan bij de niet-ringvormige alifatische lichamen. De aangehechte groepen liggen niet in het vlak van den ring (5-ring bijv.) en zullen we gemakkelijk ringsluiting moeten verkrijgen, indien beide OH-groepen aan denzelfden kant gelegen zijn van het vlak van den ring (cis-verbinding, zie hieronder).

Op grond van het b.s. is vrij ongedwongen te verklaren, dat glycolen, die 2 C-atomen bevatten niet gemakkelijk

complexe boorzuurverbindingen zullen vormen, immers door de vrijheid van draaiing der C-atomen om de C-C-binding kunnen de gelijknamige groepen gevolg geven aan de onderlinge afstooting en zich voor de vorming van een complexe verbinding in een ongunstigen stand plaatsen. Positieve beïnvloeding van het geleidingsvermogen van boorzuur heeft hier dan ook niet plaats of alleen onder bepaalde voorwaarden (fig. 1).

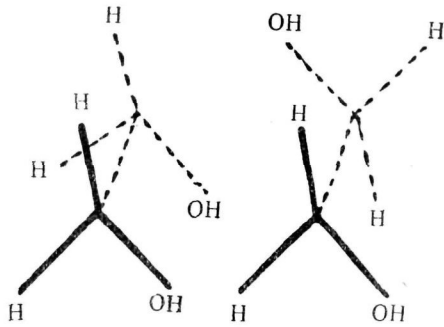


Fig. 1.

Met de vermeerdering van het aantal OH-groepen in het molecule neemt ook de kans op vorming van een complexe verbinding met boorzuur toe. In tabel 1 ¹⁵⁾ komt zulks duidelijk naar voren in de groote toename, die het geleidend vermogen van het boorzuur ondergaat, door toevoeging van de genoemde stoffen.

TABEL 1.

		Conc/Mol.	Δ		
Boorzuur +	{	glycerine .	0,5	9	Δ = toename van het gel. verm., d.i. het verschil van het gemeten gel. verm. van het mengsel en de som van de waarden voor het gel. verm. der componenten, steeds in gelijke concentraties bepaald.
		erythriet . .	0,5	64	
		mannie . . .	0,5	681	
		dulciet . . .	0,5	717	
		sorbiet . . .	0,5	794	

Beschouwen we nu echter geen verzadigde verbindingen met open keten, doch lichamen met een gesloten ring.

In den verzadigten 5-ring moeten we aannemen, dat de ringatomen zich nagenoeg voortdurend in het vlak van den ring zullen bevinden. De OH-groepen dezer glycolen zullen zich nu of beide aan ééne zijde van het vlak van den ring kunnen bevinden (cis-positie) of wel iedere groep aan een andere zijde van het ringvlak (transpositie).

De beweeglijkheid dezer OH-groepen is nu door de ringverbinding zeer belemmerd. Beschouwen we de figuren der

cis-cyclopentaandiolen en trans- cyclopentaandiolen, (fig. 2),

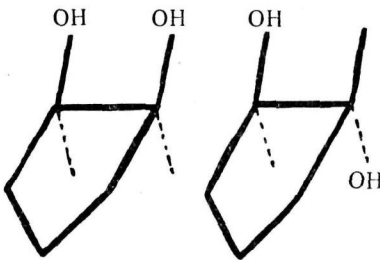


Fig. 2.

Cis- en trans cyclopentaandiol.

dan is op grond van het b.s. duidelijk in te zien dat de cis-verbinding aanleiding zal kunnen geven tot een complexe boorzuurverbinding, terwijl zulks bij de trans-verbinding niet zal geschieden, door den ongunstigen stand der OH-groepen. Hetzelfde verschijnsel zien we optreden bij de cis-hydrindeendiolen 1.2 en de transhydrindeendiolen 1.2. (fig. 3),

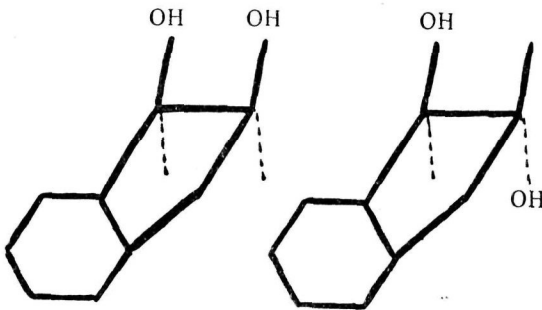


Fig. 3.

Cis- en trans-hydrindeendiol. 1.2.

waar de cis-verbindingen ook complexe boorzuur-verbindingen vormen, de transito's niet.

Tabel 2 ¹⁶⁾ geeft de vermeerdering weer, die het geleidend

vermogen van boorzuur ondergaat, bij het samenbrengen met de aangegeven stoffen.

Duidelijk blijkt de invloed, dien de stand der OH-groepen oefent op het totstandkomen eener complexe verbinding met boorzuur,

TABEL 2.

	Conc/Mol.	Δ 16)
Cis-cyclopentaandiol 1,2	0,5	149
Trans- " 1,2	0,5	—
Cis-hydrindeendiol 1,2	1/7	63
Trans- " 1,2	1/7	—

terwijl tevens blijkt, dat de samenstelling van het overige deel van het molecule slechts van secundaire beteekenis is.

Onderzoeken we nu de cyclohexaandiolen op dezelfde wijze, dan zien we een duidelijk verschil optreden. Hierbij toch valt het verschil in gedrag t.o. van boorzuur tusschen trans- en

cis-diolen bijna geheel weg; geen van beide vormen gaat een verbinding aan met boorzuur. ¹⁷⁾ Om dit plotseling afwijkende gedrag te verklaren maakte DERX ¹⁸⁾ gebruik van de berekeningen door SACHSE ¹⁹⁾ verricht over den stand der C-atomen in de ruimte, bij een verzadigden 6-ring, waarbij hij uitging van de hypothese van VAN 'T HOFF, dat de affiniteiten der C-atomen $\angle\angle$ van $109^{\circ} 28'$ met elkaar maken. DERX toonde dan aan, dat bij een 6-ring model volgens SACHSE 2 verschillende vormen kunnen optreden en wel:

1^o. de z.g.n. „starre vorm“, door BÖESEKEN „la position de chaise“ genoemd (Fig. 1). Bij dit model liggen de C-atomen in 2 evenwijdige vlakken en wel de atomen 1, 3 en 5 in het ééne en 2, 4 en 6 in het andere vlak. Een vlak van symetrie is hier niet aan te brengen. Zoowel de 1,2 cis- als de trans-diolen kunnen een ongunstigen stand innemen voor de vorming van complexe verbindingen met boorzuur.

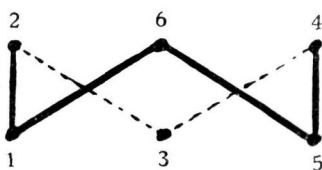


Fig. 4.

2^o. De meer flexibele vorm „position de lit“, waarbij de C-atomen gerangschikt zijn zooals fig. 2 aangeeft. Een vlak van symetrie is aanwezig en is het duidelijk, dat 2 OH-groepen aan de atomen 5, 6 of 2,3 met deze atomen in het vlak gelegen kunnen zijn.

Naast beide genoemde standen zijn nog tal van andere mogelijk, zoodat de beweeglijkheid van den 6-ring grooter is dan die van den 5-ring. Daar nu echter geen complexe verbinding met boorzuur wordt gevormd, neemt DERX aan, dat het hexaandiol in den „starren vorm“ voorkomt in waterige oplossing en dat het evenwicht

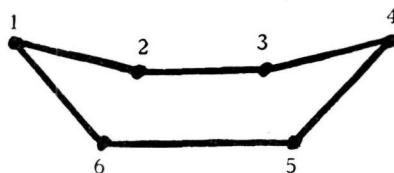


Fig. 5.

starre vorm \rightleftharpoons flexibele vorm

zal afhangen van temperatuur en milieu. Als bewijs hiervoor moet dan gelden, dat cis-cyclohexaandiol met aceton in zoutzure oplossing wél een complexe verbinding vormt. In dit milieu zou dan een flexibele vorm optreden ²⁰⁾.

Hiermede verwierp DERX de verklaring gegeven door BÖESEKEN ²¹⁾, die voor den 6-ring een „certaine souplesse“ aannam,

waardoor de OH-groepen, tot zekere hoogte vrij waren, gevolgt te geven aan de onderlinge afstootende werking, zooals mogelijk bij de alifatische glycolen.

HERMANS ²²⁾ kon zich echter niet vereenigen met deze z. i. gedwongen verklaringen van DERX, als zou in genoemde oplossing uitsluitend de rigide configuratie bestaan. Zijn kritiek op DERX strekt zich tevens uit tot diens verklaringen over het gedrag der cycloheptaandiolen.

Uit tabel 3, die de toename van het geleidend vermogen in tegenwoordigheid van boor-

TABEL 3.

	Δ
cis- cycloheptaandiol	+ 138
trans- „	+ 46

zuur weergeeft, zien we, dat zoowel bij het cis- als bij het trans- cycloheptaandiol het geleidend vermogen in posities zin wordt beïnvloed door het boorzuur. Deze invloed is bij de cis- verbinding belangrijk sterker dan bij de transverbinding, zoodat we moeten aannemen, dat in beide verbindingen de OH-groepen blijkbaar een „gunstige” ligging kunnen hebben. De mogelijkheid daartoe wordt gegeven door de grootere beweeglijkheid in den 7-ring. Om nu het gedrag van het cis-7-diol te verklaren, neemt DERX aan, dat de fractie „gunstig” georiënteerde moleculen (volgens HERMANS ²³⁾ = K_1) zeer klein is, doch gezien de toename van het geleidend vermogen met boorzuur, het gevormde boorzuurcomplex een hooge zuurgraad bezit (K_3 groot). *)

Ook tegen deze voorstelling komt HERMANS ²⁴⁾ op. Immers is het niet in te zien, dat analoog geconstitueerde verbindingen als het cis-5-diol, zich zoo geheel anders zouden gedragen, terwijl verder geen steun wordt geleverd voor de opvatting, dat het cis-6-diol voornamelijk in de „starre” vorm zou moeten optreden.

HERMANS geeft dan een andere verklaring, berustend op de onderstelling, dat een bepaalde configuratie des te sterker zal zijn vertegenwoordigd, naarmate zijne potentieele energie

HERMANS geeft dan een andere verklaring, berustend op de onderstelling, dat een bepaalde configuratie des te sterker zal zijn vertegenwoordigd, naarmate zijne potentieele energie

*) (Door HERMANS werden de volgende evenwichtsvergelijkingen opgesteld:

$$K_1 = \frac{\text{conc. gunstige mol.}}{\text{conc. alle mol.}}; \quad K_2 = \frac{\text{complexzuur}}{\text{diol (gunstig) x boorzuur}}$$


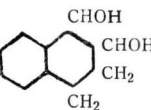
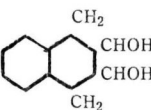
$$K_3 = \frac{[H]^2}{\text{complexzuur}}).$$

kleiner is. Hij toont dan de mogelijkheid eener kleinere K_1 voor het cis-6-diol aan en die van een grotere K_1 voor de 7-diolen. Voor den 7-ring lukt het hem echter niet, als voor den 6-ring, aan te toonen, dat de „gunstige” configuratie bij de cycloheptaandiolen bevoorrecht zijn, daar de berekeningen te ingewikkeld worden.

Van belang was nog het resultaat door HERMANS ²⁵⁾ verkregen met de hydrobenzoïnen eenerzijds en het cis-1.2 hydrindeendiol, cis-1.2 tetrahydronaphtalinediol en cis-2.3 tetrahydronaphtalinediol anderzijds.

Zooals tabel 4 aangeeft kon hij verband leggen tusschen de beïnvloeding van het geleidend vermogen van boorzuur en de grootte der evenwichtsconstante.

TABEL 4.

		conc (mol)	$\Delta' \times 10^6$	K		
I	1.2 hydrindeendiol		$\frac{1}{7}$	+ 63	10.7	18°
II	1.2 tetrahydronaphtalinediol		$\frac{9}{100}$	+ 7	6.49	18°
III	2.3 " " "		$\frac{1}{20}$	± 0	3.30	18°
IV	<i>i</i> C ₆ H ₅ - C _{OH} ^H - C _{OH} ^H - C ₆ H ₅		$\frac{1}{7}$	- 1	0.44	} 25°
V	<i>rac.</i> " " " "		$\frac{1}{7}$	+ 10	8.56	

Voor de onder IV en V genoemde verbindingen is het gedrag eenvoudig te verklaren, indien men de overeenkomstige projecties A en B dezer verbindingen beschouwt (fig. 6). Neemt men nu aan, dat de onderlinge afstooting der phenylgroepen sterker is dan die der OH-groepen dan zullen deze laatste voor de *rac.*-verbinding B veel gunstiger komen te liggen dan

zulks bij het inactieve isomeer A het geval is. Volgens HERMANS zou dit verschillend gedrag voor de gevallen II en III echter

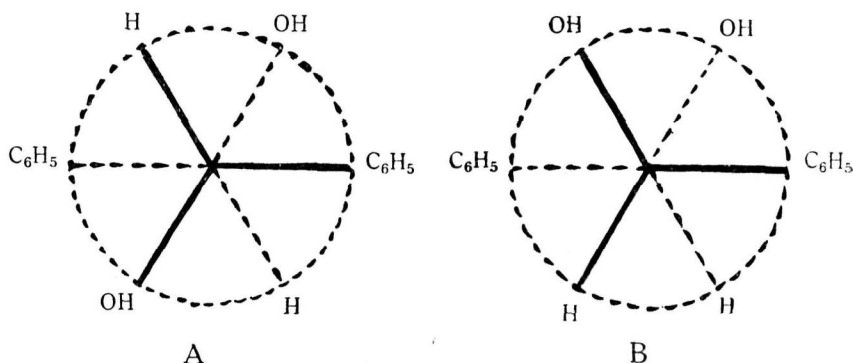


Fig. 6.

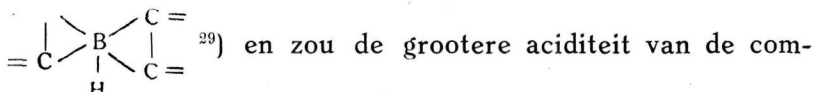
niet te verklaren zijn. BÖESEKEN ²⁶⁾ wijst er evenwel op, dat deze gevoegelijk zou kunnen worden toegeschreven aan den invloed, die de naburige phenylgroep zeer zeker zal kunnen uitoefenen op den stand der OH-groepen.

Door COOPS ²⁷⁾ werd nog op indirecte wijze de onderlinge afstootende werking der OH-groepen aangetoond doordat het hem gelukte te bewijzen, dat de tartrimiden met OH-groepen in cis-stand een grootere verbrandingswarmte hebben, dan de overeenkomstige transverbindingen.

Uit de onderzoekingen van HERMANS ²⁸⁾ volgt dat de verbindingen, die het boorzuur aangaat met polyvalente alcoholen niet uitsluitend zijn te beschouwen als verbindingen, afgeleid

van een 3-waardig borium: $\begin{array}{c} =C \\ | \\ B-OH \\ | \\ =C \end{array}$, doch dat tevens

complexe verbindingen kunnen ontstaan van 5-waardig borium:



plexe boorzuurverbinding kunnen worden toegeschreven aan den overgang van het 3-waardige borium in het 5-waardige. Van dit type verbindingen werden verschillende afgezonderd o.a. het disalicyloboorzuur, dat met behulp van strychnine werd gesplitst in zijne optische antipoden ³⁰⁾.

Hoe we verder de verbinding met het boorzuur hebben op te vatten, is nog niet te beslissen. Wat betreft de binding van boorzuur met manniet heeft GRÜN ³¹⁾ zich reeds uitgesproken tegen de opvatting, als zou daarbij esterbinding plaats hebben. Terecht merkt COOPS ³²⁾ hieromtrent op, dat bij de verestering van het zwakke boorzuur deze verestering zou moeten plaats hebben in een zeer korten tijd. Immers werd nooit de invloed van den tijd gemeten, die moest bestaan in verband met het bereiken van een evenwichtstoestand. Meer bevredigend is dan ook de opvatting, dat 1 molecule boorzuur zich bindt met een of meer moleculen der organische stof, door middel van nevenvalenties tusschen het boorzuraatoom en de beide O-atomen uit de zuurstof-houdende groepen. Door uitbreiding der studie der complexe boorzuur-verbindingen en door te trachten verband te leggen tusschen deze en analoge acetonverbindingen, zooals door BÖESEKEN en DOMINISSE ³³⁾ voor het trimethylglycerose is geschied, zullen besluiten met betrekking tot de constitutie van verschillende dier verbindingen, met meerdere zekerheid genomen kunnen worden.

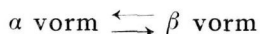
Zoo kunnen we vrij zeker zeggen, dat verbindingen, die 2 of meer OH-groepen aan naburige C-atomen zoodanig gebonden bezitten, dat zij elkaar dicht genoeg kunnen naderen, zeer zeker complexe verbindingen met boorzuur zullen aangaan, indien men hen slechts in voldoende sterke concentratie samenbrengt.

Afgezien van de waarde dezer onderzoeken voor de vaststelling van de configuratie der organische polyhydroxy-verbindingen, heeft men hierin een methode ter onderscheiding van alifatische α oxy- en α -ketozen van de overige oxy- en ketozen, de o-dioxybenzolderivaten van de meta- en para-verbindingen.

Ook zal het onderscheid in gedrag tusschen de cis- en de trans-diolen der verzadigde 5-, 6- en 7-ringsystemen in verband kunnen gebracht worden met den aard der ringverbindingen in de suikers en met de omleggingen, die OH-groepen kunnen ondergaan, zooals bij inversie en de mutarotatie van suikers.

Het is het gedrag van enkele monosen en de belangrijkste biosen tegenover boorzuur, dat het onderwerp heeft uitmaakt van deze onderzoeken. Naast het gedrag tegenover

boorzuur, werd ook beproefd de verandering van het geleidingsvermogen te meten, van de zuivere suikers, *zonder* boorzuur toe te voegen aan de opgeloste suikers. Daar toch de meeste suikers na oplossen in water verandering ondergaan, die we met den polarimeter kunnen vervolgen (verschijnsel van de z.g.n. mutarotatie) en die daarin bestaat, dat de beide vormen, waarin de suiker in waterige oplossing bestaat, in elkaar overgaan tot een bepaalde evenwichtstoestand bereikt is,



was de veronderstelling geoorloofd, dat die overgang in waterige oplossing, eveneens te volgen kon zijn door meting van de weerstandsverandering met den tijd, zonder dat boorzuur aan de oplossing behoefde te worden toegevoegd. Voorwaarde hiervoor behoefde slechts te zijn, dat de waarden voor het geleidend vermogen van α - en β -vorm in voldoende mate onderling verschilden en geen nevenprocessen optraden die de metingen zouden kunnen storen.

Het onderzoek naar het gedrag van enkele suikers in tegenwoordigheid van boorzuur door BÖESEKEN ³⁴⁾ ter hand genomen, werd voortgezet door COUVERT ³⁵⁾, die behalve van de α -glucose, de fructose, de xylose, de rhamnose en de mannose, tevens het gedrag naging van de α - en β -methylglucosiden, de tetrametyl- α - en β -methylglucosiden en de gewone α - en β -tetramethylglucose. Hierbij vindt COUVERT, in tegenstelling met IRVINE ³⁶⁾, die voor het tetrametyl- α -methylglucoside in boorzuur een toename van het geleidend vermogen waarneemt, dat geen der beide glucosiden in water of boorzuur verandering van het geleidend vermogen ondergaat. Het geleidend vermogen van tetramethylglucose, dat volgens IRVINE ook sterk toeneemt in boorzuoroplossing, ondergaat volgens COUVERT daarentegen sterke vermindering daarin.

De constanten, voor het verloop van de mutarotatie en voor de verandering, die het geleidend vermogen ondergaat, vond COUVERT bij alle door hem onderzochte suikers gelijk aan elkaar voor elke suiker en tevens als een „constante”. Hierop zal ik nog gelegenheid hebben nader terug te komen, in verband met de door mij verkregen resultaten voor glucose en fructose.

HOOFDSTUK I.

DE METING VAN HET GELEIDINGSVERMOGEN.

De meting van het geleidingsvermogen geschiedde met behulp van de brug van WHEATSTONE, op de wijze zooals zij uitvoerig is beschreven door KOHLRAUSCH ¹⁾.

De 2 weerstandsbanken, die werden gebruikt, waren van de firma HARTMANN en BRAUN, met bifilair gewikkelde spoelen; zij waren achter elkaar geschakeld en bezaten resp. 11 000 en 10 000 Ω weerstand.

In plaats van de aanvankelijk gebezigde gestrekte draad, werden de metingen van de later te vermelden proeven verricht met behulp van een meetdraad, die op een cylinder gewikkeld was, een z.g.n. wals ²⁾. De telefoon werd aan de uiteinden dezer wals geschakeld.

Zeer goed voldeed een inductorium, geleverd door de firma KIPP te Delft, dat, eenmaal gesteld, maandenlang onafgebroken goed functioneerde.

Het benodigde geleidingswater werd op zeer eenvoudige wijze verkregen, door éénmalige distillatie van leidingwater.

Hiervoor werd nevenstaand toestel uit den handel gebruikt, waarvan de werking geen uitvoerige toelichting behoeft. De buis C is van tin en bevat aan de flens B vast verbonden de spathelm.

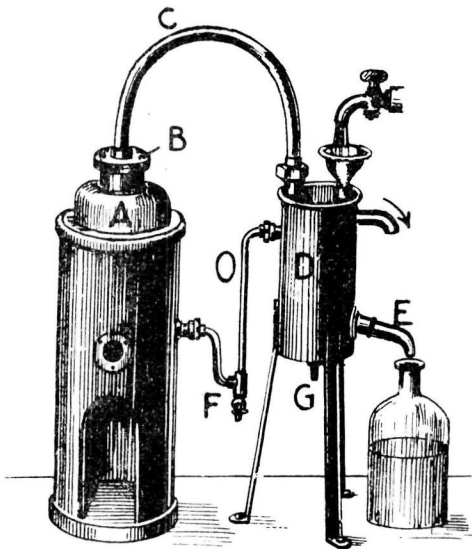


Fig 7.

Vóór het in gebruik nemen wordt vat A uitgekookt met HCl, teneinde bij het soldeeren eventueel gebruikte vloeimiddelen, als boraten, te verwijderen. Daarna wordt de slang der waterleiding verbonden aan F, na de communicerende buis O aan de binnenzijde van D te hebben afgesloten met een kurk en zoo 't vat A, spathelm B en stijgbuis C met de daaraan verbonden koelslang in D en uitloop E flink doorgespoeld. Daarna vult men vat A gedeeltelijk met water en brengt dit aan de kook en stoomt buis C en de koelslang uit (alsdan bevindt zich geen koelwater in 't koelvat D).

Daarna maakt men het toestel leeg en vult A met water, terwijl we door F een paar honderd cc³ barytwater in A brengen. Daarna wordt de kurk uit buis O verwijderd en kan met destilleeren begonnen worden. Geregeld wordt een proefje van het destillaat direct opgevangen in een weerstandvaatje. Zoodra de gevonden waarde voor het geleidingsvermogen goed blijkt te zijn wordt het destillaat opgevangen in de voorraadsflesschen. Hiervoor kan men van binnen geparaffineerde flesschen gebruiken ofwel kwartskolven, die het beste voldoen. Gedurende de destillatie bevindt zich een natronkalkbuis in den stop.

Met dit toestel werd jarenlang gewerkt en zonder eenigen verderen bijzonderen voorzorgsmaatregel steeds water verkregen dat een geleidingsvermogen bezat van $1,6 - 1,8 \times 10^{-6}$. (Zie KOHRAUSCH. l. c.)

De door mij gebruikte weerstandsvaten waren eenvoudige vaatjes volgens OSTWALD (zie Kohlrausch l. c. blz. 16, fig. 6) en dompelelectroden (l. c. blz. 19, fig. 15). Zij waren vervaardigd van resistent glas, werden geregeld gereinigd met bichromaat en zwavelzuur en herhaaldelijk uitgestoomd. Om eventuele invloeden van het glas te ontgaan, werd getracht een vaatje te doen vervaardigen van kwarts. Het bleek echter niet mogelijk de platinacontacten voldoende vocht-dicht in de kwartsbuisjes in te smelten. Voor nauwkeurige metingen bleek het noodig de invulhoogte der vaatjes te merken, opdat men steeds tot dezelfde hoogte kon vullen.

Het gebruik van geplatineerde electroden in de weerstandsvaatjes was niet mogelijk. De suikeroplossingen toch hebben zeer grooten weerstand; bovendien worden de suikers aangetast door den electrischen stroom, ook al bezigen we zwakke wisselstroomen; duidelijk kon dit verschijnsel worden aan-

getoond uit 't snel verminderen van den weerstand van suikeroplossingen, bij 't gebruik maken van geplatineerde electroden.

Ten einde echter de capaciteiten te bepalen van de vaatjes met blanke electroden, werden de electroden eerst geplatineerd en geijkt met KCl -oplossingen. Na 't ijken werd dan voorzichtig in koningswater snel het pt -zwart opgelost en 't vaatje zoolang uitgestoomd, tot geleidingswater gedurende een dag erin bewaard constant bleef.

Moest de meting uitgestrekt worden over meerdere uren en ging het daarbij om kleine veranderingen, dan moesten voorzorgsmaatregelen getroffen worden, opdat zoo min mogelijk van de oplossing uit het vaatje verdampte en in druppelvorm tegen den wand van het vat weer neersloeg. Vloeiden die druppels ten slotte weer in de vloeistof terug, dan was dikwijls een geringer worden van den weerstand daarvan het gevolg.

Voor het ijken der vaatjes maakten we gebruik van KCl -oplossingen, die verkregen waren uit KCl van de F^a KAHLBAUM, dat door éénmalige praecipitatie uit de waterige oplossing met alcohol, verkregen werd. Een tweede praecipitatie was onnoodig, daar de constante voor het gel. vermogen niet veranderde, na meerdere praecipitaties.

Bij het bepalen van de capaciteit stootte ik voortdurend op de waarneming, dat de waarden voor de capaciteit van een vat, bij gebruik van $1/10 N.KCl$ opl. en $1/100 N.KCl$ steeds onderling een afwijking vertoonden in denzelfden zin, zooals wordt weergegeven door onderstaande tabellen.

TABEL 8.

	gecorr. afl.	ber. cap.	
110	546,7	0,1875	} $N/100 KCl$.
120	525,0	0,1874	
130	505,1	0,1875	
140	486,6	0,1875	
150	469,4	0,1875	
110	568,8	0,1875	

TABEL 9.

10	594,2	0,1886	} $N/10 KCl$.
20	422,7	0,1887	
15	494,0	0,1886	

Andere bepaling met nieuwe oplossingen:

TABEL 10.

110	546,5	0,1873	} <i>N/100 KCl.</i>
120	515,0	0,1874	
130	504,7	0,1872	
140	486,2	0,1872	
150	469,1	0,1873	
110	546,5	0,1873	

TABEL 11.

20	422,7	0,1886	} <i>N/10 KCl.</i>
15	493,8	0,1884	
10	594,1	0,1885	

De oplossingen werden gemaakt volgens het voorschrift door KOHLRAUSCH en HOLBORN gegeven ³⁾ en wel zoodanig, dat voor het maken van de *N/10* oplossing 7,430 gr. *KCl* werd afgewogen, tot 1000 gr. oplossing gemaakt, terwijl de *N/100* opl. werd verkregen door verdunnen dezer oplossing.

Het was mij niet mogelijk deze afwijking te doen verdwijnen door de opstelling der apparaten onderling te veranderen, of enkele onderdeelen te vervangen door andere instrumenten. In de toeleidingsdraden of in de polarisatie kon de fout ook niet gezocht worden, daar alles gecontroleerd werd. Ten slotte heb ik dit punt laten rusten, wijl het nadere onderzoek daarvan voor mijne resultaten van ondergeschikt belang was.

Intusschen hebben KRAUS en PARKER ⁴⁾ aangetoond, dat de fout te vinden is in het voorschrift van KOHLRAUSCH en HOLBORN ⁵⁾, waar zij aangeven dat voor de verkrijging van *1/50* en *1/100 N.KCl* 't afwegen van het *KCl* omslachtig is en dat die oplossingen te maken zijn door de *N/10* opl. te verdunnen. Tevens wordt in dat artikel erop gewezen, dat 't voorschrift van KOHLRAUSCH en HOLBORN, om voor *N/10 KCl* opl. 7,430 gr. *KCl* op te lossen tot 1000 gr. oplossing, foutief is, daar zulks moet zijn: 7,4374 gr.; de fout hierdoor ontstaan bedraagt 0,1 %. Door verdunnen dezer *N/10* opl. tot de *N/100* opl. wordt de fout nog met 0,44 % vergroot; de totale fout kan daardoor 0,54 % bedragen.

De eerste serie proeven uit de boven gegeven tabel geeft een verschil van 0,6 ‰, bij de tweede serie is dit verschil 0,7 ‰.

Dat de absolute waarde voor het geleidingsvermogen van *N.KCl.*-oplossing, gegeven door KOHLRAUSCH evenmin vaststaat, blijkt uit de waarnemingen van NEWBERY ⁶⁾, die een spec. geleidingsvermogen vindt dat 0,6 ‰ hooger is dan de waarde van KOHLRAUSCH, terwijl EASTMAN ⁷⁾ waarden geeft, die resp. 0,11 ‰ en 0,18 ‰ lager zijn dan die van KOHLRAUSCH.

De proeven werden bijna alle genomen bij 25° en daar het geleidingsvermogen der oplossingen sterk beïnvloed wordt door de temperatuur, was een regeling noodig om het bad binnen enge grenzen constant te houden.

Ofschoon verschillende reguleurs in den handel zijn, bevredigde mij nog het meest, een eenvoudig, door ons zelf vervaardigd apparaatje, dat bovendien 't voordeel heeft zeer goedkoop te maken te zijn.

Een van de belangrijkste bezwaren die men ondervindt bij het werken met elektrische reguleurs, is wel dit, dat 't zoo moeilijk is de plaatsen waar de stroom verbroken en gesloten moet worden, dus die plaatsen waar vonkvorming optreedt, in zoodanigen staat te houden, dat die contactplaatsen steeds goed blijven functionneeren. Meest toch branden die contacten (tenzij men platina-iridium contacten bezigt) ook bij gebruik van platina, in.

Om die vonkvorming te verminderen werd de volgende inrichting aangebracht (fig. 8). De beide lampen A en B dienen voor verwarming van het bad; A bijv. een 25 kaars metaaldraadlamp, hangt tot aan de fitting in het waterbad; de lamp B bijv. een 50 kaars metaaldraadlamp, verwarmt de metalen

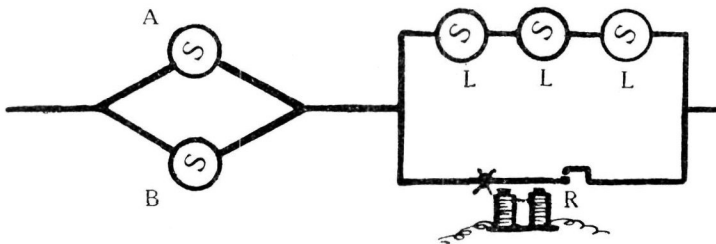


Fig. 8.

bodem van het vat. De stroom splitst zich in een tak door 3 lampen in serie van 25 kaars en in een tak die door een

relais R gaat. Dit relais wordt in werking gebracht door zijn verbinding met een gewone reguleur in het bad, die gevuld is met kwik en aether. Het kwik wordt gedreven in een capillaire buis, waar een verstelbare pt draad contact kan maken met het kwik, dat weer door de stelschroef van den reguleur met het andere contact van het relais verbonden is. De benoodigde stroom wordt geleverd door een kleine transformator, of een element.

Is de temperatuur in het bad te laag, dan zullen dus de lampen A en B sterker gloeien, daar 't relais R contact maakt, zoodat de 3 lampen in serie in den zijketen bijna geen stroom verbruiken en als weerstand dienst doen.

