

Lösung von Ferridcyankalium mit einigen Tropfen einer oxydulfreien Eisenchloridlösung ist, in der That aufgefunden. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung in der grossen Oberfläche des metallischen Kupfers ihren Grund.

Dreizehntes Capitel.

Traubenzucker.

(Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Harnzucker.)

1 Grm. schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak = 0,114 Grm. Traubenzucker.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers gründet sich auf die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung durch diesen Körper. Das Kupferoxyd ist jedoch nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich, welche fixe organische Säuren, wie Weinsäure oder Citronensäure, enthalten. Wenn eine solche Kupferlösung mit Traubenzucker erwärmt wird, so wird sie zuerst grünlich und trüb, dann wechselt die Farbe rasch bei fortschreitender Erwärmung durch verschiedene Töne von Braun und Grün, bis sie endlich in ein brennendes Roth übergeht. Es ist dies die Farbe des Niederschlags, welcher Kupferoxydul ist. Mit dieser Kupferflüssigkeit wurde die Gegenwart des Traubenzuckers schon seit längerer Zeit, nach Trommer, entdeckt und später, nach Barreswill, bestimmt. Am vollständigsten wurde diese Analyse durch Fehling *) ausgebildet. Er bestimmte das Verhältniss des Kupfersalzes zu dem Traubenzucker auf empirischem Wege und gab eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeiten an, welche bei der Ausführung der Arbeit am zweckmässigsten erscheint.

Fehling fand, indem er zu einem bestimmten Volum Kupferlösung eine titrirte Lösung vom Zucker setzte, bis das Kupfersalz vollkommen zersetzt war, dass auf 1 At. Traubenzucker 10 At. Kupfervitriol kamen. Diese Thatsache wurde auch von Neubauer bestätigt. Danach würden 180 Traubenzucker 1246,8 Grm. Kupfervitriol zersetzen, oder auf 5 Grm. Traubenzucker kommen 34,64 Grm. Kupfervitriol. Lösen wir diese Menge Kupfervitriol zu 1 Litre Flüssigkeit, so werden 100 CC. dieser Flüssigkeit einem halben Gramm Traubenzucker entsprechen.

Damit die Kupferlösung ihrem Zwecke entspreche, darf sie durch längeres Stehen, durch Licht und Wärme keine Zersetzung erleiden. Dieses findet aber nur bei Beobachtung gewisser Verhältnisse statt.

Die Kupferlösung wird in folgender Art bereitet: Man wäge 34,64 Grm. reinen lufttrockenen Kupfervitriol genau ab und löse ihn in 160 CC. destillirtem Wasser. Auf der anderen Seite löse man 150 Grm.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 72, S. 106.

neutrales weinsaures Kali in 600 — 700 CC. ätzender Natronlauge von 1,12 specif. Gewicht in der Litreflasche selbst auf und füge die Kupfervitriollösung allmählig hinzu, und nach geschehener Auflösung fülle man die Litreflasche bis an die Marke an.

Diese Flüssigkeit wird gewöhnlich in der Art angewendet, dass man eine bestimmte Menge derselben in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt, wobei sie selbst nicht getrübt werden darf und nun die zuckerhaltige Flüssigkeit hinzufügt, bis zuletzt alles Kupfersalz zersetzt ist. Es tritt dies erst rasch in der Siedhitze ein und man muss die Schale so lange über der Flamme lassen und sie nur zuweilen abnehmen, damit das Kochen unterbrochen und durch Absetzen des Niederschlags die blaue Farbe der Flüssigkeit sichtbar werde. Eine Flüssigkeit, die umgerührt ganz roth erscheint, hat nach dem Absetzen oder Filtriren noch häufig einen Stich ins Blaue. Am besten erkennt man, dass die Zersetzung noch nicht beendet sei, daran, dass beim Eintröpfeln von neuer Zuckerlösung auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich eine hellgelbe Wolke zeigt. Dies ist das Hydrat des Kupferoxyduls, welches durch längeres Erhitzen die hochrothe Farbe annimmt. Um es also deutlich wahrzunehmen, wird die Flüssigkeit so lange nicht bewegt. Wenn die hellgelbe Wolke erschienen ist, schüttelt man um und giebt von neuem einige Tropfen Zuckerlösung hinzu. Macht man den Versuch in einer Kochflasche, so sieht man die hellgelbe Schicht durch das Glas ganz deutlich obenauf liegen. Diese Farbenveränderung tritt bei concentrirten Flüssigkeiten deutlicher als bei verdünnteren ein, bei stark alkalischen und sehr heissen rascher, als bei weniger alkalischen und kälteren. Sobald der letzte Tropfen Zuckerlösung keine Wölken mehr erzeugt, liest man die Menge der verbrauchten Flüssigkeit ab. Sie enthält diejenige Menge Zucker, welche der in Anwendung genommenen Kupferlösung entspricht, und wird danach auf ihren Procentgehalt berechnet.