Maakt de reguleur ten slotte contact en sluit hij den stroom in het relais, dan wordt bij R de stroom verbroken, zoodat de 3 lampen sterker gaan gloeien. De groote weerstand in den keten maakt dan, dat de lampen A en B zoo goed als geen stroom verbruiken en dus geen warmte afgeven. Door deze schakeling is de vonkvorming veel geringer, die men nog minder sterk kan maken door 't aanbrengen van een geschikte condensator bij R.

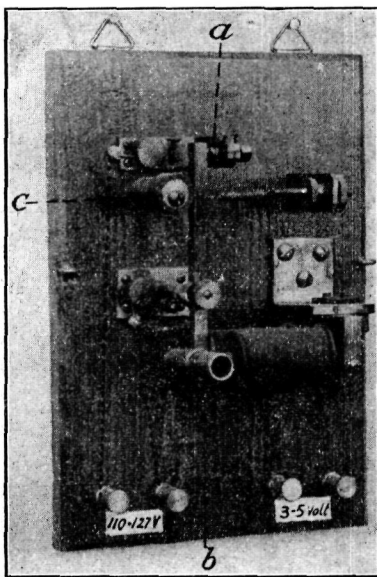


Fig. 9.

Door echter gebruik te maken van contacten van nieuw-zilver met een groote massa ⁸⁾, is het gevaar voor slecht worden der contacten belangrijk verminderd. Stukjes metaal ± 8 mm in doorsnede en 3 mm dik, kunnen dan gebezigd worden voor onderbrekingscontacten in leidingen waardoor een stroom van ± 25 ampère gaat (zie fig. 9).

't Relais R is sterk gelijkend op 't inwendige van een elektrische schel. Een koperen arm is scharnierend opgesteld, zoodanig, dat een veer zorgt voor een goed contact der beide nieuwzilverknoppen, (bij a),

waarvan één op den arm gesoldeerd is. Maakt de reguleur

in het bad contact, dan wordt de wisselstroom in de beide klossen van het relais gesloten, hetwelk dan een week ijzeren buisje (*b*) dat aan den koperen arm bevestigd is, aantrekt en daarmede de contacten bij *a* verbreekt. De sterkte van den wisselstroom en de spanning van de veer moet men op elkaar instellen. Door 't gebruik van wisselstroom zou de arm kunnen gaan ratelen, hetgeen belet wordt door 't aanbrengen van een stukje gummislang (*c*), bevestigd op de pen, waartegen de koperen arm stuit en door een juiste regeling van de veersterkte tegenover de kracht van de magneten. Door den roerder snel te laten loopen, is met behulp van dezen reguleur de temperatuur van het bad binnen 1 à 2/100° constant te houden, indien men zorg draagt de kamertemperatuur eveneens zoomin mogelijk te wijzigen. De grootte en de temperatuur van het bad regelen de sterkten van de lampen A, B en L. Voor eene goede regeling is snel roeren noodzakelijk.

BEREKENING VAN DE VERSCHILLENDE GROOTHEDEN.

Voor de berekening der gevonden waarden werd, wat de polarisatiewaarden betreft, gebruik gemaakt van een formule voor de evenwichtsvergelijking voor de mutarotatie, zijnde de vergelijking voor 't evenwicht bij een monomoleculaire reactie:

$$K = k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \quad (1)$$

waarin *t* = tijd, verlopen sinds het begin der reactie, op het tijdstip *t*₀

$$\begin{aligned} a_0 &= \text{specifiek draaiingsvermogen op het tijdstip } t_0 \\ a_t &= \text{ " " " " " " } t_t \\ a_\infty &= \text{ " " " " " " } t_\infty. \end{aligned}$$

Verloopt de verandering van het geleidingsvermogen nu volgens dezelfde wet, dan mogen we daarop dezelfde formule toepassen en de diverse draaiingen vervangen door de resp. waarden voor het gel. vermogen. De formule wordt dan:

$$K' = k_1' + k_2' = \frac{1}{t} \ln \frac{x_0 - x_\infty}{x_t - x_\infty}. \quad (2)$$

Uit de form. $C = z \cdot W$ ⁹⁾, berekent men *z*; immers op de meetlat leest men een grootheid *a* af, bij een bepaalde variabele

weerstand R in de weerstandsbank, waardoor de formule wordt:

$$C = \kappa \cdot R \frac{a}{1000 - a} \text{ of wel}$$

$$\kappa = \frac{C}{R} \cdot \frac{1000 - a}{a}$$

Bij de proef blijft R constant, dus kunnen we schrijven

$$\kappa = C^1 \frac{1000 - a}{a}$$

Voeren we deze waarde in, in verg. 2 dan wordt zij:

$$k_1' + k_2' = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{1000 - a_0}{a_0} - \frac{1000 - a_\infty}{a_\infty}}{\frac{1000 - a_t}{a_t} - \frac{1000 - a_\infty}{a_\infty}} = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty}}{\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty}} =$$

$$= \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot \frac{a_t}{a_0} \right)$$

$$k_1' + k_2' = \frac{1}{t} \left(\ln \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} + \ln \frac{a_t}{a_0} \right)$$

Wanneer het geleidend vermogen nagenoeg niet verandert dan mag $\ln \frac{a_t}{a_0} = 0$ gesteld worden. Voor de berekening van de constante mogen we dan in form. 2 het geleidend vermogen vervangen door de aflezingen op den meetrol.

Voor de berekening van de reactieconstante werden de gevonden waarden eenvoudig gemiddeld (rekenkundig gemiddelde).

Hiervoor meent MOESVELD ¹⁰⁾ een methode van berekening te kunnen aangeven, die het voordeel zou hebben, dat de mindere nauwkeurigheid van de waarnemingen bij het begin en het einde van de reactie, zou worden opgeheven (kleine tijdsverschillen en groote verschillen in de waargenomen waarden bij het begin der reactie en het omgekeerde bij het einde). Bij de gebruikelijke middeling wordt hiermee geen rekening gehouden.

Voor bi-, tri-, en quadrumoleculaire reacties gelden algemeen de vergelijkingen:

$$K_1 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right); K = \frac{1}{2t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right\}; K = \frac{1}{3t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} \right\}$$

of meer algemeen:

$$k' = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^n} - \frac{1}{a^n} \right\}$$

$$\frac{1}{(a-x)^n} = \frac{1}{a^n} + K't.$$

De schrijver geeft dan als voorbeeld een quadr. mol. reactie, waarbij de waarden van de waarnemingen verkregen worden door het meten van weerstanden, die omgekeerd evenredig zijn met de concentraties, zoodat de verg. is te schrijven in den vorm:

$$W_t^3 = k_1 t + W_o^3,$$

of wel $t = a$ en $W_t^3 = p$ stellend:

$$ak_1 + bW_o^3 = p, \quad (b = 1),$$

waaruit de schrijver zijne normaalvergelijkingen afleidt:

$$[aa] k_1 + [ab] W_o^3 = [ap]; \quad (3) \quad [ab] k_1 + [bb] W_o^3 = [bp]; \quad (4)$$

of wel in t en W :

$$[t^2] k_1 + [t] W_o^3 - [tW^3] = 0; \quad (5) \quad [t] k_1 + nW_o^3 - [W^3] = 0. \quad (6)$$

Kiezen we de tijden nu zoo, dat de middelste waarneming t_0 wordt en de overige waarnemingen met gelijke tijdsintervallen plaats hebben, dan wordt de berekening eenvoudiger daar $[ab]$ resp. $[t]$ gelijk nul worden.

Vergelijkingen 5 en 6 gaan dan over in:

$$[t^2] k_1 - [tW^3] = 0; \quad (7) \quad nW_o^3 - [W^3] = 0. \quad (8)$$

„De vergelijking, geldig voor een monomoleculaire reactie, kan geheel op dezelfde wijze worden behandeld; men heeft „dan echter niet met een zekere macht van de concentratie „te doen, doch met de logaritmie daarvan. Overigens blijft „alles hetzelfde.” (Citaat). ¹¹⁾

Het komt mij voor, dat de methode der kleinste kwadraten op deze manier niet juist is toegepast.

Wanneer we uitgaan van de vergelijking: $W^3 = kt + W_o^3$, en de waarnemingen W_1, W_2, W_3 , op de tijden t_1, t_2, t_3 , enz., met de correcties v_1, v_2, v_3 , dan is in het algemeen:

$$(W + v)^3 = kt + W_o^3$$

Hieruit volgt:

$$W^3 + 3vW^2 + 3v^2W + v^3 = kt + W_o^3$$

en door verwaarloozing der laatste 2 termen van het 1ste lid:

$$W^3 + 3vW^2 = kt + W_o^3$$

$$v = \frac{1}{3W^2} (kt + W_o^3 - W^3).$$

Door $W_o^3 = C$ te stellen en te quadrateeren wordt de verg.

$$v^2 = \frac{1}{9W^4} (k^2 t^2 + C^2 + 2Ckt + W^6 - 2W^3 kt - 2CW^3),$$

waaruit volgt:

$$9 \left[vv \right] = \left[\frac{t^2}{W^4} \right] k^2 + \left[\frac{1}{W^4} \right] C^2 + 2 \left[\frac{t}{W^4} \right] CK + \left[W^2 \right] - \\ - 2 \left[\frac{t}{W} \right] k - 2 \left[\frac{1}{W} \right] C.$$

De eisch, dat $[vv]$ minimum zal zijn, geeft aanleiding tot de volgende formules:

$$\frac{d [vv]}{dk} = 0 \text{ en } \frac{d [vv]}{dC} = 0; \text{ of wel:}$$

$$\left[\frac{t^2}{W^4} \right] k + \left[\frac{t}{W^4} \right] C - \left[\frac{t}{W} \right] = 0; \text{ en} \quad (9)$$

$$\left[\frac{1}{W^4} \right] C + \left[\frac{t}{W^4} \right] K - \left[\frac{1}{W} \right] = 0. \quad (10)$$

Wanneer we nu zouden mogen aannemen, dat alle waarnemingen in getalwaarde aan elkander gelijk waren, (hetgeen natuurlijk niet juist is!), dan zouden wij de vergelijkingen 9 en 10 mogen vermenigvuldigen met W^4 , waardoor zij (voor n waarnemingen) overgaan in de vergelijkingen:

$$[t^2] k + [t] C - [tW^3] = 0; \text{ en} \quad (11)$$

$$nC + [t] k - [W^3] = 0. \quad (12)$$

Stellen we nu in verg. 11 en 12: $[t] = 0$, terwijl we voor C de waarde W_o^3 substitueeren, dan gaan zij over in de volgende verg.:

$$[t^2] k - [tW^3] = 0; \quad (13)$$

$$n W_o^3 - [W^3] = 0. \quad (14)$$

Zooals blijkt zijn dit dezelfde, als de vergelijkingen 7 en 8, die door MOESVELD werden afgeleid (blz. 18).

Om deze vergelijkingen te verkrijgen, maakten wij de veronderstelling, dat alle waarnemingen $W_{t_1}, W_{t_2}, W_{t_3} \dots W_{t_n}$ gelijk mochten worden gesteld aan de waarneming W , waardoor we met W^4 mochten vermenigvuldigen, hetgeen natuurlijk niet geoorloofd was.

Hieruit volgt dus, dat de normaal-vergelijkingen door MOESVELD ¹³⁾ aangegeven en hierboven afgeleid, zijn verkregen op grond van een niet geoorloofde bewerking.

Stelt men nu in de juiste vergelijkingen $[t] = 0$, dan geeft zulks tot geen vereenvoudiging in de berekening aanleiding.

Passen we de bewerking toe op een mon. mol. reactie, aannemende, dat de waarnemingen alle van gelijk gewicht zijn, waarop ik nader terugkom, dan wordt de formule:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_t}{a_t - a_\infty} \cdot \frac{a^0 - a_\infty}{a_0}$$

Stel de waarneming $a'_t + v = a_t$ en $\frac{a_0 - a_\infty}{a_0} = C$

$$\text{dan is } k t = \ln \frac{a'_t + v}{a'_t + v - a_\infty} \cdot C$$

$$\begin{aligned} kt &= \ln (a'_t + v) - \ln (a'_t - a_\infty + v) + \ln C \\ &= \ln a'_t + \frac{v}{a'_t} - \ln (a'_t - a_\infty) - \frac{v}{a'_t - a_\infty} + \ln C \\ &= \ln \frac{a'_t}{a'_t - a_\infty} - v \left\{ \frac{a_\infty}{a'_t (a'_t - a_\infty)} \right\} + \ln C. \end{aligned}$$

Stel $\frac{a_\infty}{a'_t (a'_t - a_\infty)} = \frac{1}{F}$ en $\ln \frac{a'_t}{a'_t - a_\infty} = H$

dan wordt: $kt = H - \frac{v}{F} + \ln C$ en voorts:

$$- Fkt + F \ln C + FH = v.$$

$ax + by - q = v$, waaruit volgt voor de normaalvergelijkingen:

$$[F^2 t^2] k - [F^2 t] \ln C - [F^2 t] H = 0 \quad (1) \text{ en}$$

$$-[F^2 t] k + [F^2] \ln C + [F^2 H] = 0 \quad (2)$$

Door de tijden zoo te kiezen, dat $t = 0$, ziet men ook hier geen vereenvoudiging optreden.

Passen we deze berekeningswijze toe op een serie onzer waarnemingen, dan krijgen we:

TABEL 12.

t	$\log \frac{a_t}{a_t - a_\infty}$	$a = - Ft$	$b = F$	$p = F \log \frac{a_t}{a_t - a_\infty}$	p'		
+ 30	0,8929	- 20,79	+ 69,3	+ 61,87797	+ 61,83797	+ 0,037	-
55	0,9684	30,58	55,6	53,84304	53,70243	+ 0,141	-
74	1,0160	35,96	48,6	49,37760	49,65511	-	- 0,278
101	1,1013	38,88	38,5	42,40005	42,39166	+ 0,008	-
137	1,2062	39,87	29,1	35,10042	35,12364	-	- 0,023
172	1,3139	38,01	22,1	29,03719	28,94764	+ 0,090	-
209	1,4217	35,11	16,8	23,88456	23,83293	+ 0,052	-
242	1,5206	31,94	13,2	20,07192	20,00591	+ 0,066	-
285	1,6512	27,36	9,6	15,85152	15,76433	+ 0,087	-
327	1,7588	24,20	7,4	13,01512	13,06606	-	- 0,051
412	1,9956	17,30	4,2	8,38152	8,46402	-	- 0,083
547	2,3377	10,39	1,9	4,44163	4,85277	-	- 0,141

$[a a]$	$[a b]$	$[a p]$	
11200,8409	- 9931,362	- 11279, 7492861	$[a v] = O$
7200,5004		+ 10103, 5714933	oplossing
4000,3405		11176, 1777928	100 K

$$100 K = 0,2940$$

$[a b]$	$[b b]$	$[b p]$	
- 9931,362	+ 13697,93	+ 13935, 451664	$[b v] = O$
	- 8805,76	- 10001, 327102	oplossing
	+ 4892,17	+ 33934, 124562	$\log C$

$$\log C = - 0,80416$$

Substitueeren we deze waarden van K en $\log C$ in onze vergelijkingen dan vinden we voor de waarden p , de waarden weergegeven in kolom p^1 en uit beide laatste kolommen de fouten v , zoodat:

$[v v] = 0,151293$ waaruit volgt voor de middelbare fout van de berekende grootheden $100 K$ en $\log C$ resp.: 0,0019 en 0,0018

$$\text{en: } 100 K = 0,2940 \pm 0,0019$$

$$\log C = - 0,80416 \pm 0,0018.$$

Passen we ter vergelijking de formule toe, die op pag. 18 werd afgeleid dan wordt de waarde voor K :

TABEL 13.

t sec.	$\log \frac{a_t}{a_t - a_\infty}$	$\log \frac{\frac{a_t}{a_t - a_\infty}}{a_0}$	$(k_1 + k_2)10^4$	$t = 209 = 0$		$(k_1 + k_2)10^4$
		$\frac{a_0 - a_\infty}{a_0 - a_\infty}$		5	6	7
0	0,8150	—	—	—209	6067	29,6
30	0,8929	0,0779	25,9	—179	5288	29,6
55	0,9684	0,1534	27,9	—154	4533	29,7
74	1,0160	0,2010	27,2	—135	4057	30,0
101	1,1013	0,2863	28,3	—108	3204	29,6
137	1,2062	0,3912	28,5	— 72	2155	30,2
172	1,3139	0,4989	29,0	— 37	1078	29,5
209	1,4217	0,6067	29,0	0	—	—
242	1,5206	0,7056	28,7	33	987	30,0
285	1,6492	0,8342	29,2	76	2275	30,0
327	1,7588	0,9438	28,8	118	3371	28,6
412	1,9957	1,1807	28,8	203	5740	28,3
547	2,3377	1,5227	27,9	338	9160	27,1
			Gem. 28,2			Gem. 29,4

Nemen we aan dat tegen het midden van het proces, de waarnemingen met de kleinste fouten behept zullen zijn, dan kunnen we bijv. de tijd $209 = 0$ kiezen en op eenvoudige wijze een meer waarschijnlijke waarde berekenen (kolommen 5, 6 en 7).

Men zal opmerken, dat de waarde van K op deze eenvoudige wijze berekend, in dit geval dezelfde is, als de veel omslachtiger berekening volgens de methode der kleinste kwadraten, opleverde. En in het algemeen zullen de resultaten van beide berekeningen wel weinig verschillen, zolang men aan de verschillende waarnemingen gelijk gewicht moet geven, uit gebrek aan een betrouwbare methode voor het bepalen van de „gewichten”. In de meeste gevallen zullen de verschillen wel te verwaarloozen zijn, tegenover de onnauwkeurigheden in onze waarnemingen, zoodat de toepassing van de omslachtige en tijdroovende berekeningsmethode der kleinste kwadraten voor gevallen als het onderhavige, geen voordeel biedt.

We zouden dit onderwerp verder kunnen laten rusten, ware het niet, dat het aanleiding geeft tot het maken van een opmerking, die niet van belang ontbloot is, nl. deze, dat niet alle waarnemers doordrongen zijn van het feit, dat de nauwkeurig-

heid, waarmee men de functie van een reeks waarnemingen bepaalt, *primordeaal van de nauwkeurigheid der waarnemingen zelf afhangt* en slechts in tweede instantie van de *berekeningswijze*. Als men dus, om een bepaalde berekeningswijze te kunnen toepassen, de waarnemingsmethode moet wijzigen terwijl men van te voren kan weten, dat daardoor onze waarnemingen *minder nauwkeurig* zullen zijn, dan spant men het paard achter den wagen.

Dit punt is klaarblijkelijk door MOESVELD over het hoofd gezien. Om aan zijne, volgens de methode der kleinste kwadraten verkregen normaalvergelijkingen, afgezien nu daarvan, dat ze niet juist zijn, een eenvoudiger vorm te geven, teneinde de berekeningen zooveel mogelijk te vereenvoudigen, moest $[t] = 0$ worden. hetgeen hij kon bereiken, door de methode van waarneming zoodanig in te richten, dat de tijdstippen zijner waarnemingen onderling bepaalde bedragen verschilden (liefst gelijke bedragen).

Het wordt dan eenvoudig, een bepaalde tijd $t = 0$ zoodanig te kiezen, dat de som der tijden vóór t_0 gelijk zijn aan de som der tijden daarna. Maar dan moeten de waarnemings-tijden vóóraf worden vastgesteld en de instellingen op de meetinstrumenten juist op die tijdstippen plaats hebben. En nu staat het buiten twijfel, dat aflezingen, die men op deze wijze verkrijgt, belangrijk in nauwkeurigheid achterstaan bij die, welke verkregen worden door de *instellingen* zoo nauwkeurig mogelijk te verrichten en het tijdstip van aflezing vast te leggen door middel van *stopwatch* en *chronometer*.

In de formules voor onze snelheidsconstanten treedt steeds de natuurlijke logaritmie op. Bij de berekening der waarden, die in de volgende tabellen worden opgegeven, werd eenvoudigheidshalve steeds van gewone logaritmen gebruik gemaakt.

HOOFDSTUK II.

MELKSUIKER.

Deze suiker, voor het eerst door FABRICIO BARTOLETTI te Bologne in 1615 beschreven in de Encyclopaedia dogmatica, is degene, waarbij het eerst het optreden van meerdere modificaties werd opgemerkt door ERDMANN ¹⁾. Het verschijnsel der mutarotatie werd door DUBRUNFAUT ²⁾ in 1846 ontdekt aan een versch bereide oplossing, uit gekristalliseerde glucose gemaakt, waarvan de aanvankelijke draaiing van 110° afnam tot een constante waarde van 52° .

ERDMANN ¹⁾ gaf naar aanleiding van een artikel van SCHMÖGER ³⁾ een uittreksel uit de vroeger door hem verrichte onderzoekingen met betrekking tot den melksuiker, waarbij hij vermeldde, dat reeds in 1855 ⁴⁾ door hem werd vastgesteld, dat de melksuiker in 2 vaste, gekristalliseerde vormen optreedt. De eene vorm verandert in oplossing zóódanig, dat het spec. draaiend vermogen na 8 uren een toename vertoont van $39,5^{\circ}$ — 56° , terwijl bij de andere vorm die grootheid afneemt van 84° — 56° .

Ofschoon ERDMANN de waargenomen verandering naging in verband met den tijd, kwam hij er niet toe, zijne getallen te interpreteren ten aanzien van de snelheid waarmee beide gemeten omzettingen plaats vonden en kon daaruit dus verder geen conclusies trekken.

URECH ⁵⁾ was de eerste, die aantoonde, dat de krommen, geconstrueerd op de tijden en de bijbehorende draaiingen, gemeten bij versch bereide melksuikeroplossingen, hetzelfde verloop hebben als de rietsuikerinversie. Het proces verloopt volgens de formule, gegeven voor het verloop van een monomoleculaire reactie.

Volgens de onderzoekingen van SCHMÖGER ⁶⁾ zouden we bij den melksuiker 5 verschillende vormen te onderscheiden hebben en wel de gewone gekristalliseerde vorm uit den handel: de α -modificatie met 1 mol. kristalwater; de β -vorm

daaruit ontstaande door verhitting der α -verbinding boven 125° ; de γ -vorm, dien men verkrijgt door droogdampen van melksuikerhydraat in een schaal; een δ -vorm, die zich vormt volgens VAN LEENT ⁷⁾ en SCHMÖGER ⁸⁾ bij het indampen van melksuikeroplossingen in zeer dunne laag, terwijl een Σ -vorm zou ontstaan bij het oplossen van de beide vormen in water.

TANRET ⁹⁾ toont echter aan, dat men geen 5, doch slechts 3 vormen van den melksuiker heeft te onderscheiden en wel de α -vorm als boven, de β -vorm degene met constante draaiing en de γ -vorm, die men verkrijgt door een oplossing van den α -vorm snel bij 108° intedampen (α_D 5 minuten na oplossing $\pm 34.5^\circ$).

Aanvankelijk nam HUDSON ¹²⁾ ook deze 3 vormen aan, schreef echter aan de γ -vorm lacton-achtige zuurstofbinding toe, maar toonde zoowel uit ERDMANN'S cijfers als uit nieuwe, door hem uitgevoerde onderzoeken aan, dat de snelheidsconstanten voor het omzettingsproces van de α -verbinding en van den γ -vorm, gelijk zijn, (bij gelijke temperatuur).

ROUX ¹¹⁾ nam 2 vormen aan, α en γ , resp. met $\alpha_D = 83,16^\circ$ en $35,17^\circ$ (conc. = 5%), die in elkaar overgaan volgens de wet van WILHELMI.

TREY ¹²⁾ bevestigde deze opvatting in een uitvoerige verhandeling. Hij maakte zijne aanname, dat er slechts 2 vormen (α en γ) bij den melksuiker zijn, die echter in elkaar overgaan ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$) tot een evenwicht is ontstaan, door tal van tabellen zeer waarschijnlijk.

Merkwaardig is echter hetgeen TREY in genoemd artikel zegt van het specifiek geleidend vermogen dier beide vormen.

Hij vond n.l. voor het spec. geleidend vermogen (uitgedrukt in SIEMEN'sche kwikzilvereenheden) van een oplossing, die 4,5 gr. zuivere α -hydraat in 100 cc³ water bevatte:

$L_{25^\circ} \equiv 13 \times 10^{-6}$ S.E. (constant) en voor dezelfde conc. bij de γ -vorm:

$L_{25^\circ} = 221 \times 10^{-6}$ S.E. eveneens constant, hetgeen natuurlijk onmogelijk juist kan zijn bij de aanname van een overgang $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ tot een evenwichtstoestand.

Verandert na oplossen in water, van geen der beide vormen het spec. geleidend vermogen, dan moet noodzakelijk

$$L_{25^\circ}^\alpha = L_{25^\circ}^\gamma.$$

de waarden voor $k + k_1$. In de form. beteekenen:

α_0 = begindraaiing

α_∞ = einddraaiing

α_t = draaiing op tijdstip t .

t = tijd in minuten.

Door nu de eene vorm van den suiker als vaste phase te brengen in de verzadigde oplossing van den suiker, blijft de conc. van dien vorm in oplossing constant en laat zich zoo één der beide constanten berekenen uit

$$k^1 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Door MILLS en HAWORTH ¹⁹⁾ was waargenomen, dat de α -melksuiker zoo buitengewoon langzaam zijn eind-oplosbaarheid bereikte. Door nu de waarden te meten voor begin- en eindoplosbaarheid gelukte het HUDSON ook de k te bepalen en daarmee de evenwichtsconstante.

Door voorts gebruik te maken van de door BROWN en PICKERING ²⁰⁾ gegeven methode voor de bepaling der oplossingswarmten, gelukte het HUDSON ²¹⁾ ook deze waarden voor de beide melksuikervormen te meten, waaruit hij kon afleiden, dat de anhydrische vorm zich onmiddellijk hydrateert bij het oplossen in water.

Belangrijk zijn de onderzoekingen door HUDSON ²²⁾ verricht, waardoor hij aantoonde, dat de door ARMSTRONG ²³⁾ geopperde structuuranalogie van α - en β -methylglucoside eenerzijds en de α - en β -vormen der glucose anderzijds, door de geheele suikergroep kon worden doorgevoerd. Zulks is mogelijk, indien men voor de beide vormen der suikers ringstructuren wil aannemen; de mutarotatie is dan te beschouwen als de omlegging van de H- en OH-groep aan het asymmetrische eindkoolstofatoom; de overgang dus van de cis- in trans-vorm en omgekeerd.

Nemen we aan, dat we het asymmetrische eind-C-atoom verantwoordelijk mogen stellen voor een deel, stel $+B$ van de draaiing van den eenen vorm, dan is deze waarde $-B$ voor den anderen vorm. Stelt men nu de draaiing voor het andere deel van het molecule (in beide isomeren nu gelijk) = A , dan wordt de draaiing van de beide vormen resp. $A + B$ en $A - B$. Het verschil in draaiing tusschen de beide vormen is dus steeds = $2 B$, welke waarde voor de meeste suikers

vrij goed uitkomt, indien men in de berekening het moleculaire rotatievermogen betreft.

Hierbij moet ik opmerken, dat deze wet der z.g.n. superpositie in dezen algemeenen vorm niet heeft voldaan. HUDSON nam n.l. aan, dat wijziging in het eene deel van het molecule geen verandering in het andere deel tengevolge heeft. BÖESEKEN ²⁴⁾ wees er reeds op, dat wijzigingen in den stand der H- en OH-groep zeker invloed zou kunnen oefenen op den stand der andere groepen.

Ook PATTERSON en TAYLOR ²⁵⁾ en ROSANOFF ²⁶⁾ vielen de theorie der superpositie aan, terwijl LEVENE ²⁷⁾ bewees dat de draaiing aan het 2e C-atoom niet voor alle zuren constant was.

SMITS en GILLIS ²⁸⁾, voor hunne onderzoekingen uitgaande van de waarnemingen van HUDSON ²⁹⁾ over de verschillende vormen van den melksuiker, met het oog op het verkrijgen van nadere gegevens voor de bepaling van het transformatiepunt hydraat — β -anhydride + oplossing, komen in de samenvatting van hun werk tot het volgende besluit: ³⁰⁾

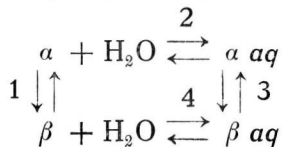
„2e. Uit het feit, dat α -anhydride zich boven $93,5^\circ$ omzet „in β -anhydride en ook uit de voor het eerst bepaalde smelt- „punten van α -anhydride ($222, 8^\circ$) en van β -anhydride ($252, 2^\circ$) „volgt met zekerheid dat boven $93,5^\circ$ de α -modificatie meta- „stabiël is.

„4e. Door het experiment werd aangetoond, dat $93,5^\circ$ in „het stelsel water-melksuiker geen gewoon transformatiepunt „is, maar een punt, dat we voorstellen te noemen, een over- „gangs-deshydratiepunt, daar bij deze temperatuur het hydraat „van de α -modificatie onder den druk van 1 atm. deshydrateert „en tevens overgaat in de β -modificatie.

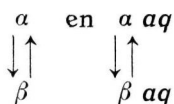
„7e. Er werd voor de mutarotatie een nieuwe theorie op- „gesteld en bewezen, dat de monohydraten in de suikergroep

— OH
„niet de groep — C — OH bevatten.
— H

De onder 7 bedoelde theorie houdt in, dat de schrijvers zich het evenwicht in waterige oplossingen als volgt voorstellen:



waarbij de processen 2 en 4 zeer snel verlopen, zoodat 1 en 3 gemeten worden,



die dan tevens voor de mutarotatie verantwoordelijk zijn. We hebben bij deze verklaringwijze een vorm β aq aan te nemen, hetgeen de schrijvers doen op grond van het bestaan van het hydraat der β malthose.

Voorts zegt GILLIS:

„Verder blijkt ook alweer, zoowel uit de bereidingswijze „als uit het onderzoek van HUDSON, dat boven 93° , β -anhydride „de stabiele vaste phase is; het hydraat gaf dan ook steeds „boven deze temperatuur β -anhydride en het α -anhydride gaf „onder deze omstandigheden *steeds* de β -modificatie.”

Op grond van het b.s. zou men kunnen verwachten, dat de bereiding der zuivere β -modificatie van den melksuiker (vrij van α -vorm) geen bezwaren op zal leveren. Toch is dat niet het geval.

SCHMÖGER ³⁾, ERDMANN ¹⁾, en TANRET ⁹⁾ hebben de afgescheiden verbinding moeten zuiveren. HUDSON en BROWN ³¹⁾ beschrijven een methode volgens welke de afgescheiden suiker zelfs geen spoor α -verbinding bevat en die er op neerkomt, dat men een bij 100° verzadigde oplossing van melksuiker in een ruwgemaakten koperen beker verhit tot het kookpunt (104° — 105°). Nu wordt de beker 24 uur in kokend water of stoom gehangen. Men stoot de kristalkorst door en giet de oplossing er volkomen uit. De kristallen, behalve die van den bodem (waarom niet?) droogt men dadelijk tusschen papier en reinigt door decanteeren met op 100° verhitte glycerine, waarna men de kristallen met alcohol en aether wast. Deze suiker bevat volgens HUDSON and BROWN geen spoor α -melksuiker. Het is mij echter niet gelukt, deze werkwijze volgend β -melksuiker te verkrijgen, die volkomen vrij was van α -suiker.

GILLIS ³²⁾ verwijst voor de bereiding der β -melksuiker naar HUDSON and BROWN doch voegt er bij:

„Toutefois il est nécessaire de trier avec soin les cristaux „obtenus et de ne prendre que les cristaux bien formés et „entièrement transparents, etc.”

Uit deze zinsnede meen ik te mogen opmaken, dat het ook GILLIS niet gelukte, op de zoo even beschreven wijze de β -vorm direct zuiver te bereiden.

Voor de bereiding van de β -verbinding werden nog de volgende proeven genomen:

10 gr. α -melksuiker werden opgelost in 25 ccm. H_2O , in een fractioneerkolfje van 50 ccm. gebracht. Het geheel werd gebracht in een bad van glycerine, zooals aangegeven wordt in fig. 10.