Diese Methode weicht von den bisher üblichen dadurch ab, dass die zu untersuchende Flüssigkeit und nicht die Maassflüssigkeit in die Bürette kommt. Es ist dies allerdings ein Uebelstand, welcher mit der jetzigen Methode verknüpft ist. Alle festen, zuckerhaltigen Körper müssen deshalb erst in eine Lösung von bestimmtem Volum verwandelt werden, ehe man sie aus der Bürette eingiessen kann.

Es lag dadurch der Wunsch nahe, der Zuckeranalyse eine mehr directe Form zu geben, nämlich das Kupferoxydul als das Maass des Zuckers anzusehen und seine Menge durch Lösung in Salzsäure und Abmessung mit Chamäleon zu bestimmen.

Leider hat diese Methode, wie auch schon Schwarz gefunden, welcher sie zuerst andeutete, noch nicht zu übereinstimmenden Resultaten geführt. Eine Kupferflüssigkeit von anderer Zusammensetzung giebt auch andere Resultate, ohne dass die Umstände genau bekannt sind, wodurch sich die Resultate ändern. Die besten Resultate erhält

man, wenn man dieselbe Kupferflüssigkeit, mit der man die Analyse machen will, mit reinem Traubenzucker vorher bestimmt. Da man vorher die Menge des Zuckers nicht kennt, so kann man auch die Menge der Kupferlösung nicht so nehmen, dass sie einem bestimmten Verhältniss zum Zucker entspreche. Ich will hier die Versuche mittheilen, welche ich zur Aufklärung dieses Punktes angestellt habe.

Aus einem sehr reinen geläuterten Honig waren dicke Massen von Honigzucker herauskrystallisirt, die sich zu diesen Versuchen zu eignen schienen. Sie wurden auf einem Trichter rein ablaufen gelassen, in sehr wenigem Wasser mit etwas Weingeist durch Wärme gelöst, filtrirt und noch einmal krystallisirt. Die Krystalle wurden mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und über Chlorcalcium vollkommen getrocknet. Sie waren vollkommen farblos. Dieser Zucker ist sehr süß, was bei künstlichem Stärkezucker häufig weniger der Fall ist. Man kann ihn als sehr reinen natürlichen Honig- oder Traubenzucker betrachten.

Von diesem Zucker wurden 0,5 Grm. abgewogen, in Wasser gelöst und ein Ueberschuss von alkalischer weinsaurer Kupferlösung hinzugefügt; das Ganze wurde bis zum Kochen und vollständigen Niederschlagen des Kupferoxyduls erhitzt. Wenn man das Gefäß etwas neigt, so sieht man am Rande deutlich, ob die Flüssigkeit eine blaue Farbe hat, was nothwendig ist. Sollte es nicht der Fall sein, so muss man eine grössere Menge der Kupferlösung hinzufügen. Wenn das Kupferoxydul brennend roth erscheint, so ist zu wenig Kupferlösung vorhanden. Wenn letztere im Ueberschuss ist, sieht das Kupferoxydul tief violett aus. Die rothe Farbe des Niederschlags wird durch die blaue der Lösung fast ganz gedeckt, sowie auch galvanisch gefälltes Kupfer inmitten einer Kupfervitriollösung fast schwarz aussieht.

Wenn die Flüssigkeit einige Zeit gekocht hat und noch überschüssiges Kupfer in Lösung durch die blaue Farbe erkannt wird, so lässt man sie etwas erkalten, bringt sie auf ein Filtrum und wäscht sie mit Wasser aus. Den Trichter stellt man auf eine weithalsige Flasche, stösst das Filtrum durch und spritzt den grössten Theil des Niederschlags in die Flasche. Das Filtrum bringt man in die Fällungsflasche zurück, setzt Salzsäure und etwas Kochsalz zu, zerreisst es durch Umschütteln und titrirt zuerst diesen Theil aus der bis 0 gefüllten Chamäleonbürette, und dann sogleich die grosse Menge, welche ebenfalls in Salzsäure gelöst worden ist. Wenn sich auch noch eine Trübung von Kupferchlorür darin befindet, so schadet dies nichts, indem dieselbe während des Zusatzes des Chamäleons verschwindet und die vorher farblose Lösung die grüne Farbe der Kupferoxydsalze annimmt. Der Punkt der Vollendung der Operation ist leicht zu erkennen; die rein grüne Farbe der Lösung nimmt von der rothen des Chamäleons einen violetten Schein an. Jetzt wird abgelesen. Den Titre des Chamäleons nimmt man am besten mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak und berechnet die gebrauchten CC. Chamäleon auf dieses Salz und dann auf Traubenzucker.

0,5 Traubenzucker gebrauchten in sechs Versuchen

1) 47,3 CC. Chamäleon

2) 46,7 „ „

3) 47 „ „

4) 49 „ „

5) 45,3 „ „

6) 46,2 „ „

im Mittel 46,916 CC. Chamäleon.

1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak war = 10,7 CC. Chamäleon.

Obige 46,916 CC. Chamäleon sind demnach = 4,384 Grm. des Eisendoppelsalzes = 0,5 Grm. Traubenzucker; folglich 1 Grm. Traubenzucker = 8,768 Grm. Eisendoppelsalz, und 1 Grm. dieses Salzes = $\frac{1}{8,768} = 0,114$ Grm. Traubenzucker.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak genau $\frac{1}{7}$ metallisches Eisen enthält, so ergibt sich daraus auch die Beziehung zu metallischem Eisen, im Fall man sich des Eisendrahtes zur Titrenehmung bedient hätte.

Die oben erhaltenen Zahlen der Chamäleonmenge für eine gleiche Menge Traubenzucker lassen allerdings den Wunsch nach grösserer Uebereinstimmung übrig, und auch Schwarz hat die Umkehrung seiner Kupferbestimmung nicht zur Zuckeranalyse empfehlen zu können geglaubt. Gleichwohl ist die Uebereinstimmung fast eben so gross, als bei der ersten Zuckerbestimmungsmethode.

Mittelst dieser Methode kann man die Quantität des Traubenzuckers in natürlichen Säften und Früchten bestimmen.

2 Grm. einer Feige wurden, in dünne Scheiben zerschnitten, mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit abfiltrirt. Die erste Abkochung wurde für sich mit alkalischer Kupferlösung gekocht und in bekannter Weise behandelt. Das in Salzsäure gelöste Kupferoxydul erforderte 81,6 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 10,7 CC.); die zweite Abkochung erforderte 25,6 CC. Chamäleon; und zuletzt wurden die faserigen Reste der Feige noch mit Kupferlösung gekocht, auf dem Filtrum die roth gewordenen Stücke ausgesüsst, dann mit Salzsäure übergossen und abfiltrirt. Sie zerstörten nur noch 1,8 CC. Chamäleon. Es sind also im Ganzen 109 CC. Chamäleon verbraucht worden. Diese berechnen sich zu 10,19 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, und diese mit 0,114 multiplicirt, geben 1,16166 Grm. Traubenzucker in 2 Grm. Feige, = 58,083 Proc.

Da sich das Gewebe der Feige und anderer getrockneter Früchte so schwer zertheilen lässt, so versuchte ich die Stücke mit grobkörnigem Quarzsande zu zerstossen. Es geschah in einem grossen messingenen Mörser. Durch allmählig vermehrten Zusatz von Sand verwandelt sich die anfänglich zähe, klumperige Masse in ein ganz gleichmässiges,

feuchtes Pulver, welches das Wasser mit grosser Leichtigkeit durchlässt. Es wurde auf ein Filtrum gebracht und mit kochendem Wasser ausgelaugt, bis das abfliessende Wasser mit alkalischer Kupferlösung im Sieden ganz klar blieb. Die fernere Behandlung geschah wie oben. Die Hauptmasse des Kupferoxyduls wurde in eine 500 CC. Flasche gespült und mit Salzsäure versetzt. Es entstand eine reichliche Menge von Kupferchlorür, welche sich nicht löste, bis ein guter Zusatz von Chlorkalium hinzukam. Die Flasche wurde bis an die Marke angefüllt, umgerüttelt und daraus 100 CC. herauspipettirt. Sie forderten

1) 20,4 CC.

2) 20,4 „

im Ganzen also 102 CC.

Das Filtrum allein gebrauchte 2,2 CC. Chamäleon und der Nachlauf des Filtrats 2,8 CC., im Ganzen also 107 CC. Chamäleon = 10 Grm. Eisendoppelsalz = 1,14 Grm. Traubenzucker. Dies macht 57 Proc.