Gedurende een uur werd de temperatuur van het bad gehouden op $102^\circ C$. waarna de temperatuur van het bad over een tijdsinterval van 4 uren gebracht werd op $123^\circ C$. Langzaam werd nu het water afgedistilleerd en het vocht dat zich onder den stop verzamelde voortdurend met filtreerpapier verwijderd. De suikeroplossing kleurt geel doch kristalliseert nog niet. Waterdamp ontwijkt

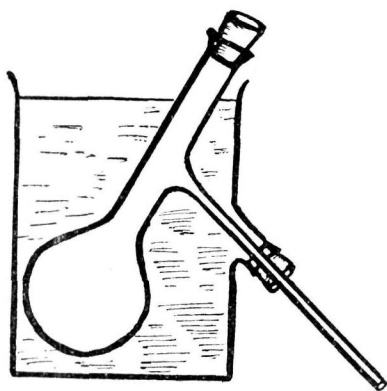


Fig. 10.

bijna niet meer. Nu wordt een spoor α -melksuiker gebracht in de stroop. Onmiddellijk neemt de beweging in de massa toe, de kristallisatie zet snel in, waterdamp ontwijkt opnieuw en onder heftig stoomen wordt de massa plotseling vast. Direct wordt de massa met de kolf in een stoof van 120° gedroogd en daarna de suiker fijngemaakt. 2,5 gr. van dezen suiker gedurende $1\frac{1}{2}$ uur in de balanskast bewaard gaf een gewichtsverweerdere van 6,3 mgr. waaruit dus volgt, dat de massa watervrije α -suiker moest bevatten die nu overging in hydraat, daar immers anhydrische α -melksuiker sterk hygroscopisch, de β -verbinding daarentegen watervrij en niet hygroscopisch is. 2,25 gr. van dezen suiker werden opgelost in 50 ccm. H_2O en 3 minuten na de oplossing die snel plaats had, gepolariseerd in een 2 d.M. buis. De draaiing bedroeg $5,58^\circ$ dus $a_D = 62^\circ$. Hieruit berekent men de samenstelling van het uitgevallen mengsel op 2,3 gr. α - en 2,2 β -verbinding in 4,5 gr. suiker. De beschreven proef voor de bereiding van zuivere β -melksuiker werd nog op de volgende wijze gewijzigd.

10 gr. α -melksuiker werden in 15 ccm. H_2O opgelost, gebracht in den kolf en na één uur op 102° , $1\frac{1}{2}$ à 2 uur verhit bij 123° C. badtemperatuur. Nu werden een paar kristallen β -melksuiker ingebracht, waarna de kristallisatie langzamer inzette dan bij de vorige proef. Waar bij de eerste proef de kristallisatie in $\frac{1}{2}$ minuut afliep, duurde zij nu $3\frac{1}{2}$ minuut voor het ontwijken van waterdamp uit de massa ophield, hetgeen natuurlijk ook is toe te schrijven aan den korteren verhittingsduur, waardoor een grootere hoeveelheid water aanwezig bleef. De verdere operaties waren als voren.

Gewichtsvermindering bij het bewaren in de balanskast na het drogen was niet aan te toonen. 2,25 gr. werden te 1 u.46 met 50 ccm. H_2O in aanraking gebracht, 1 u.48 $\frac{1}{2}$ was alles opgelost en werd gepolariseerd. 1 u.50 $\frac{1}{2}$ 3° , 65 dus $a_D = 40^\circ$, 6.

Hieruit berekent men 0,235 gr. α -melksuiker in de 2,25 gr. suiker of wel $\pm 10\%$ α -melksuiker in het mengsel.

In een 3 cm. wijde reageerbuis werd nog eens een oplossing van 20 gr. α -melksuiker in 30 gr. water gebracht. Deze buis met oplossing werd in een glycerinebad gehangen waarvan langzamerhand de temperatuur werd opgevoerd tot 123° C., na gedurende één uur op 100° te zijn gehouden. In de oplossing werd een thermometer gezet. Bij het opvoeren van de badtemperatuur tot 123° C. steeg de thermometer langzaam tot 116° C. en bleef verder constant. Nadat het verkoken $1\frac{1}{2}$ uur had geduurd, vormden zich op thermometer en buiswand kristallen die spoedig de kristallisatie van de geheele massa inleidden, waarbij de massa spoedig vast werd en stoom zich bleef ontwikkelen, terwijl de temperatuur met het verdwijnen van het water zeer langzaam steeg tot 118° C. Hieruit zien we dat de waargenomen stoomontwikkeling niet toe te schrijven is aan reactiewarmte, vrijkomend bij het uitkristalliseeren van den melksuiker doch aan het opheffen van een toestand van oververzadiging, ten gevolge van de vorming van een vaste phase, op dezelfde wijze als zand gebracht in een onverzadigde CO_2 -oplossing dit gas doet ontwijken. Gaat men de bereidingswijze der verschillende vormen van den melksuiker in de litteratuur na, dan blijkt duidelijk, dat de snelheid van kristalliseeren van belang is, in verband met de samenstelling van het mengsel

dat zal uitkristalliseeren, hetgeen door bijgaande proeven wordt bevestigd.

We kunnen zeker aannemen, dat onder de voorwaarden waaronder deze proeven werden uitgevoerd, de oplossing oververzadigd was, zoowel voor de α - als voor de β -verbinding. De verhouding van $\alpha : \beta$ modificatie in de oplossing is onafhankelijk van de temperatuur zooals HUDSON³³⁾ aantoonde, ook boven 93° . Een polarisatie door mij verricht van een melksuikeroplossing, die bereid was door β -melksuiker op te lossen in kokend water, gaf een specifieke draaiing a_D (bij 95°) $a_D^{95^\circ} = \pm 46^\circ$, hetgeen, (afname der specifieke draaiing met de temperatuur in rekening brengende) wijst op dezelfde verhouding $\beta : \alpha$ modificatie bij 95° als bij gewone temperatuur.

Wanneer nu GILLIS zegt:

„lactose β : la forme anhydre, „qu'on obtient par évaporation ou récrystallisation andessus de 93° de n'importe quelle solution de lactose”, kunnen wij deze stelling in zijne algemeenheid, op grond van het bovenstaande niet aannemen.

Gezien het feit, dat de β -verbinding de stabiele vorm is boven 93° , zal boven deze temperatuur alleen dan zuivere β -verbinding uitkristalliseeren, na enting met β lactose, wanneer deze kristallisatie langzaam genoeg geschiedt, en de verhitting zonder verdamping lang genoeg wordt voortgezet na uitkristalliseeren, zóó, dat de mogelijk uitgevallen α -modificatie gelegenheid heeft op te lossen in contact met de oplossing en de β -verbinding als vaste phase. Uit de bovengenoemde proeven blijkt duidelijk dat bij het enten met een der vaste phasen boven 115° de snelheid van kristallisatie grooter is dan die, waarmee de omzetting $\alpha \rightleftharpoons \beta$ plaats vindt. Hier heeft dan ook een „uitvriezen” van het aanwezige evenwichtmengsel plaats. Teneinde echter de β -vorm verder te zuiveren van sporen α -verbinding is het niet rationeel, zooals GILLIS boven zegt, den verkregen suiker, omtokristalliseeren uit water boven 93° .

Teneinde de β -verbindingen te zuiveren van sporen α -verbinding zal men beter doen haar zoo snel mogelijk op te lossen in koud water en met alcohol te praecipiteeren. Doordat de omzetting $\beta \rightleftharpoons \alpha$ in de koude zoo langzaam verloopt, zal bij praecipitatie met alcohol nog weinig α -verbinding zich gevormd

hebben, zoodat de alcoholische oplossing niet verzadigd aan α -verbinding behoeft te zijn. Zoo noodig zal deze bewerking moeten worden herhaald.

BEREIDING VAN β -MELKSUIKER.

In een destillatiekolf van 1 L. inhoud, worden 150 cc water aan den kook gebracht en daarin 350 gram melksuiker uit den

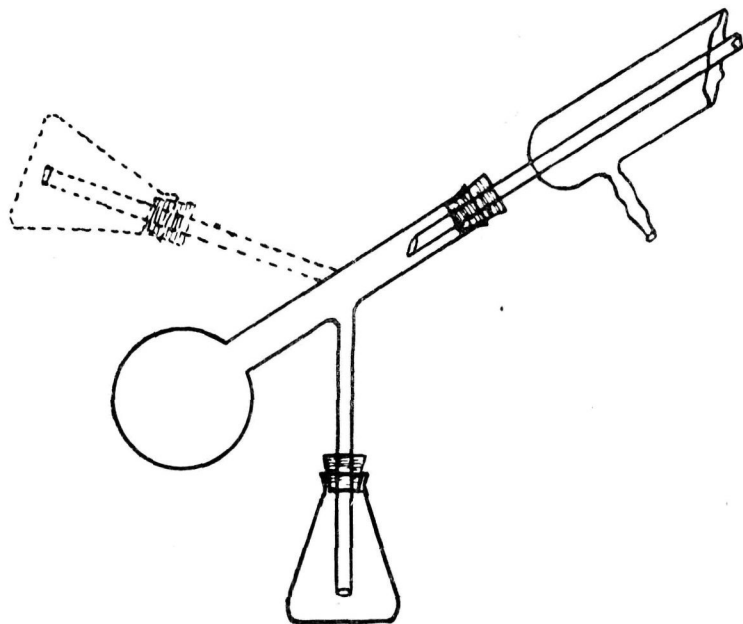


Fig. 10a.

handel opgelost. De kolf wordt gezet op een dunne asbest-schaal, terwijl aan de destillatiebuis van den kolf een erlemeierkolf van ± 300 cc goed sluitend wordt bevestigd, waarna de destillatiekolf aan den koeler wordt verbonden zooals de gestippelde stand in fig. 10 aangeeft. Onder voortdurend koken laat men 200 cc pyridine langzaam door den koeler in den kolf loopen. Zoodra zulks is geschied wordt de destillatiekolf, zonder de verbindingen te verbreken, gedraaid tot hij in den getrokken stand komt te staan en wel zoodanig, dat hetgeen in den koeler condenseert, terugvloeit in den erlemeierkolf, welke laatste zoo nu en dan door eene nieuwe kolf wordt vervangen. Nadat ongeveer 210—225 cc zijn afgedestilleerd, zijn meest reeds kleine kristallen opgetreden. Nu brengt men

de kolven weer in den gestippelden stand en laat langzaam onder voortdurend koken, nog 50 cc pyridine bijvloeien. In dezen stand blijft men nu aan den terugvloeikoeler doorkoken, waarbij de kristallisatie steeds toeneemt. Gaat zulks echter te langzaam, dan kan men voorzichtig nog wat oplosmiddel afdestilleeren en zuivere pyridine toevoegen, waarna men weer doorkookt. Kookt men echter te snel in na het optreden van kristallen, dan loopt men gevaar, dat plotseling de geheele inhoud van den kolf vast wordt hetgeen gepaard kan gaan met een heftig kookverschijnsel, waarbij het kan voorkomen, dat een groot deel van den inhoud uit den kolf wordt geslingerd.

Ten slotte wordt de massa breiig en begint te stooten; wordt zulks te heftig dan wordt de massa snel op een zuigfilter afgezogen, eerst met kokend heete pyridine en daarna met alcohol gewasschen. De verkregen kristallen worden na droging tusschen filtreerpapier, fijngemaakt en even in een warmwaterstoof gelegd, waarna zij spoedig van pyridine bevrijd zijn.

De zoo verkregen suiker is zuivere β -suiker en bevat geen α -verbinding.

Zoo polariseerde een oplossing van 2,14 gr. β -verbinding in 50 cc water in een 20 cm. buis (in 2 min. opgelost), 6 min. na het in aanraking brengen met water: $183,04^\circ$, corresponderende met: $[\alpha]_D = 35,5^\circ$.

Ter verkrijging van β -melksuiker werd ook nog de volgende bereidingswijze beproefd:

De melksuiker (gewone melksuiker uit den handel) wordt opgelost in water en daarbij pyridine gevoegd. In een glycerinebad wordt nu de destillatiekolf met suikeroplossing verhit. Het kookpunt blijkt 96° C. te zijn. Met behulp van de vacuum-pomp wordt de druk verminderd tot ± 25 cm. kwikdruk. Nadat zich kristallen gevormd hebben gaat de kristallisatie zoo snel, dat de inhoud nagenoeg vast wordt. De temperatuur in de vloeistof bedraagt 67° C. Na oproeren met heete pyridine wordt verder gewerkt als boven beschreven.

2,140 gr. van dezen suiker in 50 cc water opgelost en onderzocht, 9 min. na met water in aanraking te zijn gebracht, vertoonden een draaiing $\alpha = 3,93^\circ$, corresponderende met $[\alpha]_D = 46^\circ$, waaruit dus blijkt dat de massa niet uit zuivere β -suiker bestond.

HUDSON geeft ter contrôle van de zuiverheid van den β -suiker aan, de bereiding van een bij 20° verzadigde oplossing van α -melksuiker. Koelt men deze heldere oplossing tot 0° af dan zullen daarin gebrachte kristallen van zuivere β -verbinding zonder rest oplossen, terwijl sporen α -verbinding onopgelost blijven.

De uit pyridine verkregen β -melksuiker op deze wijze onderzocht loste geheel en al op.

Het onderzoek naar sporen α -suiker werd door mij nog op de volgende wijze verricht:

De te onderzoeken suiker werd in een droogstovf bij 102° — 105° gedroogd tot constant gewicht. In een porceleinen schuitje werden ± 2 gr. suiker afgewogen en na drogen, minstens gedurende een uur gebracht in een ruimen exiccator, met het doel mogelijk door de α -verbinding afgestane sporen water weer te doen opnemen, hetgeen mogelijk is, omdat de ontwaterde α -verbinding zeer hygroscoopisch is. Het schuitje wordt dan gebracht in een glazen buis, die dwars door een

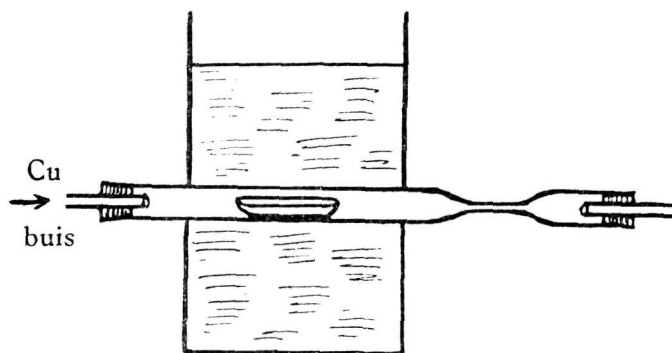


Fig. 11.

bad met glycerine loopt en aan eene zijde capillair is uitgetrokken. Vooraf werd door middel van een aspirator droge lucht van $\pm 100^{\circ}$ gezogen, die verkregen werd door de droge lucht te voeren door een dunne koperen spiraalbuis, die werd verhit in een glycerinebad en direct gestoken was in de genoemde glazen buis. Zoodra het schuitje zich in de glazen buis bevindt worden de beide baden op temperatuur gebracht (het bad om de glazen buis op 129°) en langzaam lucht doorgezogen, terwijl het capillair uitgetrokken buisstuk met natgemaakt filtreer-

papier wordt koud gehouden. Op deze wijze is het gemakkelijk 5 mgr. α -melksuiker in 2 gr. mengsel aan te toonen.

Contrôlemengsels door mij gemaakt van genoemde samenstelling, gaven bij genoemde proef een duidelijk beslag van water tegen den buiswand, (met de loupe zeer goed waar te nemen).

Wanneer we gaan berekenen welken invloed geringe hoeveelheden α -suiker naast de β -verbinding oefenen op de waarden voor het spec. draaiend vermogen, dan blijkt dat door de aanwezigheid van 7 mgr. α -verbinding in 2 gram mengsel, een hoogere aflezing van $0,01^\circ$ op den polarimeter verkregen wordt. Hieruit blijkt dus, dat de aanwezigheid van hoeveelheden α -verbinding, kleiner dan 5 mgr. per 2 gram mengsel, voor het polarimetrisch onderzoek geen beteekenis hebben.

Voor het onderzoek van de snelheidsconstante van de mutarotatie heeft de aanwezigheid van geringe hoeveelheden van de eene modificatie naast de andere evenmin beteekenis wat de grootte der constante aangaat, daar het tijdstip 0, waarop we onze metingen aanvangen onverschillig is. (Het ware tijdstip t_0 , het tijdstip waarop dus het proces aanvangt kennen we immers slechts bij benadering). Dit geldt echter alleen zoolang de grootte die we meten, alleen afhankelijk is van het verloop van het proces dat we vervolgen en er zich na het oplossen van den suiker geen processen afspelen, die mede de te meten grootte beïnvloeden. We komen hierop nog nader terug bij de bepaling van het specifiek geleidingsvermogen van melksuiker- en galactoseoplossingen.

DE BEREIDING VAN α -MELKSUIKER.

De bereiding van dezen vorm van den melksuiker bracht oogenschijnlijk geen moeilijkheden met zich mede. Het produkt, dat de handel levert, is reeds vrij zuiver, terwijl het omkristalliseeren zeer gemakkelijk geschiedt. Door herhaalde praecipitatie der waterige oplossing met alcohol, gevolgd door eenige omkristallisaties uit water, kon vrij gemakkelijk een produkt worden verkregen, dat constante spec. draaiing vertoonde, terwijl tevens het geleidend vermogen niet meer veranderde door omkristalliseeren uit water. Met dezen suiker werden eenige reeksen metingen verricht. Voor het spec. geleidend vermogen van $\frac{1}{2}$ mol. oplossing van dezen suiker werd gevonden

$$\kappa_{250} = 59,6 \times 10^{-6}$$

een bedrag, dat veel hooger was, dan door TREY ¹²⁾ werd aangegeven en ook in vergelijking met andere suikers veel te hoog moest zijn.

Toen het gelukte, de β -suiker uit pyridine te bereiden en deze een spec. geleidend vermogen bleek te bezitten:

$$\kappa_{25^\circ} = 10,8 \times 10^{-6},$$

een bedrag, dat lager was dan TREY aangeeft, en praktisch constant bleek te zijn, was het duidelijk, dat de boven bereide α -melksuiker niet zuiver was, daar we daarvoor dezelfde waarde hadden moeten vinden.

Bij het herhaald omkristalliseeren van den melksuiker uit water, bleken de eerste praecipitaten het minst zuiver te zijn en zette zich uit de moederloogen de melksuiker met het goede spec. geleidend vermogen af. Gemakkelijker bereidt men echter de zuivere α -verbinding via den β -vorm uit pyridine, welke laatste vorm, door bewaren onder water bij kamertemperatuur, in enkele maanden vanzelf in de α -verbinding overgaat.

Daar de α -melksuiker ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$) boven 125° *) zijn kristalwater verliest en het drogen in een stoof bij 125° — 130° gevaar oplevert voor geel worden van den suiker, ligt het voor de hand den suiker in een bad (bijv. glycerinebad) op 125° — 130° te verwarmen. Verwekt men daarna vacuum dan zal het water snel moeten afdestilleeren. Verhit men echter een glazen kolf met ± 15 gr. α -melksuiker aldus in een glycerinebad van 129° — 130° dan ziet men slechts zeer langzaam het water ontwijken. Ook GILLIS ²⁸⁾ beschrijft de gevaren voor een snelle bereiding dezer watervrije α -verbinding langs dezen weg. Teneinde dit verschijnsel te kunnen verklaren werden de verschillende temperaturen aan eene contrôle onderworpen. Het bleek toen, dat onder de voorwaarden van de proef de temperatuur in den kolf aanmerkelijk verschilde met die van het bad.

De proef geschiedde in een Jena rondkolfje van ± 300 cc inhoud, waarvan de glasdikte 1,5 mm. bedroeg. Wanneer men nu een thermometer (glazen kwikreservoir was 18 mm. lang) met de punt binnen tegen den glaswand van het kolfje bracht dan bleek het temperatuurverschil tusschen de beide

*) Verliest ook kristalwater beneden 125° , doch zeer langzaam.

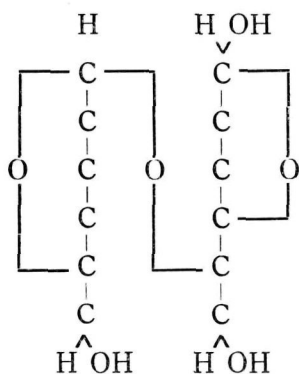
thermometers (in het bad bevond zich een thermometer die 132° wees), $1,3^{\circ}$ te bedragen; op 1 mm. afstand van den glaswand wees de binnenthermometer $2,3^{\circ}$ lager aan en op 4 mm. afstand wordt hetzelfde verschil $5,3^{\circ}$. Brengt men nu 12 gr. melksuiker in den kolf en het kwikreservoir voor de helft in den suiker dan ziet men een nog grooter verschil tusschen binnen- en buitenthermometer optreden. Om zeker te zijn, dat de melksuiker binnen in den kolf boven 125° wordt verhit moet men ofwel het bad brengen op 133° — 135° ofwel den melksuiker voortdurend langs den glaswand bewegen door roeren of schudden, terwijl het bad op 129° — 130° wordt gehouden. Wanneer men de laatste werkwijze toepast en den melksuiker gedurende $\frac{3}{4}$ uur in een bad van 130° houdt, daarna 15 minuten vacuum zuigt aan de waterstraalpompe, vervolgens lucht toelaat en weer 10 minuten zuigt, dan verkrijgt men zuivere watervrije α -melksuiker, indien men van zuiver α -hydraat is uitgegaan.

Eenvoudiger en sneller gelukt de bereiding, indien men een dergelijke inrichting toepast als die, waarvan gebruik werd gemaakt voor het aantoonen van sporen vocht. Neemt men de buis iets wijder en het bad wat langer, dan kan men door de buis telkens te draaien en inmiddels langzaam gedroogde lucht (zoo noodig verwarmde) over te voeren, in korten tijd grootere hoeveelheden zuiver witte watervrije α -melksuiker bereiden, zonder dat men het verloop behoeft te controleeren door wegen, daar het ontwijken van geringe hoeveelheden water zich gemakkelijk laat waarnemen.

ONDERZOEK VAN α - EN β -MELKSUIKER.

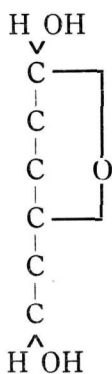
De, op de beschreven wijze verkregen vormen van den melksuiker, dienden voor het verdere onderzoek.

De onderzoekingen van BÖESEKEN en COUVERT ³⁴⁾, hadden reeds aangetoond voor glucose, xylose, rhamnose en mannose dat het proces van de mutarotatie zooals dat polarimetrisch te volgen is, met dezelfde snelheid verloopt als de verandering, die het geleidingsvermogen dier suikers ondergaat in tegenwoordigheid van boorzuur. Daar we de lactose hebben op te vatten als een 5-glucose- β -galactoside, waarvan de figuren 12 en 13 een voorstelling geven, als een verbinding dus, die een glucose-groep bevat, die met het 5° C-atoom gebonden is aan het



5-Glucose- β -Galactoside-
Lactose.

Fig. 12.



Glucose.

Fig. 13.

1^o koolstofatoom van het galactose molecule.

Het glucose molecule kan dan de structuur bezitten, zooals wordt aangenomen voor de gewone vormen der glucose, n.l. een 5-ring van 4 C-atomen met 1 zuurstofatoom als de figuur aangeeft. We hebben hier dus te maken met ringvormige lichamen, waarvan in de inleiding melding wordt gemaakt *).

Is nu het verschijnsel der mutarotatie een gevolg daarvan, dat de beide H- en OH-groepen aan het eindstandige optisch actieve koolstofatoom van stand veranderen, zich verplaatsen t.o. van het vlak van den ring, dan zal de gelegenheid voor het vormen van een complexe verbinding met boorzuur gunstiger of ongunstiger moeten worden, al naar gelang men bij het oplossen van de eene of van de andere vorm van den suiker uitgaat. Het geleidingsvermogen der oplossingen zou dus ook moeten toe- of afnemen. Door dus de theorie van BÖESEKEN over de eigenschappen van polyhydroxyverbindingen met OH-groepen aan 2 naburige koolstofatomen met betrekking tot boorzuur toe te passen op de veranderingen die het geleidingsvermogen der beide suikervormen in tegenwoordigheid van boorzuur ondergaat, kan dus uitgemaakt worden welke structuur resp. aan α - en β -verbinding toekomt. Zoo kan de opvatting van TANRET ³⁵⁾, dat de beide OH-groepen aan de 1,2 C-atomen in de β -glucose zich in transpositie zouden bevinden (zulks op grond van de grootere stabiliteit van de β -glucose), door de theorie van BÖESEKEN worden bevestigd. Boorzuur toch verhoogt vrij sterk het geleidend vermogen van de beide glucosevormen. Bij overgang van α -glucose \rightleftharpoons β -glucose neemt het specifiek geleidend vermogen af en omgekeerd.

*) Daar we volgens de nieuwere onderzoekingen (zie hoofdstuk VI, Glucose) in den gewonen vorm van de glucose een amyleenoxydring hebben aantemen, is het mogelijk, dat de gegeven formule voor de lactose een analoge verandering moet ondergaan.

TABEL 14.

POLARISATIE

TABEL 15.

½ mol. opl. van β melksuiker. t = 25°.				van	½ mol. opl. van β melksuiker + ½ mol. boorzuur. t = 25°.			
tijd in min. en sec. t	afgelezen draaiingen α _t	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \cdot 10^4$	$\frac{(K + K_1) \cdot 10^4 =}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \cdot 10^4$	tijd in min. en sec. t	afgelezen draaiingen α _t	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \cdot 10^4$	$\frac{(K + K_1) \cdot 10^4 =}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \cdot 10^4$	
0,	13,50			0,	13,40			
2,34	74	203	78,7	4,55	88	412	83,6	
4,21	90	344	79,1	7,14	14,09	606	83,8	
6,3	14,03	471	78,0	9,32	27	799	84,2	
8,31	25	668	78,5	11,25	46	969	84,8	
10,48	44	855	79,1	13,32	64	1158	85,8	
13,47	66	1082	78,5	16,00	83	1366	85,4	
16,11	83	1266	78,2	18,29	15,01	1573	85,2	
19,28	15,09	1536	78,9	21,13	21	1815	86,1	
22,24	25	1757	78,5	23,34	39	2045	87,1	
24,36	40	1947	79,2	26,52	59	2315	85,8	
27,50	58	2186	78,5	29,42	75	2575	86,0	
30,17	71	2367	78,2	35,10	16,05	3011	85,4	
35,46	16,00	2801	78,3	39,23	27	3387	86,0	
43,54	39	3463	78,9	44,00	49	3799	86,4	
51,18	68	4029	78,6	50,16	72	4276	85,2	
56,22	87	4445	78,9	60,52	17,09	5175	85,0	
63,28	17,10	5009	79,0	69,17	35	5940	85,7	
74,24	39	5843	78,6	87,40	78	7605	86,8	
89,47	73	7082	78,9	∞	18,70			
102,40	94	8072	78,5					
∞	18,76							
			Gem. 78,7				Gem. 85,4	
		Controle proeven gaven als gem.				Controle proeven gaven als gem.		
		I	79,4			I	85,7	
		II	79,0			II	85,0	
		III	78,9			III	84,3	
		IV	78,2			IV	83,7	
		V	77,9			V	83,5	
			Gem. 78,6				Gem. 84,6	

TABEL 16.

POLARISATIE

TABEL 17.

van

$\frac{1}{2}$ mol. opl. van α melksuiker.
 $t = 25^\circ$.

tijd in min. en sec. t	afgelezen draaiingen a_t	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \cdot 10^4$	$(K + K_1) \cdot 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \cdot 10^4$
0,	24,02		
2,57	23,74	238	80,8
5,32	51	443	80,4
7,37	23	607	79,6
13,29	22,87	1072	79,0
16,40	62	1344	80,5
20	41	1587	79,3
25,32	07	2012	78,8
30,20	21,78	2410	79,4
36,53	54	2806	78,7
45	09	3536	78,2
53,41	20,73	4265	79,5
65	37	5142	79,1
91,17	19,78	7124	78,0
∞	18,76		
			Gem. 79,3

Controle proeven geven gem.

I	79,9
II	79,1
III	78,9
IV	78,5
V	78,4

Gem. 79,0

$\frac{1}{2}$ mol. opl. van α melksuiker + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.
 $t = 25^\circ$.

tijd in min. en sec. t	afgelezen draaiingen a_t	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \cdot 10^4$	$(K + K_1) \cdot 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \cdot 10^4$
0,	23,51		
2,39	32	175	84,7
3,35	19	299	83,5
6,37	22,94	549	83,0
9,7	73	770	84,6
11,28	57	946	84,0
13,57	36	1189	85,1
17,50	10	1510	84,7
23,53	21,74	1998	83,8
27,21	57	2248	83,6
34,46	18	2885	83,0
40,37	20,92	2388	83,1
47,41	62	4002	83,8
59,46	23	4994	83,6
91,38	19,52	7727	84,9
∞			
			Gem. 83,9

Controle proeven geven gem.

I	84,5
II	84,2
III	83,7
IV	83,6
V	83,0

Gem. 83,8

Gezien de aanwezigheid der vrije glucosegroep in de lactose, kunnen we ook verwachten, dat het geleidingsvermogen van den melksuiker den invloed zal ondervinden van de toevoeging van boorzuur.

Gaan we nu de constante bepalen van de mutarotatie met behulp van den polarimeter, dan bemerken we echter geen of nagenoeg geen invloed van het boorzuur op die constante. Evenmin wordt het specifiek draaiend vermogen zelf noemenswaardig door het boorzuur beïnvloed, hetgeen analoog is, aan hetgeen wordt gevonden voor de glucose, etc.

De tabellen 14—17 geven hiervan een beeld.

De resultaten die de bepaling van het geleidingsvermogen opleverde zijn in tabel 18 samengevat. De oplosbaarheid van melksuiker bij kamertemperatuur is niet groot genoeg om $\frac{1}{2}$ mol. en $\frac{1}{4}$ mol. oplossingen van melksuiker te bereiden. Al maakt men de suiker in een kogelmolen zeer fijn, lukt het niet de oplossingen bij gewone temperatuur te bereiden. De oplosbaarheid bij $\pm 15^\circ$ bedraagt $\pm 7\frac{1}{2}$ gr. per 100 cc oplossing.

Teneinde oplossingen van hoogere concentratie te verkrijgen

TABEL 18.

Concentratie der oplossingen in Gram—Mol./Liter.		Boorzuur oplossing.	β — melksuiker $\alpha_{25^\circ} \times 10^{-6}$			α — melksuiker $\alpha_{25^\circ} \times 10^{-6}$		
Melksuiker.	Boorzuur.		Zonder Boorzuur.	met Boorzuur		Zonder Boorzuur.	met Boorzuur	
				Gevonden.	Berekend.		Gevonden.	Berekend.
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
$\frac{1}{2}$ mol	$\frac{1}{2}$ mol	27,8	12,3	$\overrightarrow{34,8-37,5}$	39,8	12,9	$\overleftarrow{37,9-39,1}$	40,7
$\frac{1}{4}$ mol	$\frac{1}{4}$ mol	11,8	8,3	$\overrightarrow{20,6-22,2}$	20,1	8,7	$\overleftarrow{22,1-23,0}$	20,5
$\frac{1}{8}$ mol	$\frac{1}{8}$ mol	4,8	5,4	$\overrightarrow{10,1-10,7}$	10,7	5,6	$\overleftarrow{11,0-11,6}$	10,4
$\frac{1}{16}$ mol	$\frac{1}{16}$ mol	3,9	3,5	$\overrightarrow{5,7-6,1}$	7,4	3,7	$\overleftarrow{5,9-6,1}$	7,6
$\frac{1}{4}$ mol	$\frac{1}{2}$ mol	27,8	8,3	$\overrightarrow{32,9-33,7}$	36,1	8,7	$\overleftarrow{34,3-35,1}$	36,5
$\frac{1}{8}$ mol	$\frac{1}{2}$ mol	27,8	4,8	$\overrightarrow{29,0-29,9}$	32,6	5,6	$\overleftarrow{30,5-31,0}$	33,4

moest verwarmd worden, hetgeen geschiedde door de kolfjes te schudden in water dat een temperatuur van 40° — 45° bezat.

Na oplossing werd nu snel gekoeld tot 25° en gevuld in het weerstandsvat of in de polarimeterbuis. De melksuiker slaat niet uit de oplossing neer, omdat melksuiker de eigenschap bezit, sterk oververzadigde oplossingen in water te vormen.

De waarden uit de kolommen III, IV, V en VIII zijn verkregen als het gemiddelde uit reeksen waarnemingen. Kolom IV en VII geven de waarden van het geleidingsvermogen van de oplossing, nadat gerekend kan worden, dat het evenwicht bereikt was. Kolom VI en IX bevatten getallen, die ontstaan door sommeren van de waarden van kolom III met die van IV en VII. Alle waarden zijn gevonden door berekening uit de waarnemingen, zonder de waarde van het eigen geleidend vermogen af te trekken.

Zoals uit de waarden van het geleidingsvermogen uit bovenstaande tabel blijkt, geeft $\frac{1}{2}$ mol. boorzuoroplossing met $\frac{1}{2}$ mol. melksuikeroplossing geen verhooging van het geleidingsvermogen ofschoon dat wel te verwachten was, op grond van de structuur van den melksuiker. De invloed van boorzuur op het geleidend vermogen van den melksuiker is zelfs in die concentratie eerder zwak negatief te noemen. Al verhoogt echter het boorzuur het geleidend vermogen van melksuiker niet, toch is er een duidelijk verschil te constateeren in het gedrag van boorzuur t.o. van het geleidend vermogen van α - tegenover β -melksuiker. Evenals bij de glucose kan men de α - en β -lactose van elkaar onderscheiden, door een resp. toe- en afname van het geleidend vermogen der beide vormen in oplossing, al is deze ook aanmerkelijk kleiner dan bij de glucose. Theoretisch zouden de eindwaarden van het geleidend vermogen uit de kolommen V en VIII hetzelfde moeten zijn. Deze overeenstemming te verkrijgen is mij echter niet gelukt.

Geschiedt de verandering van het geleidingsvermogen voor de α - en β -vorm van de lactose nu ook met dezelfde snelheid als de verandering van het spec. draaiend vermogen? Bij meermaals herhaalde proeven werden resultaten verkregen, als door de tabellen 19 t/m 24 wordt weergegeven.

De oplossing van melksuiker werd bereid door overmaat suiker te schudden met water, waarna door een vooraf gereed gemaakt asbestfilter direct in het weerstandsvaatje werd gefiltreerd. Op deze wijze verkrijgt men oplossingen die bijna $\frac{1}{4}$ mol. suiker per L. bevatten.

TABEL 19.

VERANDERING VAN HET GELEIDINGSVERMOGEN

TABEL 20.

van									
$\frac{1}{2}$ mol. β - melksuiker + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.					$\pm \frac{1}{2}$ mol. α - melksuiker + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.				
9,43—9,48 opgel.					9,22—9,30 opgel.				
$R = 3900 \Omega$					$R = 4000 \Omega$				
$9,53 = 0$					$9,37 = 0$				
$Cap_{vat} = 0,147$					$Cap_{vat} = 0,147$				
Tijd in min. en sec. t	Aflezings op meetrol. a	$\log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} \cdot 10^4$	$\frac{(k + k_1) \cdot 10^4 =}{t \log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty}} \cdot 10^4$	κ_{25°	Tijd in min. en sec. t	Aflezings op meetrol. a	$\log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} \cdot 10^4$	$\frac{(k + k_1) \cdot 10^4 =}{t \log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty}} \cdot 10^4$	κ_{25°
0	512,6	—	—	35,84	0	518,3	—	—	33,67
2,50	511,3	498	178	36,03	3,25	519,2	374	110	33,55
5,35	510,7	749	134	36,12	8,20	519,7	597	72	33,45
9,35	510,3	924	96	36,17	27,28	522,0	1801	66	33,19
15,30	509,6	1250	80	36,28	49,30	524,0	3214	65	32,91
21,30	509,0	1549	72	36,37	67,30	524,9	4039	60	32,8
28,30	508,0	2100	74	36,51	102,30	526,0	5323	52	32,65
41,30	506,0	3468	83	36,81	158	527,0	6950	44	32,52
56,30	505,0	4357	77	36,96	262	527,8	8913	39	32,42
76,30	504,2	5229	68	37,07	348	528,2	10374	30	32,37
104,30	503,5	6168	59	37,17	437	528,5	11923	27	32,33
194	502,3	8488	44	37,35	7 u. 30	529,2	—	—	32,23
260	501,8	1,0000	38	37,41					
∞ 5 uur n.m.	500,6	—	—	37,61	volgenden dag 9 u. v.m.	529,0			
7 u. 30 n.m.	500,6				4 u. n.m.	527,4			
9 uur v.m. (volgenden dag)	499,5								

TABEL 21.

VERANDERING VAN HET GELEIDINGSVERMOGEN

TABEL 22

van									
$\frac{1}{2}$ mol. β - melksuiker + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.					$\pm \frac{1}{5}$ mol. α - melksuiker + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.				
10,32—10,37 opgel.					9,00—9,12 opgel.				
$R = 3850 \Omega$					$R = 4100 \Omega$				
$10,42 = 0$					$9,17 = 0$				
$Cap_{vat} = 0,147$					$Cap_{vat} = 0,147$				
Tijd in min. en sec. t	Af-lezing op meetrol. a	$\log \frac{\%_0 - \%_\infty}{\%_t - \%_\infty} \cdot 10^4$	$(k + k_1) \cdot 10^4 = \frac{1}{t} \log \frac{\%_0 - \%_\infty}{\%_t - \%_\infty} \cdot 10^4$	$\%_{250} \cdot 10^6$	Tijd in min. en sec. t	Af-lezing op meetrol. a	$\log \frac{\%_0 - \%_\infty}{\%_t - \%_\infty} \cdot 10^4$	$(k + k_1) \cdot 10^4 = \frac{1}{t} \log \frac{\%_0 - \%_\infty}{\%_t - \%_\infty} \cdot 10^4$	$\%_{250} \cdot 10^6$
0	517,2	—	—	35,65	0	514,7	—	—	33,81
4,22	516,0	458	105	35,82	4,38	515,9	538	116	33,66
10,40	514,7	1015	95	36,00	12,40	516,9	1043	82	33,52
15	513,8	1447	96	36,14	20,30	517,7	1495	73	33,41
26	512,1	2404	92	36,37	28	518,3	1867	67	33,34
37	511,0	3158	86	36,54	34,30	518,9	2275	66	33,25
62	509,0	4994	81	36,84	45,30	519,6	2804	62	33,15
81	508,2	6020	74	36,95	62	520,5	3596	58	33,04
158	506,8	8751	55	37,17	89	521,3	4446	50	32,94
218	506,3	1,0378	47	37,24	135	522,3	5817	43	32,80
358	505,7	1,3802	39	37,33	232	523,4	8087	35	32,65
∞	505,2	—	—	37,39	452	524,5	1,3138	29	32,51
					∞	525,0	—	—	32,45

Na 15 minuten van het begin der waarnemingen worden de seconden afgerond tot halve minuten.

TABEL 23.

VERANDERING VAN HET GELEIDINGSVERMOGEN

TABEL 24.

van

½ mol. β - melksuiker.					½ mol. α - melksuiker.				
9,53—9,58 opgel.					10,04—10,14 opgel.				
$R = 10000 \Omega$					$R = 10000 \Omega$				
$10,07 = 0$					$10,28 = 0$				
$Cap_{vat} = 0,147$					$Cap_{vat} = 0,147$				
Tijd in min. en sec. <i>t</i>	Aflezings op meetrol. a	$\log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} \cdot 10^4$	$(k + k_1) \cdot 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} \cdot 10^4$	$\kappa_{25'} \cdot 10^6$	Tijd in min. en sec. <i>t</i>	Aflezings op meetrol. a	$\log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} \cdot 10^4$	$\frac{1}{t} \log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} \cdot 10^4$	$\kappa_{25'} \cdot 10^6$
0	529,0	—	—	13,09	0	602,3	—	—	9,71
5	529,0	0	—	13,09	5	602,0	— 81	— 16,2	9,72
53	529,3	91	1,7	13,07	14	601,5	— 112	— 8,0	9,74
113	531,5	816	7,2	12,96	92	595,7	— 1500	— 16,0	9,98
152	532,4	1152	7,6	12,91	167	594,2	— 1779	— 11,0	10,04
233	533,8	1732	7,4	12,84	257	597,0	— 1243	— 4,8	9,92
298	535,0	2299	7,7	12,72	337	599,2	— 769	— 2,3	9,83
383	537,4	3720	9,5	12,65	392	600,5	— 463	— 1,2	9,78
441	538,8	4832	11,0	12,58	482	604,0	+ 488	+ 1,0	9,61
538	540,0	6081	11,3	12,53	507	605,5	969	1,9	9,58
683	541,4	8220	12,0	12,45	542	606,3	1249	2,3	9,55
∞	543,6	—	—	12,33	712	612,8	4637	6,5	9,29
					752	614,6	7359	9,8	9,24
					∞	618,3	—	—	9,08

Van den β -melksuiker zijn op deze wijze gemakkelijk $\frac{1}{2}$ mol. oplossingen te bereiden.

Indien noodig, werd de concentratie dezer oplossingen bepaald met behulp van den polarimeter.

De gegeven tabellen bevatten de verandering van het geleidingsvermogen van de beide vormen van den melksuiker, zoowel met als zonder boorzuur. Voor den β -vorm waren de oplossingen steeds $\frac{1}{2}$ molair. De oplossingen der α -verbinding echter $\pm 1/5$ molair en werden bereid door overmaat α -verbinding in water te brengen en na eenige minuten, door een vooraf vervaardigd asbestfilter direct in het weerstandsvat te filtreeren (dit filter moet natuurlijk zoodanig zijn, dat geleidingswater er door gefiltreerd, niet verandert). Zoo noodig werd na afloop van de proef, door polarisatie de concentratie der oplossing bepaald.

Beschouwen we de tabellen nader dan zien we, dat de α - en β -vorm zich met boorzuur in zooverre „normaal” gedragen, dat na het oplossen het geleidend vermogen van de β -verbinding toeneemt en dat der α -verbinding afneemt en omgekeerd. Een „constante” voor een unimoleculaire reactie werd echter niet gevonden, zoomin voor de α - als voor de β -verbinding.

Uit de tabellen 23 en 24 blijkt echter, dat de beide vormen der suikers zelf, dus zonder boorzuur, op eigenaardige wijze het geleidingsvermogen beïnvloeden. Bij de β -suiker, blijft het geleidingsvermogen eerst eenigen tijd constant, om daarna te verminderen, tegengesteld dus aan 't effect dat veroorzaakt zou worden door de plaatsverandering van de H- en de OH-groepen aan het eindkoolstofatoom van het glucosemolecuul.

Bij de α -verbinding daarentegen neemt eerst het geleidend vermogen gedurende eenigen tijd toe, om daarna weer af te nemen. Het is hieruit duidelijk, dat er zich processen afspelen in het molecuul, die het geleidingsvermogen doen veranderen, doch blijkbaar geen invloed hebben op de specifieke draaiing of wel zoo'n geringe invloed, dat deze aan de waarneming ontglipt bij polarisatie.

Uit analogie met de andere suikers, mogen we wel aannemen, dat ook bij de lactose de verandering die zich als de mutarotatie doet kennen, ook de weerstand van de lactose met boorzuur op dezelfde wijze verandert, als het specifiek

draaiend vermogen. Daarnaast verlopen dan bij de lactose één of meer nevenprocessen, (intramoleculaire veranderingen, al of niet beïnvloed door boorzuur), die het geleidend vermogen doen veranderen en die voorts de oorzaak zijn van het niet vinden van een constante voor een monomoleculaire reactie.

Ik moet er hier op wijzen, dat de waarnemingen bij de zuivere suikers, op groote moeilijkheden stuiten. 't Minimum is soms zeer moeilijk of in 't geheel niet te bepalen, waardoor de proef alsdan moet worden afgebroken. De tijden zijn dan ook in minuten aangegeven (geen onderdeelen), omdat de waarnemingen zoo weinig nauwkeurig en constant zijn. Dat sporen verontreinigingen een belangrijke rol spelen, moge 't volgende geval verduidelijken.

Aan de oplossing van α -melksuiker werden 3 druppels verdunde ammoniaoplossing toegevoegd en 10 minuten later de weerstand van de oplossing gemeten. Daar ammonia het mutarotatieproces ook bij melksuiker in dien tijd 'praktisch ten einde brengt, zou het mogelijk kunnen zijn, dat, indien ammonia geen invloed uitoefende op de veronderstelde intramoleculaire processen doch alleen op de mutarotatie, men op deze wijze de veranderingen aan het eind-C atoom der glucosegroep kon uitschakelen, zoodat die andere processen te meten zouden zijn.

Het bleek echter onmogelijk de weerstand te bepalen, die van 10 000 Ω gevallen was op minder dan 100 Ω en voortdurend zonder eenigen regelmaat terugliep.

Na deze proef werden vaatje en electroden verschillende malen uitgewasschen met heet water, en met geleidingswater uitgespoeld. Na 24 uur staan met water en nog eens met heet water uitwasschen werd een $\frac{1}{2}$ molaire oplossing van melksuiker onderzocht, waarbij de volgende aflezingen werden genoteerd:

TABEL 25.

10u 41 ⁵ = 0 =	535,0	} aflezingen a op meetrol
11u 25	526,8	
12u	523,0	
1u 30	490,0	

opnieuw vullen na 1u 30 met nieuwe oplossing uit het kolfje dat steeds in het bad had gehangen:

TABEL 26.

2u	= 0 =	535,3	} aflezingen a op meetrol
3u 40		522,0	
4u 50		519,0	

Eerst na behandelen met Kaliumbichromaat en sterk zwavelzuur en langdurig uitkoken en spoelen werd het vaatje weer normaal. Duidelijk blijkt hieruit de invloed van sporen onzuiverheden (hier waarschijnlijk alkali uit het glas) op het gedrag van melksuiker bij de weerstandsbepaling. Ook is het niet uitgesloten, dat de doorgang van den electricischen stroom op dat gedrag zijn invloed doet gelden.

Op analoge afwijkingen, als de melksuiker vertoont, komen we nog nader terug bij de galactose.

Verschillende proeven werden nog genomen met betrekking tot de verandering van het geleidend vermogen en van de draaiing met en zonder boorzuur bij andere temperaturen dan 25° (bij 12,9°, 15,5° en 20°—); aangezien de resultaten analoog waren met de gegevene, zijn zij niet opgenomen.

HOOFDSTUK III.

MELIBIOSE.

Deze suiker werd verkregen door raffinose te behandelen volgens de methode LOISEAU ¹⁾ met bovengist ^{*}), zooals uitvoerig wordt beschreven door HUDSON en S. HARDING ²⁾. Inderdaad bleek ijszijn de kristallisatie der melibiose uit de stroop te bevorderen, zooals later door HARDING ³⁾ wordt aanbevolen.

9,1 gr. onzuivere melibiose werden uit de 25 gr. raffinose verkregen. Na nog 1 maal omkristalliseeren van 7,1 gr. werden 5,8 gr. melibiose verkregen, die wel de goede specifieke draaiing vertoonde, doch voor de weerstand waarschijnlijk nog niet zuiver genoeg was. De hoeveelheid stof was te gering om nog verder om te kristalliseeren en werd dus het geleidend vermogen van dezen suiker alleen en met boorzuur onderzocht. $\frac{1}{2}$ mol. melibiose.

$$R = 2000 \Omega \quad \text{cap. van het vat} = 0,145$$

1u.57—2u. opgelost

$$2u.10 \text{ aflezing op meetrol: } 523,4$$

$$\text{corr. met } \alpha_{25} = 66.2 \times 10^{-6}$$

$\frac{1}{2}$ mol. melibiose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.

$$\alpha_{25^{\circ}} \text{ van het boorzuur} = 27,8 \times 10^{-6}$$

$$R = 1600 \Omega \quad \text{cap. van het vat} = 0,145$$

2u.59—3u.05 opgelost

$$3u.11 a = 500,0 \quad \text{corr. met } \alpha_{25^{\circ}} = 87,4 \times 10^{-6}$$

Van de onderzochte suiker was $[\alpha]_D^{25^{\circ}}$ ^{**}) = 128,8° voor C = 5 gr/100 cc.

Bij de melibiose veroorzaakt boorzuur dus ook geen vermeerdering van het geleidingsvermogen. Daar mij voldoende suiker ontbrak, moest het verder onderzoek worden gestaakt; toch zou het van belang zijn te weten of ook in de melibiose

^{*}) Een reïncultuur van Bovengist werd mij welwillend afgestaan door de Brouwerij „de Gekroonde Valk” te Amsterdam.

^{**}) Volgens BAU (Z.V.d.Z.I. 41, 481, (1904)) bedraagt $[\alpha]_D$: 129,64°.

het „galactose“-deel van het molecule veranderingen veroorzaakt, zooals dat in den melksuiker het geval is.

Zoodra ik in het bezit zal zijn gekomen van katoenzaadmeel met een behoorlijk raffinosegehalte, zoodat het mogelijk wordt daaruit de noodzakelijke, grootere hoeveelheid melbiose te bereiden*), in plaats van uit de zeer dure raffinose, zullen deze proeven worden voortgezet.

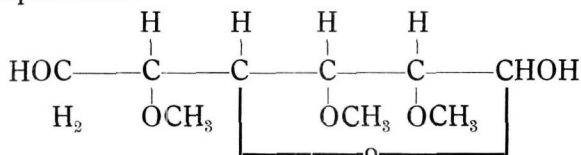
*) Het katoenzaadmeel waarover ik beschikte bevatte slechts 0,8 % raffinose.

HOOFDSTUK IV.

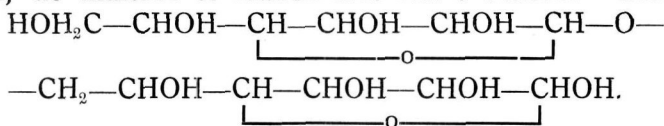
MALTOSE.

De bereiding van dezen suiker geschiedde op de bekende wijze ¹⁾, door inwerking van gerstmout-extract op verstijfseld zetmeel. Door herhaaldelijk omkristalliseeren uit 90%-ige alcohol, laat de suiker zich gemakkelijk zuiveren, ofschoon de verwijdering van de laatste sporen dextrine veel materiaal vereischt.

HAWORTH en LEITCH ²⁾ metyleerden de maltose volledig tot een heptametyl-metylmaltoside, hetwelk na splitsing een tetrametylglucose en een trimetylglucose van de volgende samenstelling opleverde:



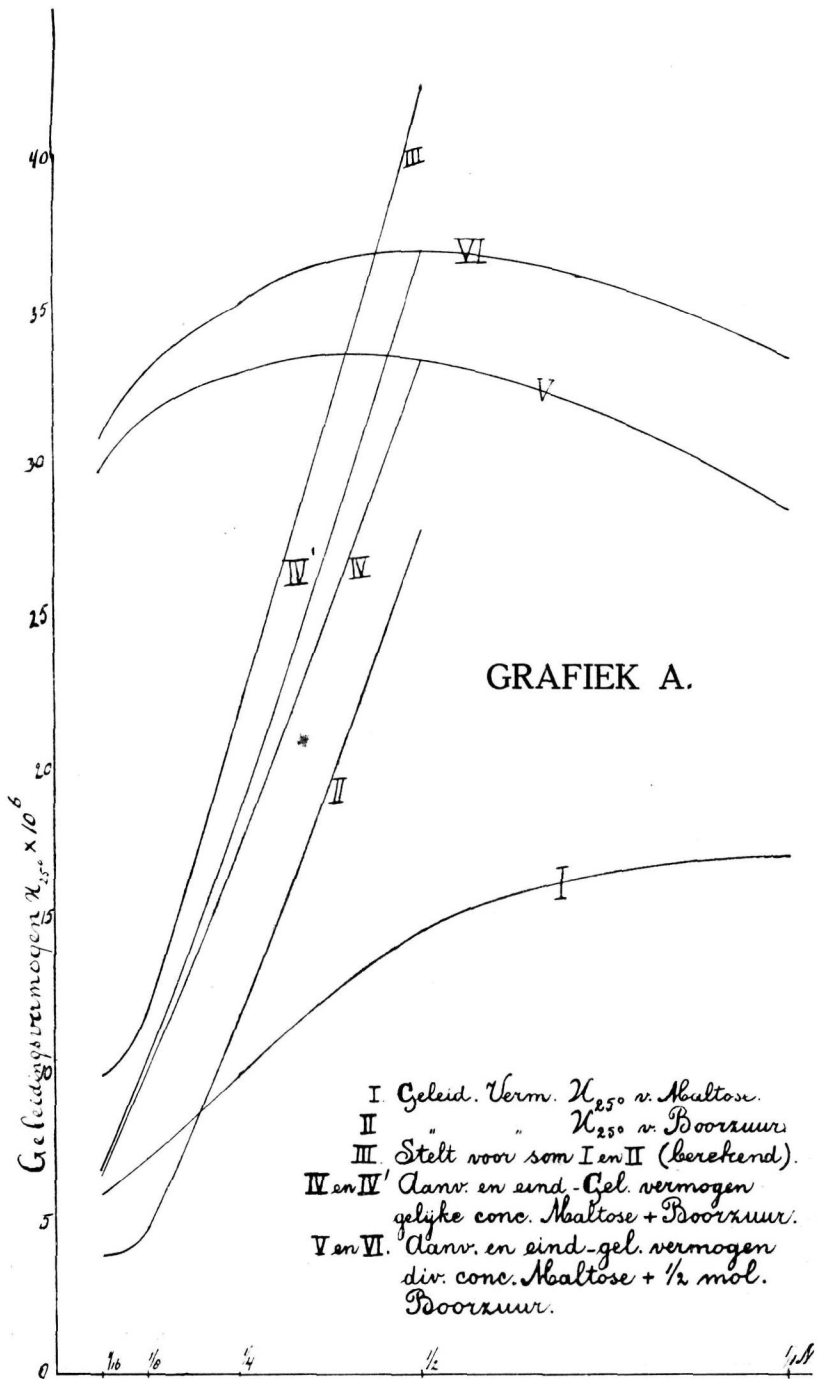
waardoor het bewijs werd geleverd, dat C-atoom 6 de plaats is van aanhechting van de beide glucosegroepen. We hebben dus bij de maltose te maken met een 6-Glucose- α -Glucoside



(Daar de nieuwere onderzoekingen over de structuur der glucose (zie hoofdstuk glucose) waarschijnlijk hebben gemaakt, dat de glucose geen butyleenoxydring, doch een amyleen-oxydring bevat, is het duidelijk, dat voor de gegeven structuur van de maltose een analoge wijziging niet is uitgesloten).

Zooals de structuur van de maltose aangeeft bevat het molecule een vrije glucosegroep en zouden we dus weer kunnen verwachten, dat de maltose, evenals de vrije glucose, het geleidingsvermogen van boorzuur sterk doet toenemen.

Tabel 27 geeft een overzicht van het geleidingsvermogen van maltose met boorzuur in verschillende concentraties.



TABEL 27.

Concentratie der oplossing in gram. mol./L.		Boorzuur-oplossing. $\kappa_{25}^{\circ} \times 10^6$	Maltose $\kappa_{25}^{\circ} \times 10^6$		
Maltose. I.	Boorzuur. II.		Zonder boorzuur. IV.	Met boorzuur.	
				Gevonden. V.	Berekend. VI.
1/1	1/2	27,8	17,4—17,5	28,5—33,3	45,2—45,3
1/2	1/2	27,8	14,6—14,7	33,3—36,9	42,4—42,5
1/4	1/2	27,8	9,8	32,8—35,1	37,8
1/8	1/2	27,8	7,1	31,5—32,9	34,9
1/16	1/2	27,8	5,9	29,6—30,7	33,7
1/4	1/4	11,8	9,8	17,3—18,7	21,8
1/8	1/8	4,8	7,1	9,8—10,4	11,9
1/16	1/16	3,9	5,9	6,5—6,8	9,8

Zoals uit de tabel blijkt, heeft toevoeging van boorzuur aan maltoseoplossingen geen verhooging van het geleidingsvermogen tengevolge. Integendeel: de invloed van boorzuur op het geleidend vermogen is negatief. Voegen we aan een $\frac{1}{2}$ molaire oplossing van boorzuur stijgende hoeveelheden maltose toe, dan nemen we aanvankelijk een toename van het geleidingsvermogen waar (het geleidingsvermogen blijft echter steeds kleiner dan de som der beide componenten). Bij het stijgen van de maltose-concentratie zien we de waarden voor het geleidingsvermogen van het mengsel een maximum bereiken, om daarna af te nemen en bij een concentratie van $\frac{1}{16}$ mol. maltose te naderen tot de waarden voor het boorzuur zonder suiker.

Bijgaande grafische voorstelling A brengt dit verloop duidelijk in beeld.

Hierop stelt kromme IV' de eindwaarde voor van het gemeten geleidingsvermogen voor de oplossingen met gelijke concentraties van boorzuur en maltose, kromme IV de gemeten beginwaarde.

Kromme V en VI geven weer, welken invloed maltose oefent op het geleidend vermogen van $\frac{1}{2}$ molaire oplossing van boorzuur.

De waarden voor het geleidingsvermogen van het evenwichtsmengsel van $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -maltose zijn niet scherp te bepalen, daar de maltose onder de voorwaarden van de proeven langzaam wordt ontleed. (Niet uitgesloten is hier de werking van lagere organismen).

TABEL 27.

VERANDERING VAN HET SPEC. DRAAIENDVERMOGEN

TABEL 28.

van				van			
$\frac{1}{2}$ mol. maltose oplossing in water 9,42—9,46 opgelost				$\frac{1}{2}$ mol. maltose oplossing + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur-oplossing 9,22—9,27 opgelost			
9,54 = 0				9,36 = 0			
lengte buis 2 d.M.				lengte buis 2 d.M.			
Tijd in min. en sec. t	Afgelezen draaiing. a	$\log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot 10^4$	$(k + k_1) \cdot 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot 10^4$	Tijd in min. en sec. t	Afgelezen draaiing. a	$\log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot 10^4$	$(k + k_1) \cdot 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot 10^4$
0	41,47	—	—	0	41,63	—	—
5' 33"	41,92	405	79,2	4' 7"	42,06	396	96,5
10' 51"	42,39	872	80,3	7' 32"	42,40	737	98,2
16' 27"	42,79	1313	79,8	10' 50"	42,71	1073	99,0
19' 46"	43,06	1639	83,1	14' 33"	43,03	1450	99,7
25' 10"	43,40	2087	83,0	19' 16"	43,40	1931	100,2
31' 15"	43,72	2555	81,8	23' 46"	43,68	2334	98,3
37' 44"	44,05	3097	82,1	28' 25"	43,99	2829	99,7
43' 56"	44,31	3578	81,5	32' 27"	44,20	3199	98,6
48' 59"	44,52	4010	81,8	37' 33"	44,47	3727	99,3
56' 21"	44,77	4587	81,2	43' 45"	44,75	4351	99,5
63' 4"	44,97	5111	81,1	52' 20"	45,08	5225	99,4
69' 36"	45,16	5675	81,3	60' 59"	45,34	6064	99,4
80' 16"	45,39	6473	80,7	68' 51"	45,53	6800	98,8
89' 38"	45,59	7311	81,5	78' 5"	45,72	7685	98,4
99' 3"	45,75	8121	82,0	90' 24"	45,93	8935	98,8
—	46,53	—	—	—	46,56	—	—
		Gem.	81,4			Gem.	98,9

Gem. uit 4 waarnemingen: 80,5; 81,4; 82,9; 83,6: 81,9

Gem. uit 4 waarnemingen: 97,3; 98,9; 100,6; 102,8: 99,9

TABEL 29.

VERANDERING VAN HET SPEC. DRAAIENDVERMOGEN

TABEL 30.

$\frac{1}{2}$ mol. oplossing van maltose in water
8,54—9,00 opgelost
9,10 = 0
lengte buis 2 d.M.

van

$\frac{1}{2}$ mol. oplossing van maltose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur-oplossing
9,24—9,31 opgelost
9,41 = 0
lengte buis 2 d.M.

Tijd in min. en sec. t	Afgelezen draaiing. a	$\log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot 10^4$	$(k + k_1) \cdot 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot 10^4$
0	84,09	—	—
4' 20"	84,81	361	83,3
7' 13"	85,20	570	81,2
9' 57"	85,64	818	82,2
12' 9"	85,92	984	81,0
14' 10"	86,20	1156	81,6
16' 44"	86,55	1381	81,8
19' 51"	86,89	1612	81,3
22' 55"	87,28	1893	82,6
26' 57"	87,65	2177	80,8
31' 46"	88,16	2602	82,0
36' 11"	88,54	2948	81,5
41' 40"	89,03	3440	82,6
48' 34"	89,55	4030	83,0
55' 32"	89,94	4533	81,4
64' 55"	90,47	5325	82,1
80' 31"	91,15	6612	82,1
—	93,12	—	—
		Gem.	81,9

Gem. uit 2 waarnemingen: 81,0 en 81,9: 81,4

Tijd in min. en sec. t	Afgelezen draaiing. a	$\log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot 10^4$	$(k + k_1) \cdot 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \cdot 10^4$
0	83,88	—	—
3' 42"	84,63	369	99,8
6' 15"	85,06	596	98,9
8' 33"	85,45	813	95,2
10' 34"	85,79	1011	96,0
13' 45"	86,20	1262	94,2
17' 51"	86,86	1700	95,5
20' 33"	87,22	1959	95,3
23' 26"	87,57	2226	95,0
27' 3"	88,01	2588	95,8
30' 21"	88,35	2889	95,4
33' 4"	88,64	3184	96,4
37' 57"	89,02	3553	93,6
43' 26"	89,51	4111	94,8
47' 4"	89,80	4479	95,4
55' 3"	90,34	5260	95,5
65' 34"	90,89	6234	95,0
78' 53"	91,43	7463	94,6
	93,08		
		Gem.	95,6

Gem. uit 2 waarnemingen: 93,8 en 95,6: 94,7

TABEL 31.

VERANDERING VAN HET GELEIDINGSVERMOGEN

TABEL 32.

$\frac{1}{2}$ mol. maltose oplossing + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur-oplossing
9,11—9,15 opgelost

9,19 = 0

R = 6000 Ω

van

$\frac{1}{2}$ mol. opl. van maltose in water
2,43—2,46 opgelost.

R = 9000 Ω Cap._{vat} = 0,145Cap._{vat} = 0,1915

Tijd in min. en sec. <i>t</i>	Aflezing op meetrol. <i>a</i>	$\log \left(\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} ; \frac{a_0}{a_t} \right) \cdot 10^4$	$(k + k_1) \times 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \left(\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} ; \frac{a_0}{a_t} \right) \cdot 10^4$	$\approx \times 10^6$	Tijd.	Aflezing op meetrol. <i>a</i>
0	512,2	—	—	33,95	uur.	
4' 34"	510,3	293	64	34,19	3,02	583,8
7' 55"	508,4	612	77	34,45	3,17	583,8
11' 56"	506,3	994	83	34,75	3,27	583,6
15' 27"	505,0	1251	81	34,95	3,43	582,8
20' 52"	501,9	1940	93	35,35	8,—	582,7
27'	500,3	2348	87	35,59	volgenden dag	
34' 50"	498,0	3015	86	35,92	12,— n.m.	525
40'	496,4	3554	89	36,15	na 24 uren	244
46' 20"	494,7	4214	91	36,39	na 4 dagen	
57' 30"	493,0	4999	87	36,64	(R = 6000 Ω)	425
69' 20"	490,9	6231	90	36,95		
81'	489,4	7399	91	37,17		
114'	487,3	9878	87	37,48		
145'	485,8	13386	92	37,72		
—	484,6	—	—	37,90		
		Gem.	85,5			
Gem. uit 4 waarnemingen: 83,2; 84,6; 85,5; 87,1:			85,1			

TABEL 33.

VERANDERING VAN HET GELEIDINGSVERMOGEN

TABEL 34.