Die Uebereinstimmung mit der vorigen Probe ist genügend, da die einzelnen Stücke einer Feige nicht als vollkommen gleichhaltig an Zucker können angesehen werden.

10 CC. frisch gepresster Saft einer süssen Orange, in bekannter Weise behandelt, erforderten 38,5 CC. Chamäleon = 3,6 Grm. Eisendoppelsalz; diese entsprechen 0,4104 Grm. Traubenzucker oder 4,104 Proc., wenn wir das specif. Gewicht des Saftes nicht näher berücksichtigen.

Die Beispiele reichen hin, um zu zeigen, dass das Verfahren sich sehr gut zur Bestimmung des Zuckers in natürlichen Säften und Früchten eignet. Man wird damit den Zuckergehalt des Mostes der Trauben in verschiedenen Perioden der Reife, von verschiedenen Reben und Standorten, der Würze, des Bieres, des gegohrenen Weines, der süssen Beeren, des diabetischen Harns bestimmen können.

Die Säfte gefärbter Früchte könnten nach diesem Verfahren direct, nach Fehling nach vorheriger Klärung mit Kalkmilch und Thierkohle, analysirt werden.

Es ist noch zu bemerken, dass eine verdünnte Lösung von Traubenzucker oder von Honig durch Chamäleon sogleich roth gefärbt wird, und dass die Farbe längere Zeit stehen bleibt.

Ein zerrissenes, in Wasser suspendirtes Filtrum entfärbt die Chamäleonflüssigkeit sehr langsam, etwa so, wie die verdünnte Farbe von selbst verschwindet, und es kann damit die plötzliche Zerstörung der Farbe durch das Kupferchlorür gar nicht verwechselt werden.

Rohrzucker und rohrzuckerhaltende Flüssigkeiten, wie der Saft der Runkelrübe, des Zuckerrohrs, des Zuckerahorns müssen einer vorläufigen Operation unterworfen werden, wodurch der Rohrzucker in Traubenzucker übergeführt wird. Es geschieht durch andauerndes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Von Runkelrübensaft werden 15 bis

20 CC. mit 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 engl. Schwefelsäure und 5 Wasser) zwei Stunden lang in einer Kochflasche im Wasserdampfbade erwärmt, dann sogleich die Kupferflüssigkeit zugesetzt und die Fällung des Kupferoxyduls bewirkt. 100 Thle. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) sind gleich 95 Thln. Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$). 10 CC. der Fehling'schen Kupferlösung sind gleich 0,0475 Grm. Rohrzucker, und die vor diesem Capitel stehende Zahl von Traubenzucker muss, um für Rohrzucker zu gelten, mit $\frac{95}{100}$ multiplicirt werden.

Die Verwandlung von Stärke in Traubenzucker kann auf dieselbe Weise, jedoch weniger sicher bewirkt werden. 1 Grm. Amylum wird in 10 CC. kaltem Wasser aufgeschlämmt und unter Umschwenken zu Kleister gekocht, dann 12 Tropfen obiger verdünnter Schwefelsäure zugesetzt und 6 bis 10 Stunden gekocht oder 24 bis 36 Stunden im Dampfbade erhitzt, wobei das verdunstete Wasser ersetzt werden muss. Die Prüfung, ob alles Stärkemehl in Traubenzucker verwandelt sei, ist sehr umständlich und besteht eigentlich in mehreren wirklichen Analysen bei zwischenzeitlicher Erhitzung von einigen Stunden, wobei man sieht, ob die Zuckermenge nicht mehr zugenommen habe.

Es ist noch zu bemerken, dass auch Milchzucker die alkalische Kupferlösung direct zersetzt, aber in ganz anderem Verhältniss als Traubenzucker, denn während 1 Grm. des letzteren 6,928 Grm. Kupfervitriol zersetzt, reducirt 1 Grm. Milchzucker, nach Neubauer, 4,331, nach Mathäi 4,158 Grm. Kupfervitriol, und 10 CC. der Fehling'schen Probenflüssigkeit entsprechen 0,08 Grm. Milchzucker.

Im Allgemeinen lässt die ganze Methode der Zuckerbestimmung noch Manches zu wünschen übrig, und es muss künftigen Arbeiten vorbehalten bleiben, neue Methoden zu finden oder die alten zu verbessern.

Vierzehntes Capitel.

Blutlaugensalz (Ferrocyankalium).

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
72) 2 At. Blutlaugensalz	$2(\text{FeCy} + 2\text{KaCy} + 3\text{aq.})$	422,22	42,222 Grm.	0,42222 Grm.