1,30—1.35 opgelost 1,41 = 0 R = 5000 Ω					van		$\frac{1}{t}$ mol. opl. van maltose in water 11,5—11,12 opgelost. R = 5000 Ω	
$\frac{1}{t}$ mol. maltose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur-oplossing					Cap.vat = 0,145		Cap.vat = 0,145	
Tijd in min. en sec. t	Aflezings op meetrol. a	$\log \left(\frac{a_o - a_\infty}{a_t - a_\infty} : \frac{a_o}{a_t} \right) \cdot 10^4$	$(k + k_1) \times 10^4 =$ $\frac{1}{t} \log \left(\frac{a_o - a_\infty}{a_t - a_\infty} : \frac{a_o}{a_t} \right) \cdot 10^4$	$\approx \times 10^6$	Tijd.	Aflezings op meetrol. a		
0	501,4	—	—	28,83	uur.			
3' 50"	498,9	289	76	29,11	11,25	625,0		
8' 40"	495,8	681	79	29,48	12,10	624,8		
11' 20"	493,9	942	83	29,70	4,30	624,7		
17' 40"	491,4	1317	75	30,00	8,— n.m.	624,8		
20' 30"	489,3	1661	81	30,26	volgenden			
24' 50"	487,0	2075	83	30,54	morgen			
29' 20"	484,9	2496	84	30,79	9,10 v.m.	619,6		
35' 40"	483,0	2920	82	31,02	na 24 uren	613,2		
42' 10"	481,2	3367	80	31,25				
49' 30"	479,0	3989	81	31,53				
54' 20"	477,3	4545	84	31,74				
60' 40"	475,9	5066	84	31,92				
77' 40"	473,4	6200	80	32,24				
89'	471,9	7062	79	32,45				
131'	468,2	10518	80	32,72				
—	465,2	—	—	33,33				
Gem. uit 2 waarnemingen: 79,3 en 80,7:			Gem.	80,7				
				80,0				

De waarden, die opgegeven worden als de beginwaarden, zijn niet de eigenlijke nul-waarden, die de kromme eigenlijk zou moeten weergeven, doch de gemeten waarden bij de proef. Van de berekening dier nul-waarden door extrapolatie werd afgezien, omdat zij slechts aanleiding zou geven tot een zeer benaderde kromme, die waarschijnlijk toch weinig van de ge-gene zou afwijken en waarvan het verloop dus weinig aan het gevonden verschijnsel zou wijzigen.

Bijgaande tabellen 27 t/m 34 geven een overzicht van de wijze, waarop de specifieke draaiing en het geleidingsvermogen van de maltose veranderen, indien de suiker met of zonder boorzuur wordt opgelost.

Een beschouwing van de gegeven tabellen maakt duidelijk, dat ofschoon het geleidend vermogen van maltose door boorzuur niet wordt verhoogd, het boorzuur ons toch in staat stelt het proces der mutarotatie te volgen door meting van de verandering van het geleidend vermogen van de maltose in tegenwoordigheid van boorzuur. Dat we hier ook werkelijk het verschijnsel van de mutarotatie meten, wordt waarschijnlijk door het feit, dat de constante, die zich laat berekenen uit de waarden voor het geleidingsvermogen gevonden, niet zooveel afwijkt van degene, die de snelheid weergeeft, waarmee de verandering van het specifiek draaiend vermogen plaats heeft. Ook de omstandigheid, dat de veranderingen van de draaiing en van het geleidend vermogen over hetzelfde tijdsverloop plaats vinden, spreekt hiervoor.

Uit het feit, dat gedurende het proces der mutarotatie het geleidingsvermogen van een oplossing van maltose met boorzuur toeneemt, moeten we besluiten, dat de maltose in den β -vorm voorkomt in gekristalliseerden vorm, hetgeen overeenkomt met de geldende opvatting.

Wanneer men de veranderingen van draaiing en van geleidingsvermogen tracht te bepalen bij oplossingen van maltose en boorzuur, waarvan de concentratie der maltose kleiner is dan $\frac{1}{4}$ mol., dan blijkt, dat we het proces van de mutarotatie kunnen volgen met den polarimeter. De verandering van den weerstand verloopt echter zoo onregelmatig, dat we hier waarschijnlijk met hetzelfde verschijnsel te doen hebben als bij den zuiveren suiker, nl. dat ontleding optreedt, vermoedelijk tengevolge van den doorgang van den electricischen stroom.

HOOFDSTUK V.

FRUCTOSE.

Als uitgangsmateriaal voor de bereiding van fructose diende inuline, die door mij bereid werd uit dahliaknollen. De verwerking van inuline geschiedde op de door WOHL¹⁾ aangegeven en door OST²⁾ gewijzigde methode. De volgens voorschrift met natriumcarbonaat geneutraliseerde oplossing van fructose werd zwak zuur gehouden en in het vacuum ingedampt. De diverse gekristalliseerde stroopen werden in een kleine centrifuge uitgeslingerd en met metylalcohol gewasschen.

De op deze wijze verkregen lichtgeel gekleurde kristallen werden uit alcohol omgekristalliseerd. Hierbij deed zich een eigenaardigheid voor; 50 gr. ruwe fructose werden met 100 cc. absoluten alcohol uitgekookt; de achtergebleven rest (± 25 gr.) werd opgelost in 50 cc alcohol (96 0/0) door koken in 't waterbad aan een terugvloeikoeler. Bij afkoeling zette zich een gele stroop op den bodem af en na ± 5 dagen scheidden zich in de bovenstaande vloeistof opaalachtige kristallen af. Doordat ik over te weinig materiaal beschikte was het mij niet mogelijk deze kristallen te identificeeren. Fructose was het waarschijnlijk niet, daar de kristallen in 80 0/0-ige alcohol zeer moeilijk oplosten, ook niet na langdurig koken, terwijl aan de oplossing toegevoegde fructose snel verdween.

Door OSAKA³⁾ werd aangetoond, dat de mutarotatie bij de fructose, volgens dezelfde wet verloopt als bij glucose, arabinose, etc.

De snelheidsconstante van dat proces door hem gevonden voor de fructose bedroeg:

$$K + K' = 0,096 \text{ bij } 20^{\circ} \text{ C.}$$

COUVERT⁴⁾ bepaalde deze constante en vond:

$$K + K' = 0,142 \text{ bij } 25^{\circ} \text{ C.}$$

voor $\frac{1}{2}$ mol. fructose oplossing.

De verandering gemeten van het geleidend vermogen van een oplossing van $\frac{1}{2}$ mol. fructose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur, bleek hem niet mogelijk, daar hij slechts gedurende 2 minuten eene

verandering van het gel. vermogen kon meten en wel van $799,2 - 803,7 \times 10^{-6}$, waarna het proces geëindigd was.

Wel was het mogelijk de snelheid van de verandering te meten bij een oplossing van $\frac{1}{10}$ mol. fructose + $\frac{1}{10}$ mol. boorzuur. Hierbij vond COUVERT: $K + K' = 0,1683$ bij 25° C. voor de snelheid van de weerstandsverandering en: $K + K' = 0,15628$ bij 25° C., voor de snelheid van de draaiingsverandering, terwijl voor de waarde dezer laatste grootheid (van den suiker opgelost in water), door COUVERT werd gevonden: $K + K' = 0,16112$.

Deze constanten van COUVERT kan men practisch als gelijk beschouwen. Uit deze constanten zou volgen dat de toevoeging van $\frac{1}{10}$ mol. boorzuur aan $\frac{1}{10}$ mol. fructose-oplossing zoomin de snelheid van de draaiings- als van de weerstandsverandering beïnvloedt.

Daarentegen zou de toevoeging van $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur aan $\frac{1}{2}$ mol. fructose-oplossing deze grootheden dermate beïnvloeden, de snelheid zou zóó zijn toegenomen, dat zij niet meer te meten zouden zijn. Neemt men in aanmerking dat de toevoeging van $\frac{1}{10}$ mol. boorzuur aan $\frac{1}{10}$ mol. fructose het geleidingsvermogen van $\pm 5 \times 10^{-6}$ verhoogt tot $\pm 85 \times 10^{-6}$, dan wordt de gegeven voorstelling al zeer weinig waarschijnlijk. De constanten van OSAKA 0,096 bij 20° werden berekend als het gemiddelde uit 2 proeven; ééne serie van 8 waarden, die varieeren tusschen 0,068 en 0,124 en één serie van 5 waarden van 0,091 — 0,103 loopend.

Wel geeft COUVERT de constanten voor de fructose in 5 decimalen op, doch de schijn van nauwkeurigheid daardoor gewekt verdwijnt bij de beschouwing van het feit, dat de tijden worden aangegeven in geheele minuten.

Toen COUVERT zijne waarden publiceerde waren er reeds verschillende metingen door mij verricht en bleken deze niet in overeenstemming met die van OSAKA en COUVERT. Het kwam mij daarom wenschelijk voor het gedrag van fructose na te gaan, tegenover verschillende concentraties van boorzuur

De tabellen 35 t/m 57 geven daarvan een overzicht.

Uit de tabellen (tabellen 35 t/m 57) blijkt, dat boorzuur een versnellende werking uitoefent zoowel op het verloop van de mutarotatie als op de verandering van den weerstand. Deze versnelling is evenredig met de concentratie van het

boorzuur. Voor concentraties groter dan $\frac{1}{10}$ mol. boorzuur blijken de constanten der beide processen practisch gelijk aan elkaar te zijn.

De verandering van den weerstand van $\frac{1}{10}$ mol. zuivere fructose oplossing (tabel 44), verloopt als verwacht moet worden van een β -suiker; de weerstand neemt af. De verandering is echter te klein om voor het verloop daarvan een constante te berekenen. 't Eindpunt der reactie is moeilijk vast te stellen omdat de weerstand geleidelijk blijft afnemen, waarschijnlijk een gevolg van ontleding. Merkwaardig is het feit dat de snelheidsconstante voor de mutarotatie van $\frac{1}{10}$ mol. zuivere fructoseoplossing steeds hoger gevonden wordt dan van fructoseoplossingen in concentraties van 1/1 en 2/1 molair.

Door toevoegen van een druppel $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur-oplossing wordt die snelheid weer verminderd. Men zou dit verschijnsel daaraan kunnen toeschrijven, dat de OH-ionen concentratie van $\frac{1}{10}$ mol. fructoseoplossing groter is dan van een 1/1 of $\frac{1}{2}$ mol. oplossing. Door toevoegen van een spoor boorzuur neemt de OH-ionenconcentratie in de oplossing af en daarmee de snelheidsconstante. Bij toename van de concentratie van de fructoseoplossing neemt het geleidingsvermogen boven een zekere grens af, hetgeen blijkt uit tabel 57 en de grafische voorstelling B. Met betrekking tot de waarden in tabel 57 II moet worden opgemerkt, dat het slechts globale waarden zijn, omdat een „druppel boorzuur” uit een druppelfleschje genomen geen constante waarde heeft. Het ging hier echter niet om absolute waarden, doch om een indruk te verkrijgen van den invloed, die sporen boorzuur op fructoseoplossingen van diverse concentraties uitoefenen. De tabel spreekt voldoende duidelijk. De invloed van een druppel boorzuoroplossing op het geleidend vermogen der oplossing is zeer groot te noemen, indien men bedenkt dat de opgegeven verandering veroorzaakt wordt door toevoegen van $\pm 1,5$ mgr. boorzuur aan 50 cc vloeistof. Van deze gevoeligheid van het geleidingsvermogen van boorzuur en fructose in mengsels, zou mogelijk partij kunnen worden getrokken voor de herkenning (eventueel doseering) van een der beide componenten.

Ofschoon het geleidingsvermogen van de zuivere β -fructose in oplossing toeneemt, komt dit verschijnsel beter tot uiting indien een spoor boorzuur wordt toegevoegd. Uit het feit, dat

A.

POLARISATIE VAN FRUCTOS

TABEL 35.

I.

TABEL 36.

II.

Concentratie: $\frac{1}{4}$ mol. in 20 c.m. buis.				$\frac{1}{2}$ mol. in 20 c.m. buis.			
Tijd in Sec. t .	Afgelezen draaiing $-\alpha^{\circ}$.	Specif. draaiing $-\alpha]_D^{25^{\circ}}$.	$(k + k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec. t .	Afgelezen draaiing $-\alpha^{\circ}$.	Specif. draaiing $-\alpha]_D^{25^{\circ}}$.	$(k + k_1) \cdot 10^4$.
0	10,27	114,1	—	0	19,53	108,5	—
52	9,89	109,9	14,6	60	19,05	105,8	11,7
96	9,70	107,8	12,4	111	18,64	103,5	12,8
130	9,52	105,8	12,7	158	18,33	101,8	12,9
162	9,40	104,4	12,9	195	18,11	100,6	13,0
203	9,19	102,1	13,0	252	17,83	99,0	13,0
238	9,06	100,7	12,8	292	17,66	98,1	13,0
290	8,90	98,9	12,9	354	17,43	96,8	13,0
338	8,78	97,6	12,7	408	17,28	96,0	12,8
409	8,62	95,8	12,7	477	17,07	94,8	13,2
450	8,54	94,9	12,6	544	16,94	94,1	13,1
495	8,44	93,8	12,9	601	16,81	93,4	13,0
562	8,36	92,9	12,7	749	16,67	92,6	12,8
∞	7,90	87,8	—	∞	16,32	90,7	—

Gem. $k + k_1 = 0,00129$ Gem. $k + k_1 = 0,00129$
 Voor t in min. $k + k_1 = 0,077$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,077$

A.

OPLOSSINGEN IN BOORZUUR.

TABEL 37.

III.

1/1 mol. in 20 c.m. buis.			
Tijd in Sec. <i>t</i> .	Afgelezen draaiing — α° .	Specif. draaiing — $[\alpha]_D^{25^\circ}$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	37,08	103,0	—
42	36,70	101,9	10,8
81	36,30	100,8	11,7
132	35,86	99,6	12,8
176	35,56	98,8	12,6
232	35,21	97,8	12,7
298	34,89	96,9	12,5
361	34,61	96,1	12,6
422	34,38	95,5	12,8
485	34,19	94,9	12,8
568	34,02	94,5	12,5
624	33,87	94,1	12,9
802	33,62	93,4	13,1
∞	33,28	92,4	—

Gem. $k + k_1 = 0,00124$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,074$

TABEL 38.

IV.

2/1 mol. in 5 c.m. buis.			
Tijd in Sec. <i>t</i> .	Afgelezen draaiing — α° .	Specif. draaiing — $[\alpha]_D^{25^\circ}$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	17,91	99,5	—
31	17,82	99,0	13,5
67	17,73	98,5	12,7
127	17,62	97,9	12,3
157	17,54	97,4	12,6
204	17,45	96,9	12,9
264	17,36	96,4	12,9
337	17,29	96,1	12,2
391	17,23	95,7	12,4
433	17,18	95,4	12,9
498	17,12	95,1	13,3
592	17,08	94,9	12,7
753	17,02	94,6	12,3
∞	16,90	93,9	—

Gem. $k + k_1 = 0,00127$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,076$

B.

FRU

Verandering van het geleidingsvermogen onder toevoeging van

TABEL 39.

TABEL 40.

I.

II.

Concentratie: $\frac{1}{4}$ mol. $R = 10000 \Omega$ cap. vat = 0.2221.				$\frac{1}{2}$ mol. $R = 4000 \Omega$ cap. vat = 0.145.			
Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\%_{25^{\circ}} \cdot 10^6$	$(k+k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\%_{25^{\circ}} \cdot 10^6$	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	615,6	13,87	—	0	513,2	34,4	—
41	607,2	14,37	13,8	36	509,8	34,8	15,6
81	598,3	14,91	15,8	69	507,0	35,2	15,7
118	593,1	15,24	15,0	121	503,7	35,7	15,2
153	588,0	15,57	15,2	170	500,7	36,1	15,4
190	585,2	15,74	14,0	228	497,9	36,5	15,0
245	580,2	16,07	13,7	312	495,3	36,9	14,8
300	576,1	16,34	13,5	390	493,0	37,3	14,7
375	570,7	16,71	13,8	487	491,2	37,5	14,8
470	565,7	17,05	13,9	725	488,7	37,9	14,1
585	561,6	17,34	14,0	∞	486,4	38,3	—
705	558,3	17,58	14,6	—	—	—	—
∞	553,0	17,95	—	—	—	—	—
Gem. $k + k_1 = 0,00143$				Gem. $k + k_1 = 0,0015$			
Voor t in min. $k + k_1 = 0,086$				Voor t in min. $k + k_1 = 0,090$			

B.

OSE.

druppel $\frac{1}{2}$ mol. boorzuoroplossing tot 50 cc. suikeroplossing.

TABEL 41.

III.

TABEL 42.

IV.

1/1 mol. $R = 3000 \Omega$ cap. vat = 0.145.				2/1 mol. $R = 3000 \Omega$ cap. vat = 0.145.			
Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\approx_{250} \cdot 10^6$	$(k+k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\approx_{250} \cdot 10^6$	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	515.5	45,4	—	0	519,4	44,7	—
41	511,2	46,2	14,8	43	514,9	45,5	15,9
83	507,6	46,9	14,3	89	511,1	46,2	15,4
116	504,7	47,4	14,9	136	507,9	46,8	15,1
167	501,1	48,1	15,1	177	505,2	47,3	15,5
202	499,2	48,5	15,0	239	502,6	47,8	14,8
244	496,8	48,9	15,4	278	500,8	48,2	15,1
301	494,7	49,3	15,0	366	498,4	48,6	14,4
379	491,9	49,9	15,3	470	495,7	49,1	14,7
510	489,2	50,4	14,9	552	494,1	49,5	15,1
596	487,9	50,7	14,8	775	492,2	49,9	14,2
874	485,6	51,3	14,5	∞	490,0	50,3	—
∞	484,0	51,5	—	—	—	—	—

Gem. $k + k_1 = 0,00149$ Gem. $k + k_1 = 0,0015$
 Voor t in min. $k + k_1 = 0,089$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,090$

C.

1/10 mol. fructoseoplossing.

TABEL 43.

I.

TABEL 44.

II.

Draaiingsverandering in 20 c.m. buis.				Weerstandsverandering. $R = 10000 \Omega$ cap. vat = 0,2221.			
Tijd in Sec.	Afgelezen draaiing $-a^\circ$.	Specif. draaiing $-[a]_D^{25^\circ}$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\alpha_{25^\circ} \cdot 10^6$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	3,99	110,8	—	0	825,8	4,74	—
42	3,89	108,0	13,3	50	822,1	4,62	26,2
86	3,78	105,0	14,7	120	819,4	4,54	22,7
133	3,68	102,2	15,3	185	817,6	4,49	23,1
173	3,61	100,3	15,4	255	815,8	4,43	21,6
211	3,55	98,6	15,6	340	814,1	4,38	18,2
258	3,49	97,2	15,5	540	812,9	4,34	17,3
301	3,44	95,6	15,7	970	811,6	4,31	16,1
356	3,40	94,4	15,1	∞	811,2	4,30	—
478	3,32	92,2	15,0				
652	3,27	90,8	13,5				
∞	3,16	87,8	—				

Gem. $k + k_1 = 0,00149$
 Voor t in min. $k + k_1 = 0,089$

C.

1/10 mol. fructose + 1 druppel $\frac{1}{2}$ mol. boorzuoroplossing tot 50 cc. vloeistof.

TABEL 45.

III.

TABEL 46.

IV.

Draaiingsverandering in 20 c.m. buis.				Weerstandsverandering. $R = 10000 \Omega$ cap. vat = 0.222			
Tijd in Sec.	Afgelezen draaiing $-\alpha^{\circ}$.	Specif. draaiing $-[\alpha]_D^{25^{\circ}}$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\approx_{25^{\circ}} \cdot 10^6$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	4,08	113,3	—	0	754,5	7,23	—
70	3,90	108,3	13,1	69	745,0	7,60	13,1
125	3,79	105,3	13,3	101	741,6	7,74	12,8
151	3,74	103,9	13,4	160	737,0	7,90	11,8
194	3,67	101,9	13,1	255	730,0	8,22	11,8
228	3,64	101,1	12,6	350	722,8	8,52	13,0
282	3,58	99,4	12,3	485	718,0	8,72	12,5
344	3,51	97,5	12,4	615	714,4	8,88	12,5
448	3,40	94,4	13,3	790	711,6	9,00	12,2
495	3,38	93,9	12,9	1050	709,4	9,10	11,6
618	3,31	91,9	13,1	1360	707,7	9,17	12,1
776	3,27	90,8	12,4	∞	706,7	9,21	—
∞	3,17	88,1	—				

Gem. $k + k_1 = 0,00129$

Voor t in min. $k + k_1 = 0,077$

Gem. $k + k_1 = 0,00123$

Voor t in min. $k + k_1 = 0,074$

D.

1/10 mol. fructose + 1/20 mol. boorzuur.

TABEL 47.

I.

TABEL 48.

II.

Draaiingsverandering.				Weerstandsverandering. $R = 4000 \Omega$ cap. vat = 0.2221.			
Tijd in Sec.	Afgelezen draaiing $-\alpha^\circ$.	Specif. draaiing $-[\alpha]_D^{25^\circ}$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\kappa_{25^\circ} \cdot 10^6$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	3,91	108,6	—	0	511,0	53,1	—
41	3,76	104,4	24,0	20	504,6	54,5	20,5
85	3,63	100,8	24,2	40	496,8	56,2	23,6
127	3,56	98,9	21,9	70	489,4	57,9	22,7
177	3,47	96,4	22,1	105	481,0	58,5	23,4
216	3,42	95,0	21,8	142	474,6	61,5	23,2
258	3,37	93,6	22,0	193	467,2	63,3	23,6
298	3,33	92,5	22,3	235	462,8	64,4	23,7
330	3,31	91,9	21,9	265	460,2	65,1	23,8
415	3,26	90,5	22,0	330	455,7	66,3	24,2
∞	3,17	88,0	—	404	452,9	67,1	23,7
				485	450,2	67,2	24,7
				625	448,2	68,4	24,7
				∞	446,6	68,8	—

Gem. $k + k_1 = 0,00225$ Gem. $k + k_1 = 0,00235$
 Voor t in min. $k + k_1 = 0,135$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,14$

D.

1/10 mol. fructose + 1/10 mol. boorzuur.

TABEL 49.

III.

TABEL 50.

IV.

Draaiingsverandering.				Weerstandsverandering. $R = 3300 \Omega$ cap. vat = 0.2221.			
Tijd in Sec.	Afgelezen draaiing — α° .	Specif. draaiing — $[\alpha]_D^{25^\circ}$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\approx_{25^\circ} 10^6$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	3,84	106,7	—	0	486,0	71,2	—
30	3,70	102,8	28,3	30	472,0	75,3	26,0
77	3,57	99,2	29,1	55	461,2	78,6	28,0
107	3,52	97,8	26,4	71	455,5	80,5	28,3
141	3,44	95,6	28,0	101	447,0	83,3	28,3
177	3,39	94,2	27,3	137	438,9	86,1	28,5
219	3,35	93,1	26,1	172	432,6	88,3	29,0
265	3,30	91,7	26,8	209	427,8	90,0	29,0
327	3,26	90,6	26,6	242	424,4	91,3	29,2
385	3,23	89,7	27,2	285	421,0	92,6	29,4
∞	3,17	88,0	—	327	418,9	93,5	28,9
				412	415,8	94,5	28,7
				547	413,5	95,5	27,9
				∞	411,6	96,2	—

Gem. $k + k_1 = 0,00273$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,164$ Gem. $k + k_1 = 0,00285$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,171$

E.

1/10 mol. fructose + 2/10 mol. boorzuur.

TABEL 51.

I.

TABEL 52.

II.

Draaiingsverandering.				Weerstandsverandering. R = 1700 Ω cap. vat = 0.2221.			
Tijd in Sec.	Afgelezen draaiing $-\alpha^{\circ}$.	Specif. draaiing $-\alpha]_D^{25^{\circ}}$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\approx_{25^{\circ}} 10^6$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	3,59	99,7	—	0	517,1	122,0	—
29	3,49	96,9	40,7	30	510,1	125,5	41,3
56	3,41	94,7	43,4	60	505,1	127,7	39,6
91	3,34	92,8	43,2	90	501,7	129,8	39,1
129	3,29	91,4	42,2	115	498,9	131,3	40,7
162	3,25	90,3	44,4	175	495,3	133,2	39,4
196	3,23	89,7	43,1	240	493,0	134,4	39,0
234	3,21	89,2	43,6	360	490,8	135,6	41,8
∞	3,17	88,1	—	435	490,5	135,7	39,3
				∞	490,0	136,0	—

Gem. $k + k_1 = 0,00429$
Voor t in min. $k + k_1 = 0,257$

Gem. $k + k_1 = 0,0040$
Voor t in min. $k + k_1 = 0,24$

E.

1/10 mol. fructose + 3/10 mol. boorzuur.

TABEL 53.

III.

TABEL 54.

IV.

Draaiingsverandering.				Weerstandsverandering. R = 1500 Ω cap. vat = 0.2221.			
Tijd in Sec.	Afgelezen draaiing — α° .	Specif. draaiing — $[\alpha]_D^{25^\circ}$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.	Tijd in Sec.	Aflezings opmeetrol a.	Specif. gel. verm. $\approx_{25^\circ} \cdot 10^6$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	3,44	95,6	—	0	505,7	145,7	—
31	3,36	93,3	48,9	35	498,3	149,1	50,0
62	3,30	91,7	51,2	82	492,2	152,8	50,2
95	3,26	90,6	50,2	112	490,1	154,1	48,0
160	3,21	89,2	51,8	160	487,7	155,6	47,0
∞	3,17	88,1	—	205	485,8	156,7	52,0
				272	485,0	157,3	48,5
				∞	484,0	157,9	—

Gem. $k + k_1 = 0,00504$
Voor t in min. $k + k_1 = 0,30$

Gem. $k + k_1 = 0,0049$
Voor t in min. $k + k_1 = 0,29$

F.

1/10 mol. fructose + 4/10 mol. boorzuur.

TABEL 55.

I,

Weerstandverandering
 $R = 1300 \Omega$ cap. vat = 0.2221.

Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\approx_{250} \cdot 10^6$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	488,4	179,0	—
32	484,3	182,0	60,7
64	481,8	183,8	59,4
94	480,0	185,1	63,2
125	479,1	185,8	61,0
166	478,2	186,4	62,8
∞	477,2	187,2	—

Gem. $k + k_1 = 0,00644$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,37$

1/10 mol. fructose + 5/10 mol. boorzuur.

TABEL 56.

II.

Weerstandverandering
 $R = 1300 \Omega$ cap. vat = 0.2221.

Tijd in Sec.	Aflezings op meetrol a.	Specif. gel. verm. $\approx_{250} \cdot 10^6$.	$(k+k_1) \cdot 10^4$.
0	466,4	195,5	—
40	458,6	201,3	69,5
60	456,1	203,8	71,6
90	453,7	205,7	72,6
142	451,6	207,5	73,9
∞	450,2	208,7	—

Gem. $k + k_1 = 0,00719$ Voor t in min. $k + k_1 = 0,43$

G.

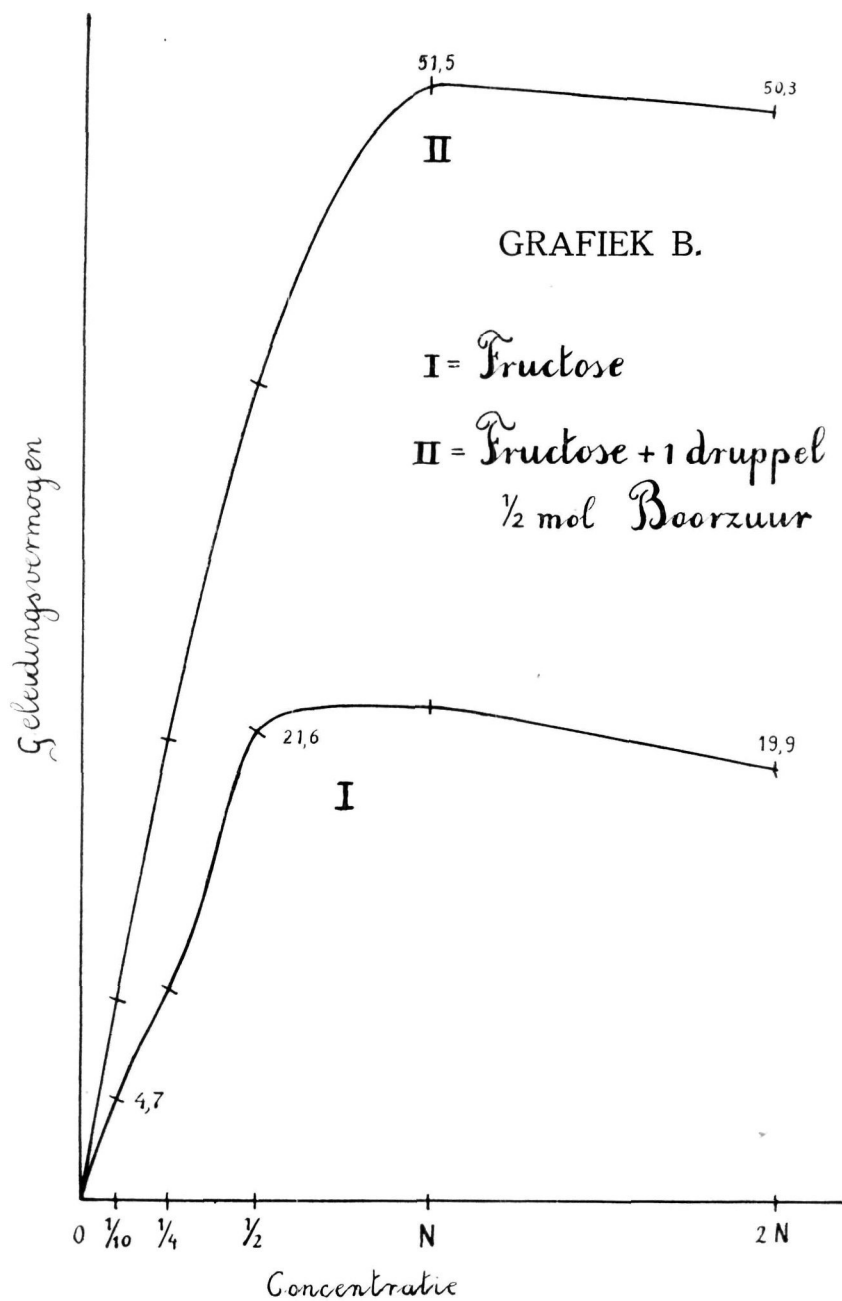
Geleidingsvermogen van oplossingen van

TABEL 57.

I.

II.

Concentratie.	Fructose $\approx_{250} \cdot 10^6$.	Fructose + 1 druppel 1/2 mol. boorzuur tot 50 cc. oplossing $\approx_{250} \cdot 10^6$.
2/1 mol.	19,9	50,3
1/1 mol.	22,7	51,5
1/2 mol.	21,6	37,7
1/4 mol.	9,7	21,2
1/10 mol.	4,7	9,2



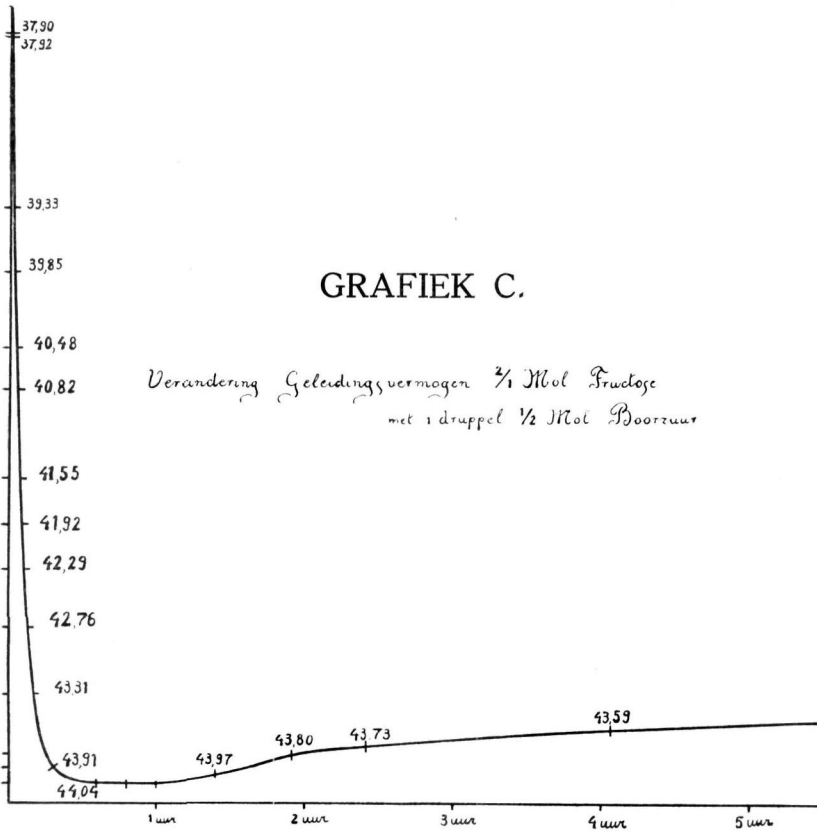
we bij hogere boorzuurconcentraties practisch dezelfde constante vinden voor het verloop van de mutarotatie en het geleidend vermogen, zouden we mogen besluiten dat we daar dus dezelfde reactie of reacties meten. De zuivere fructose met één druppel boorzuur (tabellen 45 en 46) echter geeft niet dezelfde constante voor beide processen, hetgeen toch het geval zou moeten zijn, indien we enkel en alleen het gevolg van de standwisseling van één H-en één OH-groep zouden meten.

Inderdaad blijkt dan ook het geval niet zoo eenvoudig te zijn, als het regelmatig verloop van de constanten zou kunnen doen verwachten. Gaan we de weerstandsverandering na van b.v. 2/1 mol. fructoseoplossing, waaraan een druppel $\frac{1}{2}$ mol. boorzurooplossing wordt toegevoegd, dan blijkt duidelijk (zie tabel 60) dat de afname van den weerstand na \pm 50 min. ten einde is geloopt en laat zich uit het verloop van dien weerstand eene constante berekenen voor de b.g. reactie. 't Evenwicht in de oplossing is echter nog niet bereikt, want na een uur treedt een langzame toename op van den weerstand, zooals uit de waarnemingen in tabel 60 blijkt en uit de daarnaar gemaakte grafiek C.

Uit het verloop van den weerstand van een fructoseoplossing

TABEL 60.

Sec.	Aflezings op meetrol. <i>a</i>	$\alpha_{25}^{\circ} \cdot 10^6$.
0	529,2	37,92
75	520,1	39,33
110	516,8	39,85
150	512,9	40,48
190	510,8	40,82
260	506,5	41,55
305	504,2	41,92
375	502,0	42,29
465	499,2	42,76
615	496,0	43,31
18' 20"	492,6	43,91
35' 30"	491,9	44,03
48'	491,8	44,04
60'	491,8	44,04
84'	492,2	43,97
115'	493,2	43,80
145'	493,6	43,73
244'	494,4	43,59
volgende morgen 9 u. 15 m.	501,0	42,45

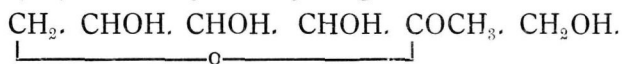


zou men dus kunnen afleiden, dat zich meerdere processen naast elkaar afspelen.

Onze tegenwoordige opvattingen over de structuur der fructose sluiten deze vooronderstellingen geenszins uit. FISCHER⁵⁾ was de eerste die, naast de bekende vormen der α - en β -methylglucosiden, een nieuwe vorm beschreef, een z.g.n. γ -methylglucosid, dat echter niet kristallijn te verkrijgen was.

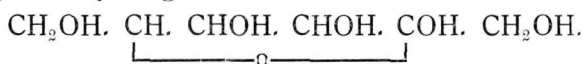
IRVINE, FYFE en HOGG⁶⁾, maakten kort daarop het bestaan waarschijnlijk van een γ -glucose en IRVINE en ROBERTSON⁷⁾ dat van een γ -fructose en beschreven een reactieve vorm van γ -methylfructoside, die FISCHER⁵⁾ reeds had aangeduid.

Daar de tetramethylfructose uit rietsuiker verkregen⁸⁾ niet identisch bleek met die, verkregen door metyleering van het gewone butyleenoxyd-fructoside, heeft men in de rietsuiker ook te doen met een γ -fructoserest, waaraan men aanvankelijk een <2.3> of <2.4> oxydring toekeende, doch waarin men waarschijnlijk een amylenoxydring zal hebben aan te nemen:⁹⁾



Deze γ -vormen, bij de methylglucosiden aanvankelijk ontdekt, zullen we ook moeten aannemen bij de meeste monosachariden als weinig stabiele, doch zeer reactieve, vormen van de suikers.

't Verschil tusschen de γ -fructose en den gewonen gekristalliseerden vorm bestaat waarschijnlijk daarin, dat deze laatste een butyleenoxydring bezit:



Wanneer men bedenkt, dat deze γ -vorm eigenlijk den evenwichtstoestand weergeeft van de α' - en β' -vormen dezer z.g.n. γ -glucose, welke vormen weer kunnen overgaan in de resp. α - en β -vormen van de ons in gekristalliseerden toestand bekende glucose, dan behoeft het geenszins te verwonderen, dat de verandering van het geleidingsvermogen niet geheel parallel loopt aan de draaiingsverandering. Het is toch zeer goed denkbaar, dat deze overgang, die bij verschillende suikers in verschillende mate kan plaats hebben, niet op dezelfde wijze het geleidend vermogen als de specifieke draaiing behoeft te beïnvloeden. Bij de galactose zullen we dien verschillenden invloed beter kunnen waarnemen.

HOOFDSTUK VI.

GLUCOSE.

De voor de genomen proeven benodigde glucose werd aanvankelijk bereid uit ruwe glucose, z.g. „massé” uit den handel, volgens het voorschrift van TOLLENS ¹⁾, door omkristalliseeren uit alcohol.

Hierbij krijgt men moeilijk filtreerbare stroopen en suikers, die herhaaldelijk moeten worden omgekristalliseerd alvorens het geleidingsvermogen niet meer verandert. De suiker is dikwijls polarimetrisch reeds zuiver, terwijl de weerstand nog geen constante waarde heeft. Op deze wijze verkrijgt men zeer geringe rendementen.

Alleszins beter is de methode met ijsazijn, aangegeven voor de bereiding van α -glucose door „HUDSON en DALE” ²⁾. Het gebruik van ijsazijn heeft echter het bezwaar, dat het verwijderen van sporen azijnzuur bewerkelijk is.

Verreweg de meest eenvoudige en snelst tot het doel voerende methode voor de bereiding van zeer zuivere glucose (zelfs uit glucose stroopen) met hooge rendementen is de afscheiding van glucose uit zijne oplossing in pyridine, zooals aanvankelijk werd aangegeven voor de bereiding van de β -glucose door R. BEHREND. ³⁾

BEHREND lost 4 gr. glucose in 15 gr. kokende pyridine op en laat afkoelen. De kristallen, die aanvankelijk doorzichtig zijn (na affiltreeren), „verweeren” spoedig op het filter en laten voortdurend pyridine los. Hieruit besluit BEHREND, dat de β -glucose zich als een losse pyridineverbinding afzet. Dat zulks waarschijnlijk is, kan ook worden opgemaakt uit de wijze waarop β -melksuiker zich uit pyridine afzet, in tegenstelling met de glucose. De eerste is na uitwasschen met alcohol op het filter spoedig vrij van pyridine, de glucose echter niet (zie melksuiker). De groote zuiverheid der uit pyridine-oplossing gewonnen glucose, zou zich gevoeglijk laten verklaren, indien de glucose gebonden aan pyridine zou uitvallen.

Ten einde nog meer waarschijnlijk te maken, dat werkelijk β -glucose een verbinding met pyridine aangaat, werden in een grooten exsiccator 2 horlogeglazen gebracht, een met droge β -glucose en een met droge α -glucose. Daarnaast bevond zich in den exsiccator een schaal met stukken kali en een schaalje met versch over kali gedistilleerde pyridine.

Nadat de exsiccator luchtledig was gezogen, werd hij in een kelderruimte gezet, waar zoo weinig mogelijk temperatuurschommeling optrad, om condensatie op den suiker zooveel mogelijk tegen te gaan.

Opname van pyridine door Glucose:

TABEL 61.

h glas + β suiker	: 17,097 gr.	h glas + α suiker	: 19,203 gr.
h glas	15,038 gr.	h glas	18,124 gr.
	β suiker : 2,059 gr.		α suiker : 1,079 gr.
4/2 12u	n/m 17,097		19,203
1u45	n/m 17,140		19,206
3u20	n/m 17,160		19,207
5u	n/m 17,175		19,207
5/2 11u30	v/m 17,600		19,206
6/2 10u	v/m 17,773		19,221
7/2 11u	v/m 17,875		19,228
5u	n/m 17,898		—
8/2 10u	v/m 17,952		19,241
9/2 10u	v/m 17,991		19,251
10/2 9u30	v/m 18,028		19,286
11/2 11u	v/m 18,013		19,291
12/2 11u	v/m 18,017		19,323

De opening van den exsiccator geschiedde niet, dan nadat hij gevuld was met zorgvuldig gedroogde lucht. Na elke opening werd hij weer zorgvuldig leeggepompt, terwijl de kali zoo nu en dan vernieuwd werd.

Daar ik niet over een inrichting beschikte om den exsiccator op constante temperatuur te houden bleef het moeilijk condensatie van pyridinedamp op den suiker te ontgaan. Tracht men de proef te doen in de gewone lab. ruimte met hare wisselende dag- en nachttemperatuur, dan ziet men, (vooral wanneer men voor de proef weegfleschjes gebruikt) den suiker

spoedig nat worden. De weegfleschjes hebben dan soms een laagje pyridine op den bodem.

Het verschil in gedrag tusschen α - en β -suiker is duidelijk af te lezen uit de grafische voorstelling die correspondeert met de gegeven tabel (zie grafiek D). Nemen we aan, dat 1 mol. glucose zich met 1 mol. pyridine zou verbinden, dan zouden 2,054 gr. β -glucose 905 mgr. pyridine moeten opnemen, terwijl het horlogeglas bij de beschreven proef 916 mgr. in gewicht is toegenomen. Zetten we de proef lang genoeg voort, dan zien we het gewicht van de α -glucose ook toenemen (zie de grafische voorstelling D), omdat niet te verhinderen is, dat pyridine op den suiker neerslaat. Deze pyridine lost dan een deel glucose op, die in oplossing in β -suiker wordt omgezet, welk proces zich natuurlijk voortdurend zal voortzetten, terwijl door de vorming van den β -suiker, steeds weer meer pyridine zal kunnen worden gebonden.

Deze proef, die meerdere malen werd herhaald met gelijk resultaat, vormt een steun voor de opvatting, dat β -glucose en pyridine eene(al is het losse)verbinding aangaan.

Het proces der mutarotatie in pyridine-oplossing was voor de α -glucose onderzocht door BEHREND ⁴⁾, die 1 gr. watervrije glucose bij 0° oplostte in ± 30 gram over kali gedestilleerde en op kali bewaarde pyridine. De gevonden snelheidsconstante was die voor een monomoleculaire reactie, groot $\pm 5,3 \times 10^{-4}$.

Door mij werden α - zoowel als β -glucose in pyridine opgelost en op mutarotatie onderzocht, met pyridine die herhaaldelijk over KOH was gedestilleerd en direct voor de proef opnieuw aan destillatie onderworpen was geworden.

Onder de voorwaarden door BEHREND beschreven lukte het slechts ± 800 mgr. van de α -glucose in 30 gr. pyridine op te lossen en ± 400 mgr. van de β -glucose.

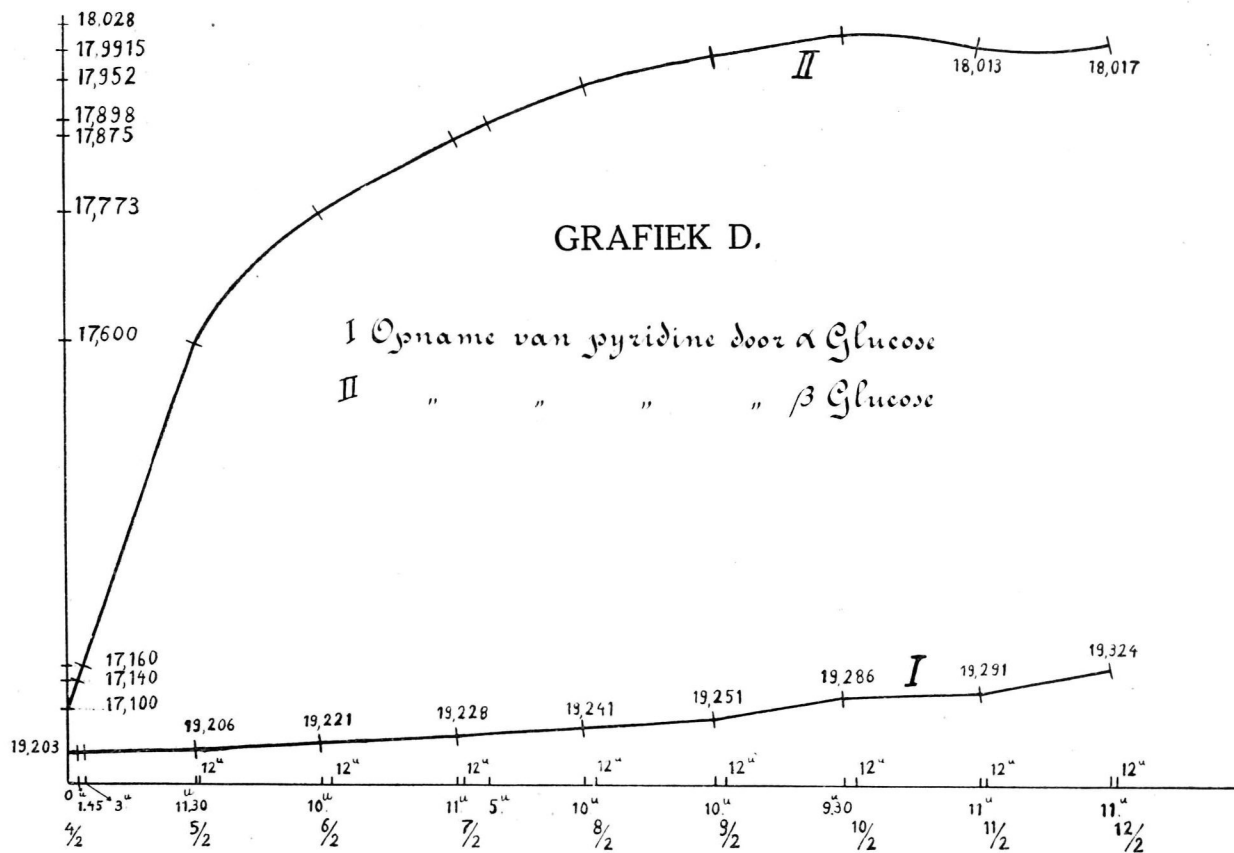
Bij de eerste oplossing daalde het specifiek draaiend vermogen van $[\alpha]_D = \pm 150^\circ - \pm 73,5^\circ$, terwijl dezelfde grootheid bij de β -glucose veranderde van

$$[\alpha]_D = \pm 30^\circ - \pm 74^\circ.$$

Het geleidend vermogen van deze pyridine bedroeg bij 25°

$$\kappa_{25}^\circ = 0,3 \bar{\times} 10^{-6}.$$

Aangezien de oplosbaarheid van de α -glucose bij mijne proeven belangrijk geringer bleek, dan door BEHREND werd aangegeven, terwijl gedurende de eerste 10 minuten na het



oplossen van de α -glucose in pyridine, geen draaiingsverandering met zekerheid viel te constateeren, werden ook door mij eenige waarnemingen verricht, aan een oplossing van α -glucose in pyridine in een aan beide zijden gesloten polarisatiebuis van 20 cM. lengte.

De volgende cijfers werden gevonden:

TABEL 62.

tijd.	afgelezen draaiing.	$k + k_1$
0	8,50	—
105	8,30	0,00018
160	8,17	0,00021
425	7,71	0,00020
610	7,52	0,00018
780	7,29	0,00018
1440	6,38	0,00020
1620	6,05	0,00022
2720	5,16	0,00023
na 6 dagen ∞	4,14	—

De snelheid is bijna $\frac{1}{3}$ van die door BEHREND aangegeven.

Ook β -glucose werd in pyridine opgelost en op mutarotatie onderzocht. De geringe oplosbaarheid der β -glucose en de geringe snelheid waarmee het proces verloopt maakten het bepalen van een eenigermate betrouwbare waarde voor het verloop zeer moeilijk. Ook het buitensluiten van sporen vocht blijkt bezwaarlijk, zoodat van de verdere bepaling werd afgezien.

Het is uiterst moeilijk natuurlijk bij deze proeven de werking van sporen vocht buiten te sluiten. De grootere snelheid en meerdere oplosbaarheid door BEHREND gevonden, zijn waarschijnlijk toe te schrijven aan sporen vocht of mogelijk aan sporen loog.

De glucose, die voor de proefnemingen werd gebezigd, werd aanvankelijk uit alcohol omgekristalliseerd, later uit pyridine, zoals boven reeds werd aangegeven.

Het geleidingsvermogen van β -glucose uit pyridine verkregen bedroeg voor $\frac{1}{2}$ mol. oplossing

$$\kappa_{25^\circ} : 5,30 \times 10^{-6}$$

welke waarde gedurende 2 uren constant bleef.

Hieruit volgt dus, dat de α -verbinding hetzelfde geleidend vermogen moet bezitten, hetgeen inderdaad het geval bleek te zijn. De β -suiker, opgelost in water in een kwartsschaal

TABEL 63.

TABEL 64.

POLARISATIE VAN GLUCOSEOPLOSSINGEN						
zonder Boorzuur				met Boorzuur		
Conc. : $\frac{1}{2}$ mol. α Glucose.				$\frac{1}{2}$ mol. α Glucose +		
Tijd in min. en second. t .	Afge- lezen draaiing α° .	Specif. draaiing $[\alpha]_D^{25^\circ}$	$(k + k_1) 10^4$ $\frac{1}{t} \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \cdot 10^4$	Tijd in min. en second. t .	Afge- lezen draaiing α° .	Specif. draaiing $[\alpha]_D^{25^\circ}$
0	17,34	96,3	—	0	18,15	100,8
2' 24"	16,93	94,1	98	3' 25"	17,44	96,8
5' 50"	16,34	90,8	103	7' 40"	16,70	92,8
9' 15"	15,77	87,6	106	11' 15"	16,06	89,2
13' 50"	15,15	84,2	104	15' 25"	15,40	85,5
17' 35"	14,66	81,4	104	19' 50"	14,78	82,1
21' 30"	14,15	78,6	107	25' 25"	14,21	78,9
26' 40"	13,68	76,0	104	28' 45"	13,72	76,2
31' 30"	18,19	73,3	105	34' 0"	13,28	73,8
36' 40"	12,81	71,2	104	37' 10"	12,90	71,7
42' 40"	12,39	68,8	103	44' 30"	12,37	68,8
47' 00"	12,04	69,9	106	52' 35"	11,94	66,3
53' 20"	11,71	65,1	105	56' 15"	11,64	64,5
60' 10"	11,38	63,2	105	62' 10"	11,34	62,9
67' 50"	11,12	61,8	103	71' 25"	10,95	60,8
79' 00"	10,72	59,5	105	87' 30"	10,53	58,5
89' 00"	10,45	58,0	107	98' 10"	10,26	57,0
∞	9,58	53,2		∞	9,59	53,3
			Gem. 104			
			Gem. $k + k_1 = 0,0104$			

TABEL 65.

zuur.	GELEIDINGSVERMOGEN VAN GLUCOSE OPLOSSINGEN MET BOORZUUR.			
	$\frac{1}{2}$ mol. α Glucose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.			
$(k + k_1) 10^4$ $\frac{1}{t} \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \cdot 10^4$	Tijd in min. en second. t .	Aflezings- op- meetrol a.	Specif. gelei- dings- vermogen $\times_{25^\circ} 10^6$	$(k + k_1) 10^4$ $\frac{1}{t} \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} ; \frac{\alpha_0}{\alpha_t} \right) \cdot 10^4$
	0	497,7	92,78	
111	2' 50"	499,8	91,98	107
105	3' 25"	501,4	91,42	104
108	7' 10"	502,8	90,88	106
109	9' 10"	504,1	90,42	105
110	12' 50"	505,6	89,54	108
106	14' 45"	507,5	89,20	106
110	17' 45"	509,0	88,68	104
107	20' 30"	510,6	88,10	107
111	23' 30"	512,0	87,60	106
110	29' 50"	514,3	86,82	102
107	47' 0"	517,6	85,66	85
111	59' 0"	520,0	84,84	82
112	75' 0"	522,6	83,96	79
112	90' 0"	524,4	83,37	77
110	230' 0"	527,5	82,34	40
113	∞	531,7	80,95	
Gem. 109				
Gem $k + k_1 = 0,0109$				$k + k_1 = 0,0107 - 0,0040$

TABEL 66.

TABEL 67.

POLARISATIE VAN GLUCOSE OPLOSSINGEN						
zonder Boorzuur				met Boor		
Conc.: $\frac{1}{2}$ mol. β Glucose.				$\frac{1}{2}$ mol. β Glucose +		
Tijd in min. en second. t .	Afgelezen draaiing α° .	Specif. draaiing $[\alpha]_D^{25^\circ}$	$(k + k_1) 10^4$ $\frac{1}{t} \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \cdot 10^4$	Tijd in min. en second. t .	Afgelezen draaiing α° .	Specif. draaiing $[\alpha]_D^{25^\circ}$
0	4,45	24,7		0	4,78	26,6
1' 50"	4,65	25,8	96	2' 45"	5,12	28,4
3' 55"	4,88	27,1	97	5' 20"	5,40	30,0
6' 5"	5,13	28,5	101	8' 30"	5,69	31,6
7' 45"	5,33	29,6	105	11' 50"	6,01	33,4
10' 50"	5,61	31,2	103	15' 10"	6,28	34,9
13' 55"	5,93	32,9	106	19' 10"	6,58	36,6
19' 10"	6,30	35,0	101	22' 15"	6,84	38,0
23' 40"	6,67	37,1	104	26' 10"	7,12	39,6
28' 0"	6,98	38,8	105	29' 45"	7,36	40,9
35' 10"	7,41	41,2	106	35' 15"	7,61	42,3
43' 35"	7,79	43,3	105	44' 55"	8,01	44,5
53' 5"	8,14	45,2	104	52' 30"	8,42	46,8
66' 30"	8,54	47,4	104	76' 25"	8,85	49,2
∞	9,58	53,2		89' 30"	9,09	50,5
				∞	9,58	53,2
			gem. 103			
			Gem. $k + k_1 = 0,0103$			

TABEL 68.

BIJ 25° C. zuur.		GELEIDINGSVERMOGEN VAN GLUCOSE OPLOSSINGEN BIJ 25° C.			
$\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.		$\frac{1}{2}$ mol. β Glucose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.			
$(k + k_1) 10^4$ $\frac{1}{t} \log \left(\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \right) \cdot 10^4$	Tijd in min. en second. <i>t.</i>	Aflezings- op meetrol a.	Specif. gelei- dings- vermogen $\approx_{25^\circ} \cdot 10^6$	$(k + k_1) 10^4$ $\frac{1}{t} \log \left(\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} ; \frac{a_0}{a_t} \right) \cdot 10^4$	
	0	506,4	70,65		
116	1"	504,8	71,07	230	
113	2' 20"	503,5	71,47	197	
107	3' 25"	502,8	71,67	169	
109	5' 30"	501,3	72,12	157	
107	8' 30"	499,4	72,65	143	
107	11' 55"	497,9	73,10	130	
109	15' —	496,5	73,48	123	
111	19' 10"	494,6	74,07	122	
113	23' 40"	492,8	74,60	121	
110	27' 5"	491,3	75,03	123	
108	31' —	490,1	75,40	122	
107	34' 50"	488,9	75,77	122	
107	33' 10"	487,0	76,35	120	
111	51' 40"	485,4	76,83	119	
	57' 80"	484,6	77,07	117	
Gem. 110	65' 40"	483,5	77,42	116	
	93' 40"	481,0	78,20	107	
	104' —	480,5	78,36	76	
	163' —	479,0	78,83		
Gem. $k + k_1 = 0,0110$				$k + k_1 = 0,0230 - 0,0076$	

en onder een klok met stukken kali uitkristalliseerende, bezat een geleidend vermogen voor $\frac{1}{2}$ mol. oplossing:

$$\kappa_{25^{\circ}} : 5,34 \times 10^{-6} \text{ (constant).}$$

De waarden, die werden gevonden of uit de waarnemingen konden worden berekend, zijn opgenomen in de tabellen 63 t/m 68. Hiervoor werden oplossingen van α - en β -glucose met en zonder boorzuur onderzocht op hare verandering met betrekking tot de verandering van het draaiend- en geleidend-vermogen.

COUVERT ⁵⁾ heeft voor de α -glucose (de β -glucose werd niet onderzocht) waarden gevonden, die wat de draaiing betreft, overeenkomen met die, welke in bijgaande tabellen worden gegeven. De waarde van de constante voor de weerstandsverandering echter, kon door mij niet gedurende het geheele verloop als een „constante” gevonden worden, zooals door COUVERT wordt aangegeven. Niettegenstaande de proef meerdere malen herhaald werd, werd steeds gevonden dat, zoodra het proces \pm een half uur geduurd had, de waarden voor de constante afnamen bij de α -glucose. Bij de β -glucose echter zien we in het begin een daling, daarna een gedeelte waar de waarden „constant” zijn en daarna weer afname van de waarden der constante.

Mogelijk meten we hier, veroorzaakt door het boorzuur, twee (of meer) processen, die met verschillende snelheid verlopen. Het eene proces zou bijv. de weerstandsverandering kunnen weergeven, die parallel loopt aan de mutarotatie, dus aan de standwisseling van H- en OH-groep aan het glucosid-C-atoom. Het andere proces zou kunnen correspondeeren met structuurveranderingen in andere deelen van het molecule, al of niet beïnvloed door de mutarotatie, doch onder invloed staande van het boorzuur, daar de vrije suikers geen verandering vertoonen.

Daar de constante voor de mutarotatie, practisch dezelfde waarde heeft voor oplossingen met en zonder boorzuur, moet men aannemen, dat andere proces(sen) geen of geringen invloed oefent(en) op het specif. draaiend vermogen. Deze aanname is geoorloofd, daar we weten, dat de invloed van veranderingen, die niet aan het glucosid-C-atoom plaats hebben, uiterst geringen invloed kunnen oefenen op het draaiend vermogen.

In deze stabiele α - en β -glucosen (in tegenstelling met de in oplossing bekende, snel veranderende γ -vormen), werd tot voor kort een zuurstofring met γ -structuur ($\langle 1,4 \rangle$ ring) als het meest waarschijnlijk aangenomen, op grond van onderzoeken van PURDIE en IRVINE ⁶⁾ en BRIDGETT ⁷⁾, die tetrametylglucose oxydeerden en daarbij een 2, 3, 5, 6-tetrametylgluconzuurlacton verkregen, dat zich als een $\langle 1,4 \rangle$ (γ) lacton gedroeg.

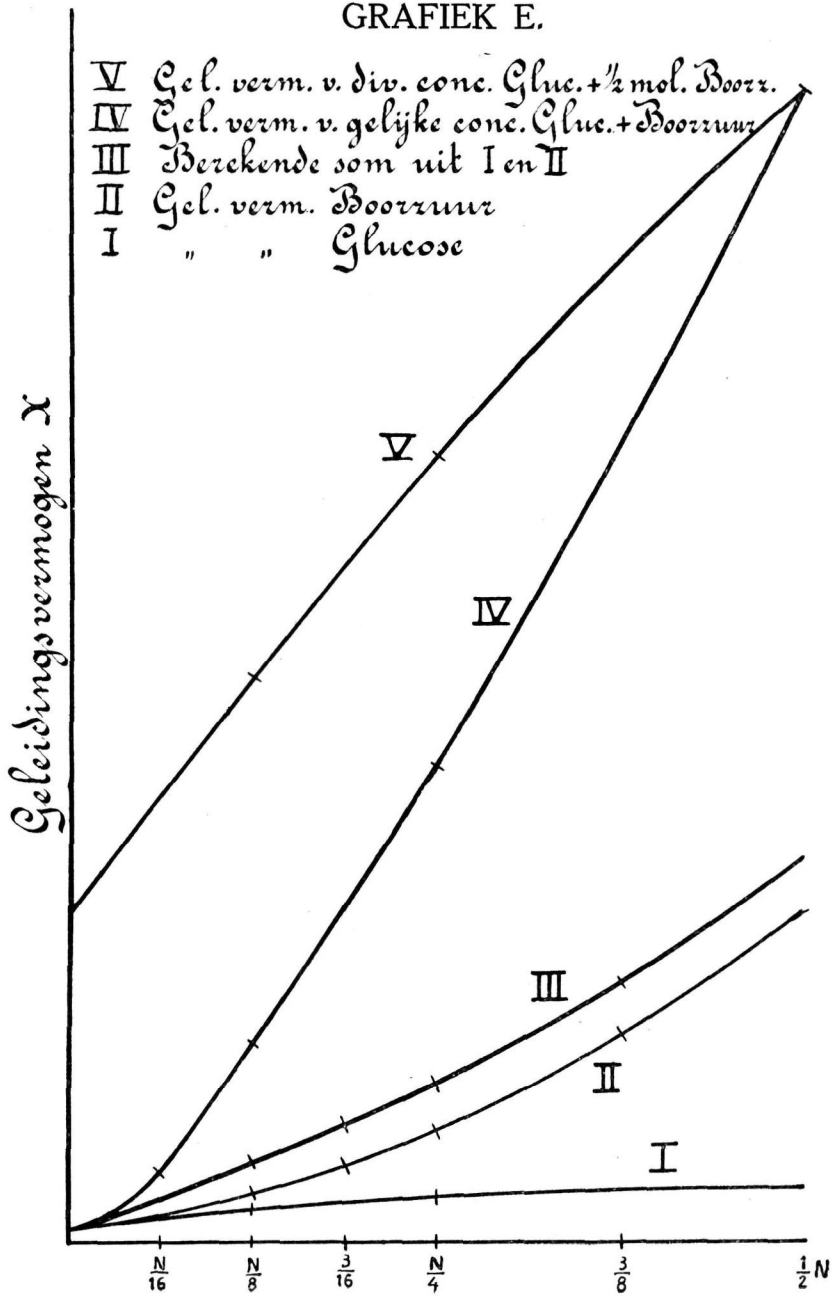
Door de nieuwere onderzoeken van HIRST ⁸⁾ wordt, op grond van de oxydatie van tetrametylglucose, waarbij $\pm 60\%$ xylotrimetoxyglutaarzuur en $\pm 40\%$ dioxybarnsteenzuur ontstaat, waarschijnlijk gemaakt, dat in de gewone glucose een $\langle 1,5 \rangle$ ring aanwezig is, zoomede door HAWORTH ⁹⁾, die bouwt op de waarneming dat $\langle 1,5 \rangle$ lactonen snel in de betrokken zuren overgaan.

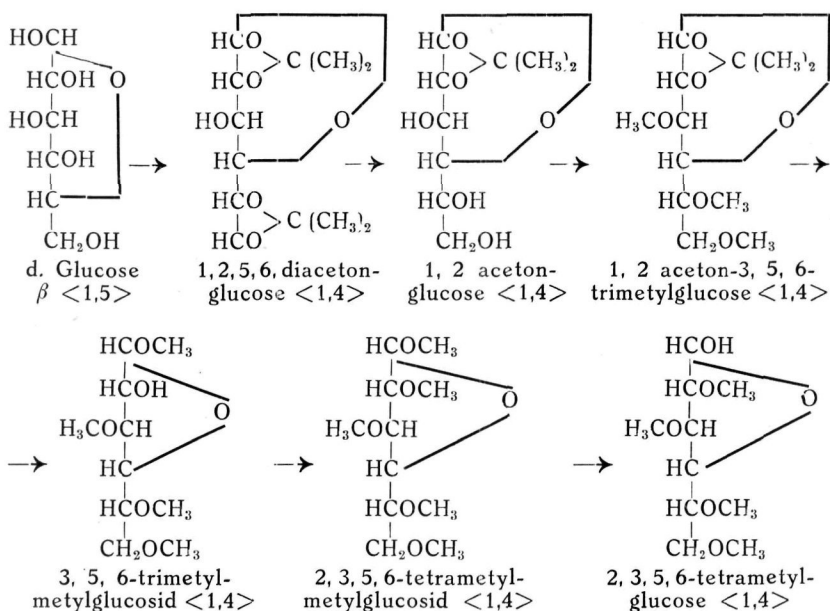
Ofschoon HUDSON ¹⁰⁾ op grond van zijne berekeningen voor de gewone glucose een $\langle 1,4 \rangle$ ring vaststelt, voeren MICHEEL en HESS ¹¹⁾ onderzoeken uit, die weer steun verleen aan de opvattingen omtrent een $\langle 1,5 \rangle$ ring. Uitgaande van de bekende structuur van di-acetonglucose, die een $\langle 1,4 \rangle$ ring bezit, komen zij via de monoacetonglucose en het 2, 3, 5, 6-tetrametyl-metylglucosid tot het bekende $\langle 1,4 \rangle$ 2, 3, 5, 6-tetrametylglucose.

Hierbij valt op te merken, dat de gewone glucose met $\langle 1,5 \rangle$ ring overgaat in diacetonglucose met $\langle 1,4 \rangle$ ring, bij welk proces dus ringverschuiving moet plaats hebben. In dit verband is het merkwaardig, dat diacetonglucose zich moeilijk vormt en dan nog alleen uit β -glucose.

Volgende voorstelling brengt het bewijs van MICHEEL en HESS in beeld.

GRAFIEK E.





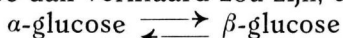
Bijgaande grafiek geeft een overzicht van de verandering van het geleidend vermogen van glucose, door toevoegen van boorzuur.

Ten slotte moet worden gewezen op het feit, dat na toevoeging van boorzuur aan een oplossing van α -glucose het geleidingsvermogen afneemt en het omgekeerde geschiedt bij de β -glucose, in overeenstemming met den regel die BÖESEKEN ¹²⁾ hiervoor gaf.

Zoals uit de tabellen 65 en 68 blijkt, kunnen we, zoals we reeds opmerkten bij de verandering van het geleidend vermogen van glucose-oplossingen met boorzuur, eigenlijk niet spreken van een „constante” voor het verloop van die verandering.

Men zou zich ter verklaring hiervan kunnen voorstellen, dat behalve de gewone binding van boorzuur door α - en β -glucose, die correspondeert met de verandering van het geleidingsvermogen, de β -glucose in staat is op een of andere wijze nog boorzuur te binden, welk vermogen de α -glucose mist. Dit verschijnsel is dan analoog aan de vastlegging van pyridine door β -glucose, waartoe de α -glucose evenmin in staat is (dit laatste echter alleen geconstateerd aan de vaste vormen

van de beide glucosen). Deze β -glucose zou door binding van dit extra boorzuur sterker zure eigenschappen bezitten (een grooter geleidingsvermogen), dan zonder opname van dat extra boorzuur, waarmee dan verklaard zou zijn, dat bij den overgang



de constante voor de verandering van het geleidend vermogen bij de α -verbinding tegen het einde van het proces afneemt, terwijl bij de β -glucose de berekende waarden voor de constante voortdurend afnemen.

Reeds werd vermeld, dat de oplosbaarheid van α -glucose in pyridine bij 0° in 5 minuten nagenoeg tweemaal zoo groot is als die van de β -verbinding. Deze betere oplosbaarheid van de α -verbinding in pyridine is in overeenstemming met het feit, dat de α -glucose in pyridine opgelost, daarin evenals in water de meer labiele vorm is.

HOOFDSTUK VII.

GALACTOSE.

α -GALACTOSE.

De bereiding van dezen suiker biedt geen moeilijkheden, indien men uitgaat van melksuiker en deze met verschillende concentraties zwavelzuur op 100° hydrolyseert volgens RINDELL ¹⁾, SOXHLET ²⁾, OST ³⁾, of wel volgens BOURQUELOT ⁴⁾ onder druk bij 105°.

Volgens KENT en TOLLENS ⁵⁾ kan de melksuiker ook met zoutzuur gehydrolyseerd worden, terwijl men ook werken kan in een 3 %ige oxaalzuuroplossing, zooals bij diverse proeven in het laboratorium alhier bleek. Na neutralisatie van de oplossingen met BaCO₃ of CaCO₃, kan dan, door concentreren en eventueel toevoegen van alcohol, de galactose gewonnen worden, die dan mogelijk nog verontreinigd wordt door de glucose. Teneinde de glucose te verwijderen kan men dezen suiker laten vergisten door *Saccharomyces Ludwiggii* volgens THOMAS ⁶⁾, of wel door middel van *Schizosaccharomyces Pombe*, welke methode door mij is toegepast in het laboratorium voor Microbiologie van Prof. SÖHNGEN, alhier. Volgens vooraf ingezette proeven met mengsels van galactose en glucose bleek uitsluitend de glucose te vergisten, zolang deze nog aanwezig was. Het verloop van de gisting werd polarimetrisch gecontroleerd.

Het zuiveren der ruwe galactose biedt ook verder geen moeilijkheden.

β -GALACTOSE.

Anders is het met de bereiding van dezen suiker gesteld. Het voorschrift gegeven door TANRET ⁷⁾ levert slechte resultaten niet alleen, doch is niet toe te passen voor ons doel door het gebruik van natriumphosfaat, dat neerslaat bij het praecipiteeren met alcohol. De betere bereiding aangegeven door HUDSON en YANOWSKY ⁸⁾ geeft ook sterk wisselende

resultaten, zoowel wat de rendementen betreft, als wat de hoeveelheid β -galactose in het mengsel dat uitvalt, aangaat. 't Beste resultaat werd nog verkregen door het voorschrift te wijzigen in dien zin, dat sterke ammonia wordt toegevoegd en dat dan als volgt wordt gewerkt: (overigens geheel 't voorschrift van HUDSON en YANOWSKY). 10 gram galactose worden in 15 cc water opgekookt, afgekoeld, gefiltreerd en nagespoeld met 10 cc water.

Hierna voegt men $\frac{1}{2}$ cc sterke ammonia aan de oplossing toe, koelt af in ijs en zout en giet de oplossing in 600 cc met in ijs en zout voorgekoelde absolute alcohol, onder heftig roeren. Nu eens slaat stroop neer, die na enkele minuten kristallijn wordt, dan weer duurt dat proces 12 minuten en meer, vóór de massa filtreerbaar wordt. Van het product dat uitvalt wisselt de specif. draaiing van 58° — 74° , terwijl 't rendement varieert van 1—7 gram.

De pogingen om uit pyridine oplossing de β -galactose te bereiden, faalden. De omstandigheid dat de β -galactose (waarschijnlijk door sporen vocht) bij het bewaren in de α -verbinding overgaat, maakt het onderzoek van dezen suiker, zoodra grootere hoeveelheden tegelijk nodig zijn, niet gemakkelijk. Zoo konden maar enkele proeven worden genomen met een β -suiker, die nog niet geheel vrij was van de α -modificatie. Voor het principe doet dit echter niets ter zake, alleen verkrijgen we voor de bestudeering van het proces $\beta \rightarrow \alpha$ galactose een kleiner stuk van de β -kromme ter beschikking.

In de tabellen 69 t/m 77 en de grafieken F en G zijn de waarden opgenomen voor de verandering van draaiing en geleidingsvermogen van de beide vormen der galactose, met en zonder boorzuur.

Hierbij valt op te merken, dat zich zoowel voor de α -suiker als voor de β -verbinding, uit de draaiingsverandering een constante laat berekenen voor een monomoleculaire reactie. Met de verandering van het geleidingsvermogen is het geheel anders gesteld.

De zuivere suikers vertoonen na het oplossen in water verandering van het geleidingsvermogen doch α - en β -vorm in denzelfden zin, n.l. een toename. Uit deze toename voor beide vormen, volgt noodzakelijk, dat we hier meer meten dan de overgang van $\alpha \xrightarrow{\text{—}} \beta$ -vorm, dus meer dan de standwisseling

alleen van H- en OH-groep aan het glucosid-C-atoom of wel uitsluitend dat andere, in welk laatste geval de weerstandsverandering dan niets heeft te maken met het evenwicht $\alpha \rightleftharpoons \beta$ galactose.

Geheel anders wordt het beeld wanneer we boorzuur toevoegen. Het geringe maximum, dat we in kromme IV van grafiek F waarnemen, wordt geprononceerder, door toevoeging van boorzuur. Duidelijk waarneembaar is het feit, dat α -galactose, na toevoeging van boorzuur, gedurende de eerste minuten, toename van het geleidingsvermogen vertoont (zie tabel 72), ± 18 minuten, nadat de suiker met water in aanraking wordt gebracht begint het geleidend vermogen af te nemen, zooals genoemde tabel en grafiek F weergeven. De invloed, die verschillende boorzuurconcentraties uitoefenen op het geleidend vermogen, wordt voorgesteld door de curven II t/m V dezer grafiek.

Teneinde de vooronderstelling, dat zich bij het samenvoegen van galactose en boorzuur processen afspelen, die onafhankelijk verlopen van de mutarotatie, meer waarschijnlijk te maken, werd het z.g.n. evenwichtsmengsel van de galactose met $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur opgelost. Bij een der proeven was toevallig een mengsel neergeslagen, dat, direct na het oplossen polarimetrisch onderzocht, de waarde $[\alpha]_D = 81.1^\circ$ gaf voor de spec. draaiing in $\frac{1}{2}$ mol. oplossing. Hieruit bleek dus, dat we hier praktisch gesproken te doen hadden met het evenwichtsmengsel van de galactose. Kromme III van grafiek G geeft het verloop van de verandering weer, die het geleidend vermogen van dit mengsel ondergaat. De verandering die we hier meten, is evenwel onafhankelijk van den overgang $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -vorm, aangezien die overgang bij het evenwichtsmengsel uitgeschakeld is. We kunnen dus direct besluiten, dat de zonderlinge vorm, die kromme V (grafiek F) vertoont, een gevolg is van een nevenproces en dat IV (F) de resultante is van III (G) en een kromme VI (gestippeld), welke laatste dan verantwoordelijk moet zijn voor de verandering $\alpha \rightleftharpoons \beta$, indien er tenminste niet nog meer parallel verloopende processen optreden. We zien dat die kromme VI vrijwel parallel loopt aan IV, doch in het begin een steiler verloop zal moeten hebben indien zij werkelijk de resultante is van IV en III. Het laatste gedeelte van deze kromme VI, zal nu, indien onze vooronderstelling juist is, een

TABEL 69.

TABEL 70.

POLARISATIE VAN GALACTOSE OPLOSSING BIJ 25°							
Buislengte 20 c.M. zonder boorzuur.				Buislengte 22 c.M. met boorzuur.			
$\frac{1}{2}$ mol. α galactose.				$\frac{1}{2}$ mol. α galactose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur.			
Tijd in min. en second. t .	Afgelezen draaiing α° .	Specif. draaiing $[\alpha]_D^{25^\circ}$	$(k + k_1) \cdot 10^4$	Tijd in min. en second. t .	Afgelezen draaiing α° .	Specif. draaiing $[\alpha]_D^{25^\circ}$	$(k + k_1) \cdot 10^4$
0	24,66	136,9	—	0	26,82	135,4	—
1' 2"	24,29	134,8	155	0' 57"	26,48	133,8	152
1' 47"	24,03	133,1	122	1' 5"	26,15	132,0	156
3' 12"	23,70	131,5	134	2' 21"	25,98	131,2	154
4' 29"	23,32	129,2	136	3' 5"	25,65	129,5	163
5' 9"	23,10	128,1	140	3' 33"	25,54	129,0	156
6' 17"	22,83	126,7	136	4' 29"	25,23	127,3	159
6' 55"	22,70	125,9	134	5' 26"	25,04	126,5	148
8' 15"	22,37	124,1	134	6' 9"	24,82	125,3	149
9' 39"	21,96	122,0	138	7' 18"	24,49	123,7	149
10' 41"	21,79	120,9	139	8' 25"	24,17	122,0	150
12' 31"	21,39	118,8	134	9' 32"	23,88	120,6	150
15' 48"	20,80	115,3	130	10' 42"	23,54	118,6	152
17' 30"	20,45	113,0	132	12' 18"	23,25	117,3	147
19' 52"	19,98	110,8	135	13' 37"	22,97	116,0	146
23' 42"	19,38	107,6	134	15' 7"	22,62	113,6	147
24' 45"	19,21	106,5	135	17' 22"	22,13	111,7	148
27' 39"	18,85	104,7	132	18' 38"	21,94	110,8	146
33' 7"	18,27	105,4	129	20' 2"	21,65	109,2	147
44' 2"	17,18	95,4	130	20' 59"	21,54	108,8	144
110' —	14,86	82,6	128	22' 57"	21,15	106,8	147
157' —	14,60	81,1	153	24' 58"	20,83	105,2	147
∞	14,46	80,42	—	26' 18"	20,50	102,5	147
				29' 37"	20,22	102,2	145
				34' 55"	19,59	98,8	145
				45' 30"	18,58	93,8	146
				56' 48"	17,86	90,2	146
				71' 58"	17,31	87,5	144
				83' 13"	16,93	85,5	148
				94' 15"	16,69	84,4	154
				116' 50"	16,42	82,9	159
				∞	16,32	82,42	

G. van der Grinten

TABEL 71.

TABEL 72.

GELEIDINGSVERMOGEN VAN GALACTOSE OPLOSSINGEN.

$\frac{1}{2}$ mol. α galactose $R = 10000 \Omega$ $\text{Cap}_{\text{vat}} \approx 0.148.$				$\frac{1}{2}$ mol. α galactose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur. $R = 2400 \Omega$ $\text{Cap}_{\text{vat}} = 0.222.$			
Tijd in min. en second. $t.$	Aflezings op meetrol a.	Geleidingsvermogen $\approx_{25^{\circ}} 10^6$	$(k + k_1) \cdot 10^4$	Tijd in min. en second. $t.$	Aflezings op meetrol a.	Geleidingsvermogen $\approx_{25^{\circ}} 10^6$	$(k + k_1) \cdot 10^4$
0	561,3	11,57	—	0	494,0	66,91	door $t = 13$
1' 2"	555,5	11,84	—	1' 35"	490,7	67,86	gelijk nul
2' 14"	551,7	12,02	—	4' —	489,0	68,26	te stellen
3' 15"	549,2	12,15	—	7' 10"	490,1	67,97	wordt ge
4' 13"	547,7	12,22	—	9' 40"	491,3	67,64	vonden
6' 20"	545,8	12,32	—	13' —	493,2	67,13	
8' 45"	544,8	12,38	—	16' 50"	495,4	66,51	122
11' 45"	543,8	12,42	—	20' 30"	497,7	65,93	134
15' 30"	543,7	12,42	—	25' 25"	499,9	65,36	129
27' 40"	544,8	12,37	—	33' 30"	503,3	64,48	130
37' 30"	545,5	12,33	—	48' 15"	507,0	63,52	121
58' 30"	545,5	12,33	—	54' 45"	508,7	63,10	131
				66' 50"	510,8	62,56	127
				143' —	512,0	62,26	
				∞	515,6	61,38	
							Gem. 128

Waarneming $t = 0$ geschiedde 11 minuten, nadat gal. met vloeistof in aanraking kwam. In het bad na $7\frac{1}{2}$ minuut.

TABEL 73.

TABEL 74.

POLARISATIE VAN GALACTOSE OPLOSSINGEN BIJ 25° IN 20 C/M. BUIS							
zonder boorzuur.				met boorzuur.			
$\frac{1}{2}$ mol. β galactose.				$\frac{1}{2}$ mol. β galactose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur			
Tijd in min. en second. <i>t.</i>	Afgelezen draaiing α° .	Specif. draaiing $[\alpha]_D^{25^\circ}$	$(k + k_1) \cdot 10^4$	Tijd in min. en second. <i>t.</i>	Afgelezen draaiing α° .	Specif. draaiing $[\alpha]_D^{25^\circ}$	$(k + k_1) \cdot 10^4$
0	10,48	58,2	—	0	10,45	58,5	—
1' 50"	10,71	59,5	152	1' 50"	10,67	59,2	126
3' 20"	10,91	65,1	148	3' 40"	10,90	60,6	131
5' 10"	11,13	66,8	148	5' 20"	11,11	61,7	136
7' 15"	11,34	63,0	145	7' 15"	11,31	62,8	134
9' 30"	11,54	64,1	144	9' 0"	11,51	64,0	135
11' 30"	11,76	65,5	146	11' 35"	11,74	65,2	137
13' 55"	11,96	66,3	144	13' 50"	11,94	66,3	134
16' 10"	12,15	67,5	145	16, 25"	12,15	67,5	134
18' 35"	12,33	68,5	145	18' 30"	12,34	68,5	137
22' —	12,54	69,6	143	21' 40"	12,57	69,7	137
25' 25"	12,76	70,8	144	25' 35"	12,81	71,2	136
29' 35"	13,00	72,2	146	30' —	13,07	72,6	137
34' 20"	13,23	73,4	147	37' 5"	13,38	74,3	135
41' 40"	13,48	74,9	144	46' —	13,71	76,2	135
50' —	13,79	76,5	143	52' 15"	13,87	77,0	133
69' 30"	14,06	77,8	141	69' 30"	14,19	78,8	129
∞	14,48	80,5	—	∞	14,73	81,8	—

TABEL 75.

TABEL 76.

GELEIDINGSVERMOGEN VAN GALACTOSE OPLOSSINGEN.

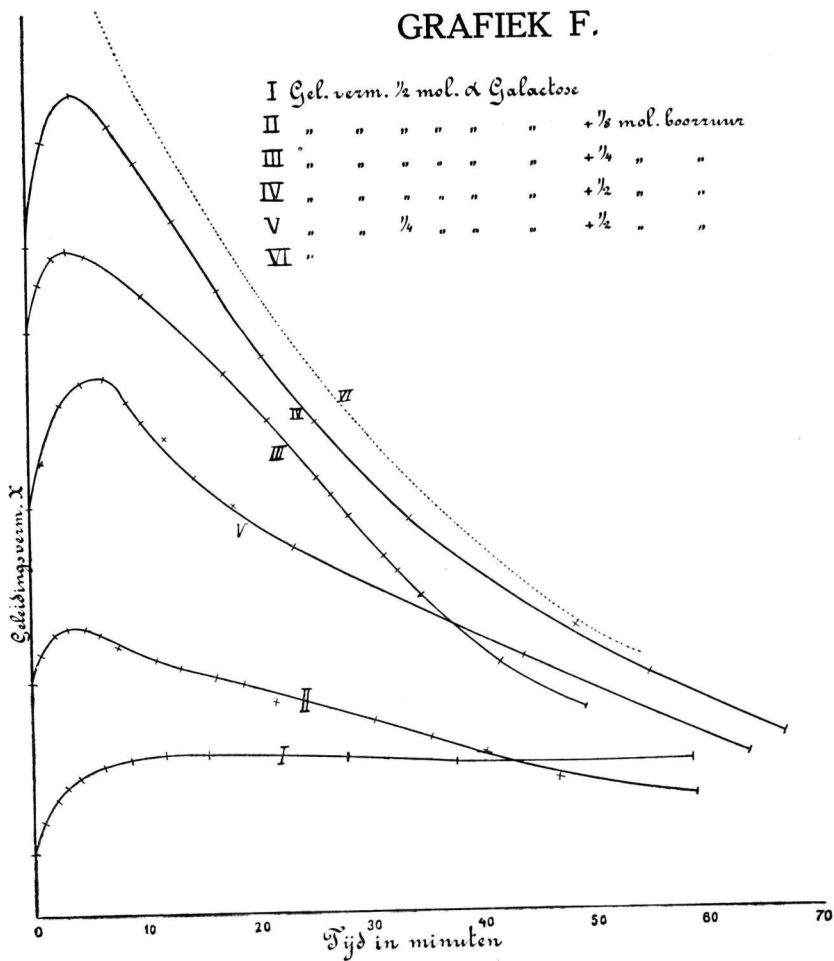
$\frac{1}{2}$ mol. β galactose $R = 1400 \Omega$ $\text{Cap}_{\text{vat}} = 0,222.$				$\frac{1}{2}$ mol. β galactose + $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur. $R = 3000 \Omega$ $\text{Cap}_{\text{vat}} = 0,222.$			
Tijd in min. en second. $t.$	Aflezings op meetrol a.	Geleidingsvermogen $\approx_{25^\circ} 10^6$	$(k + k_1) \cdot 10^4$	Tijd in min. en second. $t.$	Aflezings op meetrol a.	Geleidingsvermogen $\approx_{25^\circ} 10^6$	$(k + k_1) \cdot 10^4$
0	494,5	10,81	—	0	449,0	60,54	—
1' 15"	493,0	10,87	—	1' 30"	445,7	61,36	420
3' 15"	491,0	10,96	—	2' 55"	442,8	62,11	440
8' —	489,2	11,04	—	4' —	440,5	62,66	460
20' —	486,8	11,15	—	8' —	436,8	63,62	380
∞	485,0	11,22	—	11' —	435,0	64,11	350
				17' 30"	432,0	64,87	300
				31' 30"	429,3	65,60	250
				38' 50"	428,0	65,94	240
				∞	425,3	66,66	—

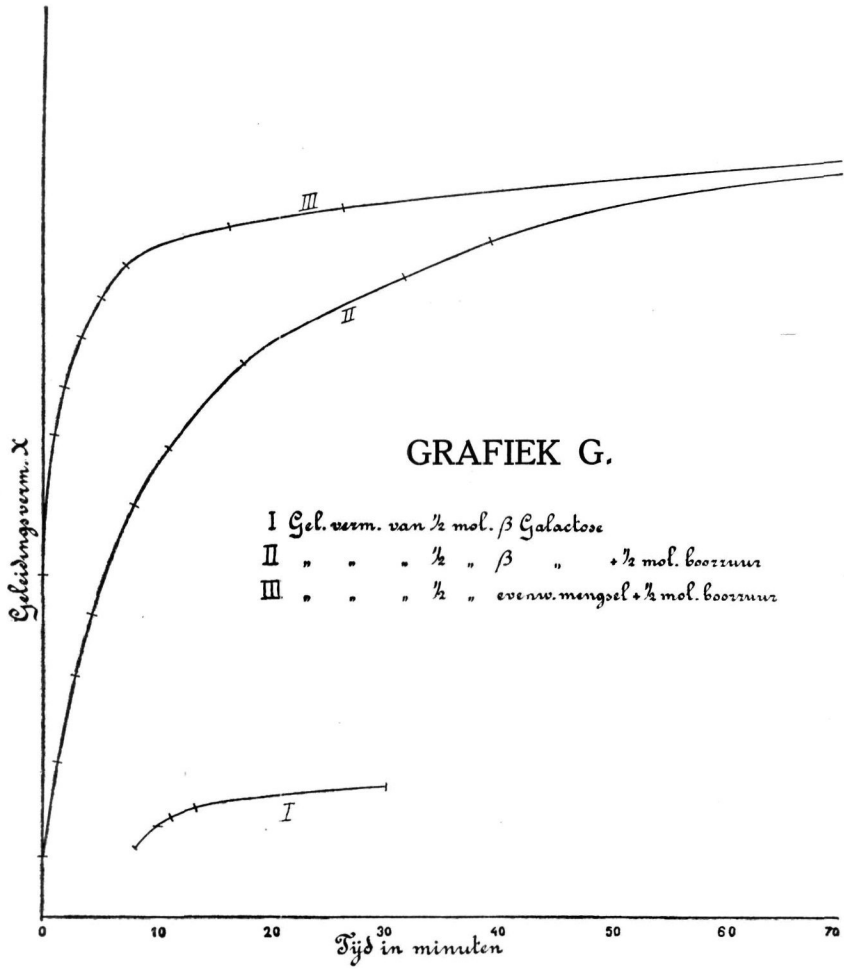
TABEL 77.

EVENWICHTSMENGSEL.

$\frac{1}{2}$ mol. met $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur $R = 2000. \Omega$ $\text{cap}_{\text{vat}} = 0.222$			
	a	$\approx. 10^6$	
0	490,0	61,19	—
1' —	485,0	62,43	171
2' 5"	483,3	62,82	116
3' 10"	482,0	63,29	111
5' 10"	480,2	63,62	86
7' 10"	479,2	63,91	76
16' 10"	477,8	64,24	43
26' 10"	477,1	64,42	31
∞	475,5	64,85	—

GRAFIEK F.





constante moeten vertoonen, die gelijk is aan die voor de draaiingsverandering. Nemen we nu een punt op kromme IV voorbij het maximum, en berekenen we uit de gegevens van de tabel voor het tijdstip 13, gelijk 0, de constante, dan vinden we: 128. Deze waarde is inderdaad dezelfde die we vinden voor de constante van de mutarotatie, zoodat we daaruit mogen besluiten, dat werkelijk de mutarotatie en de verandering van het geleidend vermogen bij aanwezigheid van boorzuur verlopen met dezelfde snelheid en dat het verloop der mutarotatie werkelijk wordt voorgesteld door kromme VI. Door snel op te lossen en te polariseeren heb ik getracht dat tweede proces, dat zich zoo duidelijk openbaart bij de bepaling van het geleidend vermogen, ook bij de mutarotatie op te sporen. Genoemd proces moest de oorzaak zijn waardoor kromme VI in den aanvang een steiler verloop vertoonde. Het resultaat vinden we in de tabellen 78 en 79 weergegeven.

TABEL 78.

TABEL 79.

POLARISATIE VAN $\frac{1}{2}$ MOL α -GALACTOSE-OPLOSSING.

20 cM. buis.		25°.	22 cM. buis.		25°.
Tijd.	Afl.	$(k + k_1) \cdot 10^4$	Tijd.	Afl.	$(k + k_1) \cdot 10^4$
0	24,28	101	0	26,75	
1' 11"	24,01	162	1' 4"	26,37	153
2' 25"	23,44	158	1' 59"	26,00	165
3' 35"	23,08	150	2' 46"	25,76	158
5' 6"	22,69	153	4' 59"	25,02	159
7' 25"	22,03	144	5' 56"	24,73	160
9' 20"	21,66	146	7' 53"	24,34	162
12' 40"	20,88	142	9' 25"	23,92	149
		141	10' 56"	23,58	146
					constant.

Hieruit zien we, dat, zooals meerdere analyses uitmaakten, inderdaad gedurende de eerste minuten na het oplossen een grootere snelheid voor de afname van de polarisatie optreedt bij de α -galactose.

We zouden nu voor de β -galactose eene kromme moeten kunnen construeeren, die samengesteld met III G, de curve II G, tot resultante zou moeten hebben. Deze kromme zou dan het spiegelbeeld moeten zijn van de boven gevonden

gestippelde kromme VI F. De gegeven krommen op grafiek G zijn echter niet zonder meer te sommeeren, daar de ligging van de krommen II en III t.o. van elkaar willekeurig en niet bekend is.

RIIBER ⁹⁾ publiceerde eenige jaren geleden, eenige interessante resultaten door hem verkregen met behulp van den dilatometer, bij het onderzoek o.a. van suikers in verband met de volumeverandering die zij ondergaan na het oplossen. Hij meende naar aanleiding daarvan de stelling te mogen geven, dat die suikers, waarvan de specif. draaiing na oplossen vermindert, dilatatie zullen vertoonen en omgekeerd.

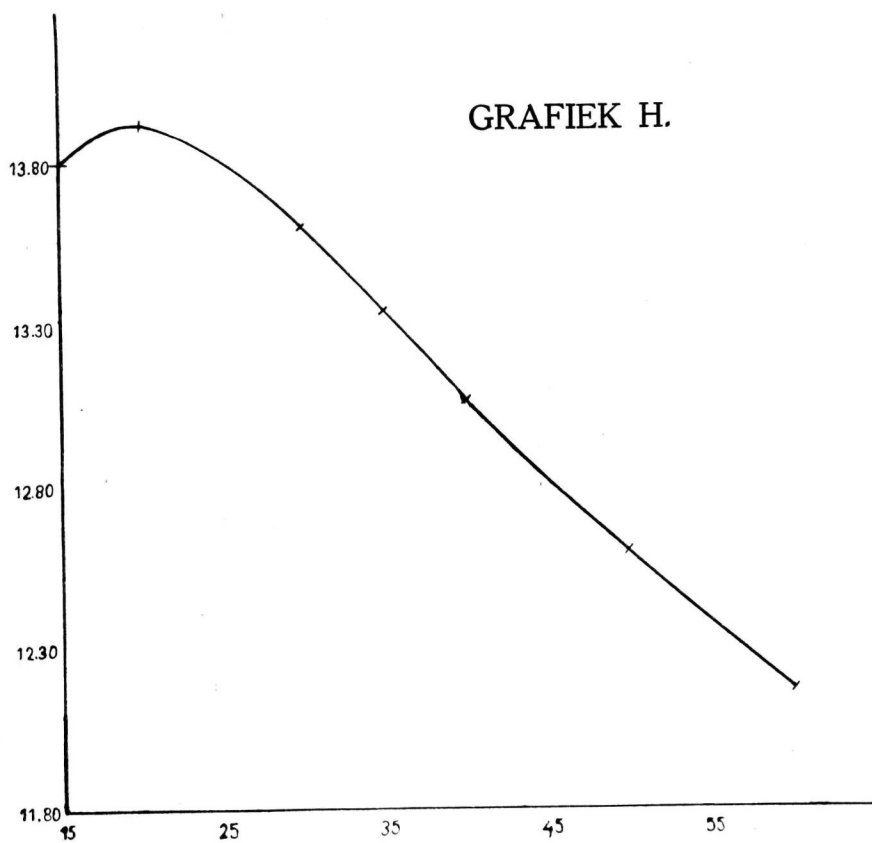
Bij een oplossing van α -glucose vond RIIBER, dat het dilatatieproces, dat hierbij optrad, met dezelfde snelheid verliep als de mutarotatie.

De α -galactose bleek een uitzondering te vormen. Wel vertoonde deze suiker direct na het oplossen een sterke dilatatie, doch ging deze spoedig over in eene contractie. De door RIIBER gevonden waarden zijn weergegeven in tabel 80 (1e en 2e kolom), zoomede voor een deel op grafiek H.

TABEL 80.

VOLUMEVERANDERING VAN EEN
GALACTOSE-OPLOSSING.

	Tijd in min.	Aflezings in m/m.	Berekende waarden. ($k + k_1$). 10^4
	15	13,81	$t = 30$ gelijk 0
	20	13,93	—
	25	13,73	—
$t = 30 = \text{nul}$	30	13,60	—
	35	13,34	71
	40	13,07	76
	50	12,59	79
	60	12,17	82
	70	11,85	82,5
	80	11,58	82
	90	11,38	81
	100	11,18	82
	120	10,92	81
	130	10,81	81
	140	10,73	80,5
24 uren	∞	10,30	



Wanneer we deze kromme op grafiek H beschouwen, dan treft de overeenkomst die zij vertoont met IV F.

Nemen we ook hier een punt voorbij het max., bijvoorbeeld $t = 30$ gelijk nul en berekenen we de constante voor het verdere deel van de kromme, in de vooronderstelling, dat we hier met een monomoleculaire reactie te maken hebben, dan vinden we de waarden van tabel 80 3^e kolom, die zeer zeker als „constanten” mogen gelden. Voor vergelijking werd nu ook de constante voor de verandering van het spec. draaiend vermogen bepaald bij 20°, daar RIIBER zijne proeven bij deze temperatuur genomen heeft. De gevonden waarden zijn weergegeven in tabel 81.

TABEL 81.

POLARISATIE VAN $\frac{1}{2}$ MOL. GALACTOSE-
OPLOSSING BIJ 20°.

Tijd.	Aflezings α	Berekende waarden. ($k + k_1$). 10^4
0	24,42	
2' 20"	23,91	95
3' 45"	23,64	92
5' 2"	23,51	81
6' 23"	23,19	82
7' 42"	22,96	83
10' 28"	22,58	83
13' 5"	22,15	84
15' 40"	21,75	84
18' 5"	21,42	84
21' 45"	20,92	84
25' 32"	20,48	84
28' 30"	20,15	83
31' 33"	19,89	81
35' 30"	19,49	81
38' 58"	19,16	81
42' 45"	18,62	77
50' 36"	18,19	81
∞	14,25	

Hieruit blijkt nu duidelijk, dat het deel van de kromme, hetwelk de *contractie* weergeeft, volkomen analoog is met de corresponderende delen van de krommen, die de mutarotatie en de verandering van het geleidend vermogen in tegen-

woordigheid van boorzuur weergeven; m.a.w. de afname van de draaiing bij de α -galactose komt bij dezen suiker overeen met een contractie van de oplossing. Hiermede valt dus de stelling van RIIBER in zijne algemeenheid, dat suikers in oplossing dilatatie zouden moeten vertoonen.

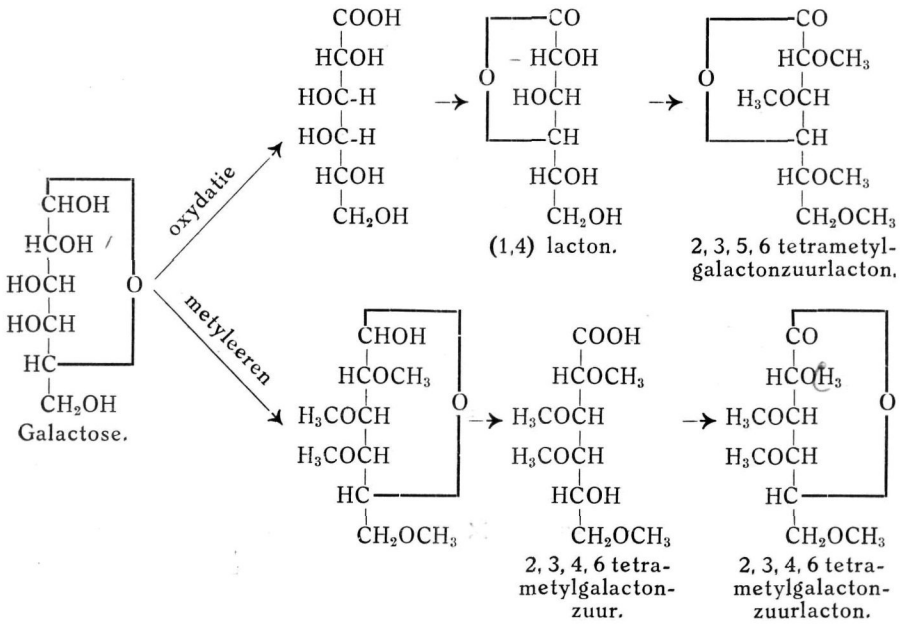
Dat 2^e proces, dat we bij de weerstandsmeting zoo duidelijk vonden, treedt ook hier scherp op den voorgrond en zou zulks nog geprononceerder hebben gedaan, indien de metingen van RIIBER op een vroeger tijdstip waren begonnen. Dat proces uit zich hier in den vorm van een uitzetting. Hiermee in overeenstemming zou zijn dat we bij de polarisatie in het begin een grootere snelheid vinden die vrij plotseling daalt, zooals in de tabellen 78 en 79 is weergegeven. Geenszins wil ik echter beweren dat die volumevermeerdering, als zoodanig die snelheidsvermeerdering tot effect zou hebben, daar de geheele afname, die het volume van ± 60 cc. bij de proeven van RIIBER ondergaat in dit geval nog niet 3,5 mm³ bedraagt, welken invloed we zeer zeker polarimetrisch niet kunnen bepalen.

Wat de werking van het boorzuur betreft, zullen we moeten aannemen, dat het evenwichtsmengsel zich snel met boorzuur omzet tot een verbinding met sterker zuur karakter. Deze snelle vorming heeft tot resultaat, dat de afname van het geleidingsvermogen, die we zouden moeten vinden ten gevolge van den minder gunstigen stand der OH-groepen voor complexvorming in de β -verbinding geheel overheerscht wordt door het 1^e proces. De vorm dier beide reacties komt duidelijk tot uiting in de groote snelheid, waarmee bij de β -galactose het geleidingsvermogen toeneemt, in tegenwoordigheid van boorzuur. De gunstige stand der OH-groepen aan de C-atomen 3 en 4, maakt het mogelijk, dat ook aan deze atomen complexvorming met boorzuur plaats vindt.

Tevens vinden we, dat de stelling van BÖESEKEN, dat de α -suikers met boorzuur afname van het geleidend vermogen in oplossing zullen vertoonen, ook voor de galactose geldt. Op welke wijze echter het boorzuur verder gebonden wordt door mogelijke standverandering van OH-groepen in het overige deel van het molecule, laat zich vooralsnog niet nader preciseeren.

De structuur van de galactose is vrijwel verzekerd. ¹⁰⁾

Immers levert de galactose, via galactonzuur en galactonzuurlacton en metyleering van dit laatste, een ander tetramethylgalactonzuurlacton, dan indien galactose eerst wordt gemetyleerd, daarna geoxydeerd en omgezet in lacton, hetgeen voorgesteld wordt door het volgende schema :



Op grond van dit schema, lijdt het geen twijfel, dat de gewone galactose een amyleenoxydring bevat.

HOOFDSTUK VIII.

INULINE.

De benodigde inuline werd bereid uit dahlia-knollen, volgens het voorschrift, door TANRET¹⁾ gegeven.

Deze werkwijze berust daarop, dat de inuline van begeleidende onzuiverheden wordt bevrijd, door herhaald gefractioneerde praecipitatie met geconcentreerde barietoplossing.

Voor het onderzoek, werd de afgescheiden, gezuiverde inuline, na met alcohol behandeld te zijn, op 130° gedroogd. De inuline lost moeilijk op en vertoont, in 4^o/_o-ige oplossing een specif. draaiing:

$$[\alpha]_D = -38,8^{\circ}$$

Het specifiek geleidend vermogen bedroeg voor een oplossing van 2 gram in 50 cc. water:

$$\kappa_{25^{\circ}} = 32,6 \times 10^{-6} \text{ (constant),}$$

terwijl voor het specif. geleidend vermogen in $\frac{1}{2}$ mol. boorzuur-oplossing werd gevonden:

$$\kappa_{22^{\circ}} = 59,6 \times 10^{-6} \text{ (constant).}$$

Telt men de waarden van het spec. geleidend vermogen van $\frac{1}{2}$ mol. boorzuroplossing en inulineoplossing samen, dan vindt men:

$$60,4 \times 10^{-6}$$

Hieruit blijkt, dat de invloed van boorzuur op het geleidend vermogen van inuline te verwaarloozen is.

ZUSAMMENFASSUNG.

Vergleichen wir den Einfluss, den Borsäure auf das Leitvermögen der Glukose und der Galactose hat, so können wir

	$\Delta \times 10^{-6}$	
$\frac{1}{2}$ Mol. Glukose + $\frac{1}{2}$ Mol. Bors.	75	der nebenstehenden Tabelle entnehmen, dass der Einfluss von Borsäure auf das Leit- vermögen der Glu-
$\frac{1}{2}$ " Galactose + $\frac{1}{2}$ " "	50	

kose um 50% grösser ist als der betreffende Wert für die Galactose, wenn wir die Werte für das Leitvermögen der Gleichgewichtsmischungen von α - und β -zucker als Mass nehmen.

Die Differenz des Leitvermögens der α -Glukose und der Gleichgewichtsmischung der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Glukose lässt sich nicht unmittelbar vergleichen mit der analogen Grösse bei der Galactose, weil das Leitvermögen der α -Galactose im Anfang zunimmt und erst nachher abnimmt. Aus der theoretisch gefundenen Kurve VI von der graphischen Darstellung F, kann wohl abgeleitet werden, dass die genannte Differenz, die wir finden, wenn wir die Mutarotation allein betrachten, nicht besonders in Grösse abweichen wird von der für die Glukose gefundenen. Der Wert für das spez. Leitvermögen der α -Glukose wurde gleich gross gefunden als derjeniger de β -Glukose und zwar konstant in wässriger Lösung. Bei der α - und β -Galactose nimmt für *beide* das Leitvermögen zu; Fructose zeigt als β -Zucker Zunahme des Leitvermögens.

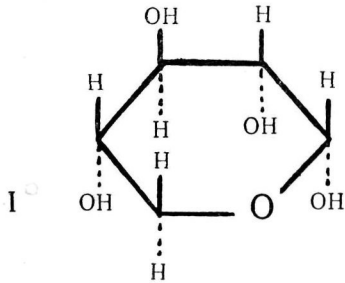
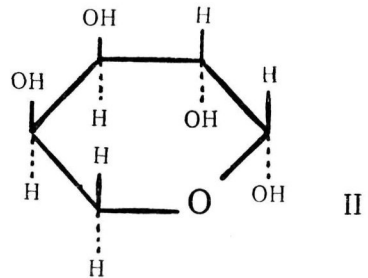
Der einzige Zucker, bei dem die Konstante der Mutarotation und die Veränderung des Leitvermögens durch Borsäure stark positiv beeinflusst wurde, war die Fructose. Die Zunahme war für beide Konstanten gleich gross und der Zunahme der Borsäurekonzentration propotional. Sehr gross ist die Zunahme des Leitvermögens der Fructose mit Spuren Borsäure.

Bei den Biosen Maltose und Lactose war in Bezug auf die Schnelligkeit mit der die Mutarotation verläuft klein oder fast kein Einfluss der Borsäure zu konstatieren. Die Veränderung des Leitvermögens unter Einfluss der Borsäure war nur gering und nur bei der Maltose war eine Konstante für die Schnelligkeitsveränderung des Leitvermögens festzustellen, deren Grösse derjenigen der Mutarotation gleich kam.

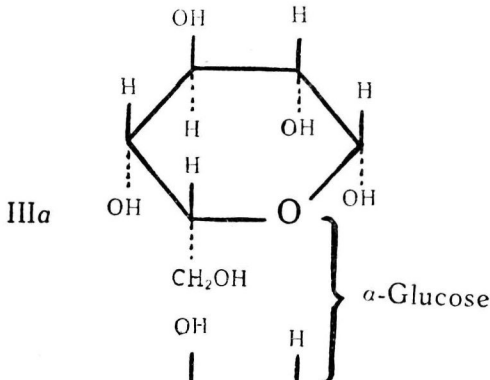
Es wurde auch versucht das Leitvermögen der reinen, in Wasser gelösten Biosen zu bestimmen. Änderungen, welche dem Standwechsel von H- und OH-Gruppe zuzuschreiben wären, konnten nicht wahrgenommen werden.

Der Einfluss auf das Leitvermögen dieser Biosen ist negativ.

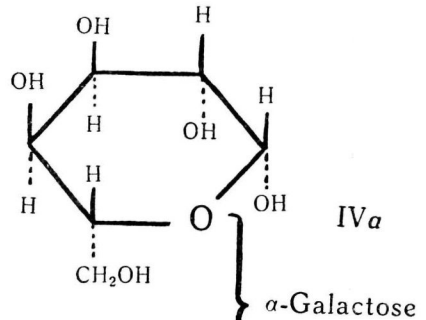
Nehmen wir an, dass in der Xylose ein Amylenoxydriering anwesend ist, wie es HIRST und PURVES¹⁾ wahrscheinlich gemacht haben und dass derselbe Sechsring auch in der Arabinose²⁾ besteht, so können wir die α -Formen dieser Zucker durch die Symbole I und II vorstellen.

 α -Xylose α -Arabinose

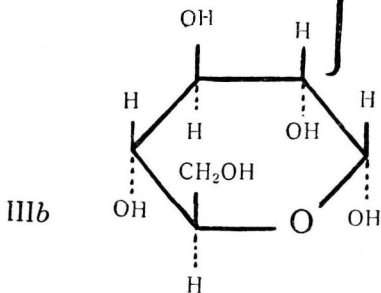
So wäre die α -Glukose und die α -Galactose vorzustellen resp. durch die Symbole IIIa, IIIb und IVa und IVb.



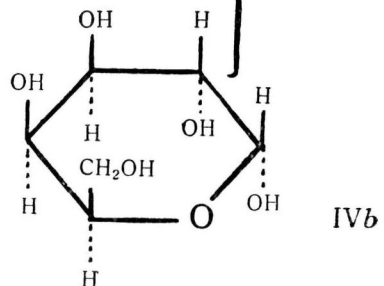
IIIa

 α -Glucose

IVa

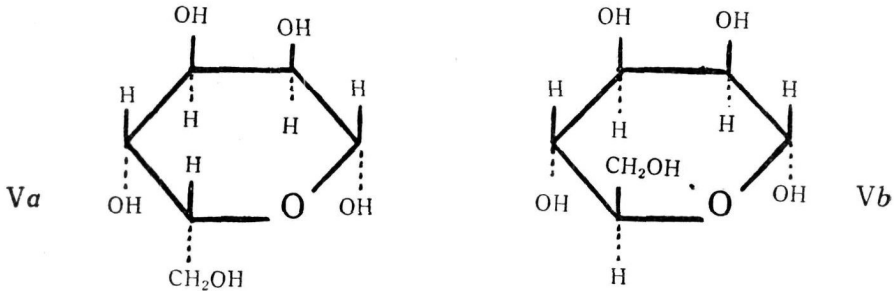
 α -Galactose

IIIb



IVb

Nehmen wir für die Mannose auch diese Amylenoxydring-structur an, dann wäre dieser Zucker durch die Symbole *Va* und *Vb* vorzustellen.



α -Mannose

Auffallend ist die Übereinstimmung zwischen den Symbolen I und III einerseits und II und IV andererseits. Die Tatsache, dass die Hydrolyse einiger Polysacchariden nur Glukose und Xylose liefert, während einige Gummiarten sowohl Galactose als Arabinose enthalten, ist hiermit im Einklang. Aus dem günstigen Stande der OH-Gruppen in *IVa* und *IVb* an den C-Atomen 3 und 4, könnte man schliessen, dass die Gelegenheit zur Bildung einer komplexen Verbindung mit Borsäure günstig sei, sodass wir eine stärkere Zunahme des Leitvermögens als bei der Glucose zu erwarten hätten. Das Gegenteil ist der Fall. Zur Deutung müssten wir annehmen, dass die CH_2OH -Gruppe einen derartigen Stand einnimmt, dass Sie der Komplexbildung an den C-Atomen 3 und 4 entgegenwirkt (vielleicht auch an den C-Atomen 1 und 2), welcher Prozess aber schneller verläuft als die Mutarotation und in gewissem Sinne unabhängig davon vorgeht.

Wählen wir den Stand der CH_2OH -Gruppe für die Galactose, wie er angegeben wird durch das Symbol *IVb*, so könnten wir der Glucose die Struktur zuerteilen, wie sie in *IIIa* vorgestellt wird.

Weil COUVERT 3) wohl das Leitvermögen der Xylose, Arabinose und Mannose in Gegenwart von Borsäure bestimmte, nicht aber der reiner Zucker, ist es leider nicht möglich Folgerungen zu ziehen aus der Zunahme des Leitvermögens, was gewiss von Interesse wäre bei der Vergleichung der Glucose und der Xylose einerseits und der Galactose andererseits.

In dem 6-Ring, der sich so oft in unsern Zuckern vorfindet, ist die Beweglichkeit sehr gross und es ist bis jetzt nicht möglich den Einfluss zu bestimmen, den der Stand der CH_2OH -Gruppe auf die Zu-oder Abnahme der Beweglichkeit im Molecüle ausübt.

Dass keiner der Biosen Erhöhung des Leitvermögens zeigt, war gewiss nicht zu erwarten. Wir werden für diese Zucker also annehmen müssen, dass der 6-Ring der Glukose in den untersuchten Biosen in dem Sinne von dem angehängten Molecüle geändert wird, dass die Orientierung der OH-Gruppen als „ungünstig“ zur Komplexbildung angenommen werden muss. Gefunden wurde, dass der Satz von BÖESEKEN ⁴⁾, das die α -Zucker in Gegenwart von Borsäure Abnahme des Leitvermögens zeigen (β -Zucker zeigen Zunahme), für alle untersuchten Zucker zustrifft.

Wo die Geschwindigkeit der Änderung des Leitvermögens zu bestimmen war, konnte immer wahrscheinlich gemacht werden, dass wenigstens ein Teil dieser Änderungen dem Standeswechsel der H- und OH-Gruppe am Glucosidischen C-Atome zuzuschreiben war.

Eine neue Darstellungsweise für die β -Lactose wurde gegeben und bewiesen, dass dieses Verfahren für die Gewinnung von reinem Zucker schneller zum Ziel führt als die Älteren Verfahren. Hervorgehoben wurde, was auch den Untersuchungen von GILLIS zu entnehmen ist, das die β -Lactose sich aus Wasser über 93° (die β -phase ist die stabile feste Phase in Berührung mit der gesättigten Lösung über dieser Temperatur) nicht leicht frei von α -Lactose gewinnen lässt. Man könnte dies dem Umstande zuschreiben, dass Übersättigungs- und Verzögerungserscheinungen beim Auskristallisieren auftreten und dass die Zeitdauer (die überigens unbekannt ist) für das Zustandekommen des Gleichgewichts zwischen der alleinbeständigen festen β -Phase und der gesättigten Lösung bei der Bereitung aus Wasser zu kurz bemessen wird. Ein Beitrag wurde geliefert für den Beweis, das die β -glucose im Stande ist eine Verbindung mit Pyridin zu gehen, welche Fähigkeit die α -Glucose nicht besitzt. Kleinere Werte als von BEHREND ⁵⁾ angegeben, wurden gefunden für die Löslichkeit und Schnelligkeit der Mutarotation in Pyridin.

Bei der Glucose liess sich vermuten, dass neben der Mutarotation noch ein anderer Prozess verlief. Dadurch, dass der

Einfluss der Mutarotation bei der Untersuchung der Gleichgewichtsmischung ausgeschaltet wird, konnte dieser Prozess bei der Galactose verfolgt werden. Dieser Prozess muss einer Änderung in einem andern Teile des Moleküls zugeschrieben werden. Durch die günstige Stellung der OH-Gruppen an den Atomen 8 und 4 ist Komplexbildung mit Borsäure an den betreffenden C-Atomen möglich. Das abweichende Benehmen, dass RIIBER ⁶⁾ bei der Galactose beobachtet hat, ist in Übereinstimmung mit den von mir gemachten Beobachtungen.

Nach Beschreibung eines einfachen Destillationsapparates, der sehr reines Wasser liefert und eines einfachen Temperaturregulators, wurden die Ungenauigkeiten besprochen, wozu die von KOHLRAUSCH und HOLBORN ⁷⁾ gegebenen Zahlen Anlass geben beim Eichen von Widerstandsgefäßen für die Bestimmung des Leitvermögens von Electrolyten.

Bewiesen wurde, dass die vereinfachte Berechnungsweise für Reaktionskonstanten, von MOESVELD ⁸⁾ angegeben, nicht richtig ist.

LITTERATUUR.

INLEIDING.

1. VIGNON. C. r. 78, 148, (1874).
BOUCHARDAT C. r. 80, 120, (1875).
D. KLEIN. C. r. 86, 526, (1878); 99, 144, (1884).
2. MAGNANINI. Gaz. chim. ital. 20 I, 428, (1890); 21 II, 134, 215 (1891) Z. f. Phys. Ch. 6, 58, (1890); 9, 230, (1892); 11, 281, (1893).
3. KOHLRAUSCH und HOLBORN. Leitvermögen der Electrolyte, 34, (1916).
4. Rec. 30, 392, (1911); Versl. Kon. Akad. v. Wet. A'dam. Sept. 1912.
5. IRVINE and STEELE T. 107, 1221, (1915).
6. B. 46, 2612, (1913).
7. Versl. Kon. Akad. v. Wet. 24, 1617, (1916).
8. VAN 'T HOFF. 3^e Aufl. (1908). Die Lagerung der Atome im Raume.
9. Nadat door HERMANS de samenstelling van eenige dezer complexen gevonden was (Versl. Kon. Akad. v. Wet. 31, 626, (1922)), bleek, dat we in deze complexen dikwijls een 5-waardig B-atoom hebben aan te nemen. Ook door de onderzoekingen van KOLTHOFF Rec. XLV, 607, (1926), over vorming van complexen van boorzuur met zouten van eenige org. oxyzuren, wordt de vorming dezer complexe verbindingen waarschijnlijk gemaakt.
10. Rec. XL, 551, (1921), COUVERT Diss. Delft 1921.
11. VAN LOON. Diss. Delft, 1919.
12. DERX. Diss. Delft 1922.
13. HERMANS. Diss. Delft. 1924.
14. COOPS. Diss. Delft. 1924.
15. B. 46, 2612, (1913).
16. VAN LOON. l. c.
17. BÖESEKEN en VAN GIFFEN. Rec. XXXIX, 185 (1920). Derx. Diss. Delft, 1922.

18. l. c.
19. SACHSE. B. 23, 1363, (1890).
20. DERX. l. c.
21. Rec. 39, 186, (1920).
22. HERMANS. Diss. l. c.
23. HERMANS. Diss. l. c.
24. HERMANS. Diss. l. c.
25. HERMANS. Diss. l. c.
26. BÖESEKEN.
27. COOPS. l. c.
28. Versl. Kon. Akad. v. Wet. 26, 97—111, (1923).
29. HERMANS. Versl. Kon. Akad. v. Wet. 31, l. c.
30. MEULENHOF. Diss. Delft 1924.
31. MONATSH. f. Chemie 37, 409, (1916).
32. COOPS. l. c.
33. BÖESEKEN en DOMINISSE. Rec. 45, 491. (1926).
34. BÖESEKEN. Versl. Kon. Akad. v. Wet. Sept, 1912; Mei 1916
35. BÖESEKEN en COUVERT. Rec. 40, 354, (1921).
36. IRVINE. Soc. 107, 1221, 1230, (1915).

HOOFDSTUK I.

1. KOHLRAUSCH en HOLBORN. Leitvermögen der Electrolyte, (1916).
2. Zie KOHLRAUSCH, l. c.
3. KOHLRAUSCH. l. c. blz. 77.
4. J. Am. Chem. Soc. 44, 2422, (1922).
5. l. c. blz. 77.
6. Soc. 113, 701, (1918).
7. J. Am. Chem. Soc. 42, 1648, (1920).
8. Geleverd door de Fa. INVENTUM te Bilthoven.
9. Zie KOHLRAUSCH, l. c. blz. 12.
10. MOESVELD. Over de berekening van snelheidsconstanten Kon. Akad. v. Wet. 31, 276, (1922).
11. MOESVELD, l. c. blz. 279.
12. MOESVELD, l. c.

HOOFDSTUK II.

1. ERDMANN. B. 13, 2180, (1880).
2. DUBRUNFAUT. C. r. 23, 38—44, (1846).

3. B. 13, 1915, 2130, (1880); 14, 2121, (1881).
4. Fortschritte der Physik blz. 13, (1855);
" " Chemie blz. 671, (1855).
5. B. 15, 2132, (1882); 16, 2270, (1883).
6. B. 14, 2121, (1881); 25, 1455, (1892).
7. v. LEENT. Thèse de la faculté de Bâle, Lahaye (1894).
8. SCHMÖEGER. l. c.
9. Bl. 111, 13, 625, (1895); 15, 349, (1896).
10. Z. Ph. Ch. 44, 487, (1901).
11. Ann. Chem. phys. (VII) 30, 422, (1903).
12. Z. Ph. Ch. 46, 620, (1903).
13. Chemie der Zuckerarten, 130, 990, 992, (1895).
14. Soc. 83, 1305—1313, (1903).
15. l. c.
16. Soc. 75, 213, (1899); 83, 1314, (1903); 85, 1551, (1904).
17. Ann. 331, 359, (1904).
18. Z. Ph. Ch. 44, 487, (1903).
19. Proc. Royal Soc. London 28, 273, (1879).
20. Soc. 71, 782, (1897).
21. J. Am. Chem. Soc. 30, 960, (1908).
22. J. Am. " " 31, 66, (1909).
23. l. c.
24. BÖESEKEN. The configuration of the saccharides Part. 1, 30.
25. Soc. 87, 33, (1905).
26. J. Am. Chem. Soc. 28, 114, (1906).
27. J. BIOL. Ch. 23, 145, (1915); 31, 623, (1917).
28. Kon. Akad. v. Wet., 26, 280, 540, (1917); R. 39, 88, (1920).
29. l. c. en J. Am. Chem. Soc. 30, 1767, (1908).
30. l. c. blz. 547 (citaat).
31. J. Am. Chem. Soc. 30, 960—971, (1908).
32. R. 39, 92, (1920).
33. J. Am. Chem. Soc. 31, 66, (1909).
34. R. 40, (1921). COUVERT, Diss. Delft, (1921).
35. Bl. [3] 13, 733, (1895).

HOOFDSTUK III.

1. Z. V. d. Zuck. Ind. 40, 1050, (1903).
2. J. Am. Chem. Soc. 37, 2734, (1915).
3. SUGAR. 25, 514, (1923).
4. Volgens BAU, Z. V. d. Zuck. Ind. 41, 481, (1904).

HOOFDSTUK IV.

1. O. SULLIVAN Soc. 25, 579—588, (1872); 30, 125—144, (1876).
SCHULTZ. B. 7, 1047—1049, (1874).
SOXHLET. J. f. pr. Chem. 21, 275, (1880).
HERZFELD. Ann. 220, 206—224, (1883).
EFFRONT. Bl. 3, 4, 337, 627, (1890).
J. L. BAKER & DAY. Preparation of pure Maltose. Rep.
Brit. Ass. Dublin.
SCHLIEPHACKE. Ann. 377, 164—188 (1910). Über Mutarotation
der Maltose.
2. HAWORTH & LEITCH. Soc. 115, 809, (1919).

HOOFDSTUK V.

1. B. 23, 2086, 2107, (1890).
2. B. 23, 3006, (1890).
3. Z. f. Phys. Chem. 35, 667.
4. COUVERT. Diss. Delft, (1921).
5. B. 47, 1980, (1914).
6. Soc. 107, 524, (1924).
7. Soc. 109, 1305, (1916).
8. HAWORTH & LEITCH. Soc. 109, 1314, (1916).
HAWORTH. Soc. 117, 199, (1920).
ARMSTRONG & HILDITCH. Soc. 117, 1086, (1920).
9. HAWORTH & LOWELL. Soc. 123, 294, (1923).
HAWORTH & MITCHELL. Soc. 123, 301, (1923).

HOOFDSTUK VI.

1. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, blz. 256.
2. J. Am. Chem. Soc. 39, 320, (1917).
3. ANN. 377—378, 220, (1912).
4. ANN. 338, 105, (1904).
5. COUVERT. Diss. Delft (1921).
6. PURDIE & IRVINE. Soc. 83, 1021, (1903); 85, 1049, (1904).
7. PURDIE & BRIDGETT. Soc. 83, 1037, (1903).
8. HIRST. Soc. 128, 350 (1926).
9. HAWORTH. Soc. 128, 89, (1926).
10. HUDSON. J. Am. Chem. Soc. 48, 1424, 1434, (1926).
11. Ann. 450, 21, (1926).
12. BÖESEKEN. B. 46, 2612. (1913).

HOOFDSTUK VII.

1. RINDELL, *Neue Z. f. Rübenzuckerind.* 4, 163, 170, (1880).
2. *J. f. pr. Chem.* (2) 21, 269, (1880).
3. *OST. C.* 23, 3006, (1890).
4. BOURQUELOT. *J. de Pharm.* (5) 13, 51, (1886).
5. *ANN.* 227, 224, (1885).
6. *C. r.* 134, 610, (1902).
7. *Bl.* [3] 15, 199, (1896); [3] 33, 338, 347, (1905).
8. *J. Am. Chem. Soc.* 39, 1013, (1917).
9. *B.* 55, 3132, (1922).
10. PRYDE. *Soc.* 123, 1808, (1923); *Soc.* 125, 2468, (1924).

HOOFDSTUK VIII.

1. TANRET. *Bl.* [3] 9, 200, 227, (1893).

ZUSAMMENFASSUNG.

1. HIRST & PURVES. *Soc.* 123, 1352—1360, (1923).
2. E. F. ARMSTRONG. *The carbohydrates and the Glucosides* blz. 26, (1924).
3. COUVERT. *Diss. Delft* (1921).
4. BÖESEKEN. *B.* 46, 2612, (1913).
5. BEHREND. *Ann.* 337, 105, (1904).
6. RIIBER. *B.* 55, 3132, (1922).
7. KOHLRAUSCH & HOLBORN, *Das Leitvermögen der Electrolyte* (1916).
8. MOESVELD. *Versl. Kon. Akad. v. Wet.* 31, 276, (1922).

STELLINGEN

1. De waarden door TREY gegeven (Z.f. ph. Ch. **46**, 620 (1903)) voor het geleidend vermogen van de beide melksuikervormen, kunnen op grond van diens eigen waarnemingen, onmogelijk juist zijn.
2. De vereenvoudigde methode voor de berekening van snelheidsconstanten door MOESVELD gegeven (Kon. Akad. v. Wet. **31**, 1922), berust op onjuiste aannamen.
3. Het is niet bewezen, dat de mutarotatie, die glucose opgelost in pyridine vertoont zou moeten worden toegeschreven aan den invloed van sporen vocht.
4. De waarden voor de verandering van het geleidend vermogen van fructose met boorzuur door COUVERT gegeven (Diss. Delft 1921) moeten, mede op grond van eigen uitlatingen, als minder juist worden aangemerkt.
5. De bewering van PRINGSHEIM (Zuckerchemie blz. 141): "Kein Zucker geht spontan in sein Epimeres über. Für die Stellung des Hydroxyls und des Wasserstoffs am glucosidischen Kohlenstoffatomes gilt dies nur im kristallisierten Zustande", is niet houdbaar.
6. Het door GILLIS (R. **39** 1920) bestudeerde overgangspunt van α -melksuiker \rightarrow β -melksuiker bij $93,5^\circ$, heeft zonder meer, voor de bereiding van de zuivere β -modificatie weinig praktische waarde.
7. De door RIIBER uitgesproken stelling (B. **55** 3132, 1924), dat suikers, die in oplossing afnemende specifieke draaiing vertoonen, dilatatie ondergaan, is waarschijnlijk niet juist.
8. Voor de beoordeeling van de zuiverheid van tal van organische verbindingen is de bepaling van het spec. geleidend vermogen een belangrijk criterium. De snelle bepaling maakt meerdere toepassing gewenscht.
9. Teneinde de vergelijking van de resultaten, verkregen door bepaling van het geleidend vermogen, te vereenvoudigen, is het noodzakelijk, dat het ijken van weerstandsvaten wordt genormaliseerd.

10. De groote invloed, die sporen boorzuur op het geleidend vermogen van fructose-oplossing oefenen zou als grondslag kunnen dienen voor het aantoonen ev. bepalen van boorzuur of fructose in geringe concentraties.
11. De oorzaak, waardoor de gegeven methoden voor de bepaling van salicylzuur in vruchtensappen, geen juiste waarden leveren voor het sap van roode bessen, is niet bekend.
12. De meening, dat het moeilijk doordringen van impregneervloeistof in hout zou zijn te wijten aan het ontstaan van een „windkussen” (v. D. KLOES, Onze bouwmaterialen: Het Hout, blz. 160) is in strijd met de techniek van het impregneeren.
13. De stelling van DE VISSER (Proefschrift Delft 1925), luidende: „het stoomen van hout voor het creosoteeren heeft alleen zin, wanneer het hout nat is (meer dan 35 % water bevat), doch ook dan is de verbetering van het opnemend vermogen nog gering. Het stoomen van droog hout is beslist schadelijk,” is door hare algemeenheid niet houdbaar.
14. Het groote verschil in physische eigenschappen van kernen en schalen ten behoeve van de palmolie-winning maakt een meer economische scheiding mogelijk, als de nog veelvuldig toegepaste met behulp van kleisuspensies.
15. Het gebruik van latex voor de conserveering van vruchten zal practisch niet van groot belang worden.
16. Het oordeel over de factoren die het verband regelen, dat er bestaat tusschen de bemesting en de houdbaarheid van groenten bij conserveering, wordt veelal gegeven, zonder voldoende bewijsmateriaal (zie o.a. Dr. K. STAHL, Konserven Industrie, blz. 159, 1922).
17. Een van de meest economische stationaire ovens voor de verkoling van hout is de Zweedsche oven van Aminoff.
18. De mogelijkheid voor den bouw van moderne verkolingsapparaten voor hout in onze Koloniën is in belangrijke mate verminderd, door de syntetische bereiding van de bijproducten.
19. Tusschen voortbrenging en technische verwerking van bodemproducten bestaat een zeer nauw verband. Dit wordt dikwijls onvoldoende erkend tot schade van de belanghebbende partijen.
20. De studie van het in vorige stelling genoemde verband is voor den a.s. Landbouwkundig-Ingenieur een niet af te wijzen eisch.