

Ueber die Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferoxydhydrat von E. Salkowski.

(Aus dem chem. Laboratorium des patholog. Instituts zu Berlin).
(Der Redaction zugegangen am 27. Januar.)

Ich habe vor einigen Jahren angegeben¹⁾, dass der Traubenzucker eine Verbindung mit Kupferoxydhydrat bildet, welche die beiden Bestandtheile in dem Moleculat-Verhältniss 1:5 enthält. Ich erschloss die Existenz dieser Verbindung hauptsächlich aus dem Umstand, dass ein Gemisch von 1 Mol. Traubenzucker 5 Mol. Kupfersulfat und 10 Mol. Natronhydrat ein zuckerfreies Filtrat gibt und der sich bildende blaue Niederschlag reichlich Zucker enthält, während bei Anwendung von weniger Kupfersulfat das Filtrat zuckerhaltig ist. Direct analysirt ist die Verbindung nicht, da sie sich während des Auswaschens zersetzt.

Worm-Müller und Hagen²⁾ haben vor Kurzem diese Beobachtungen aufgenommen. Auch sie haben eine Zurückhaltung von Zucker durch ausfallendes Kupferoxydhydrat constatirt, sind jedoch zu der Ansicht gelangt, dass es sich dabei nicht um eine chemische Verbindung, sondern um eine mechanische Zurückhaltung handelt. Diese Ansicht stützt sich einmal auf gewisse Eigenthümlichkeiten des Niederschlages, betreffs deren ich mit Worm-Müller und Hagen übereinstimme, ohne dieselbe Consequenz zu ziehen (ich komme auf diesen Punkt noch zurück), andererseits aber auch (und ganz vorwiegend) auf, von den meinigen abweichenden, Beobachtungen. W. M. und H. finden nämlich, dass beim Mischen von Zucker, Kupfersulfat und Natron-

¹⁾ Pflüger's Archiv, Bd. V, S. 220.

²⁾ Ebendasselbst, Bd. XVII, S. 568.

oder Kalilauge in den von mir angegebenen Verhältnissen das Filtrat regelmässig ganz beträchtliche Mengen Zucker enthält.

Diese Angabe hat mich zur Wiederholung meiner Versuche genöthigt und es hat sich gezeigt, dass W. M. bei strengem Einhalten der, von mir selbst angegebenen, Verhältnisse Recht hat, dass im Filtrat in der That stets Zucker nachweisbar ist. Ich konnte mich indessen selbstverständlich bei diesem Resultat nicht so leicht beruhigen. — In der Ueberzeugung, dass ich auch früher richtig beobachtet habe¹⁾, variierte ich die Verhältnisse der Mischung und es stellte sich bald heraus, dass meine Beobachtung in der That richtig, meine Angaben aber ungenau gewesen sind. Man erhält zuckerfreie Filtrate, wenn man die Menge des Alkalis steigert, so dass das Filtrat stark alkalisch reagirt. Man wählt zweckmässig 1 Mol. Traubenzucker, 5 Mol. Kupfersulfat und 11 Mol. Natronhydrat. Eine weitere Einschränkung ist die, dass die Zuckerlösung nicht zu verdünnt sein darf: die Gesamtmischung darf nicht unter 1% oder höchstens 0,5% Zucker enthalten. — Zum Belege führe ich nunmehr die einzelnen Versuche an. Da es sich um streitige Angaben handelt, so halte ich es für nothwendig, die Versuchsbedingungen ausführlich anzugeben.

Der Traubenzucker war als chemisch reiner von Marquart in Bonn bezogen: für die erste Versuchsreihe wurde er noch aus Alkohol umkrystallisirt, für die folgenden ist dies nicht geschehen. Er wurde zuerst längere Zeit bei 40°—60°, dann bei 105° bis zum constanten Gewicht (d. h. Schwankungen in den $\frac{1}{10}$ Milligr) getrocknet, schnell 7,200 gr. abgewogen und zu 100 Cc. gelöst. Das betreffende Kölbchen fasste bei 14° R. bis zur Marke 100,080 gr. Wasser.

Die Natronlauge war auf eine Schwefelsäure titrirt (in der Hitze und unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator): zur Feststellung des Gehaltes der Schwefelsäure wurde ein Theil derselben auf $\frac{1}{10}$ verdünnt und je 20, 20 und

¹⁾ Meine früheren Versuche sind mit Traubenzucker angestellt, nicht mit diabetischem Harn, wie W.-M. vermuthet.

30 Cc. mit BaCl_2 gefällt. Es wurden so erhalten: 0,2328 — 0,2327 — 0,3496 BaSO_4 . Daraus berechnen sich 48,94 gr. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ im Liter, d. h. die Säure war 99,9% einer normalen. 100 Cc. Natronlauge entsprachen 101,25 Schwefelsäure, also ist die Natronlauge nicht ganz normal, sondern 101,1% einer normalen. Zur Herstellung der Kupferlösung diente, einige Tage vorher umkrystallisirter, völlig reiner Kupfervitriol: 199,52 gr. wurden zu 1 Liter gelöst.

Mischt man 25 Cc. der Kupferlösung und 40 Cc. Natronlauge, so sollte die Flüssigkeit resp. das Filtrat schwache Alkalescenz zeigen, nämlich entsprechend dem etwas zu hohen Gehalt an Natron. Für 40 Cc. derselben würde der Ueberschuss 0,5 Cc. Normalsäure sättigen. Die Alkalescenz zeigt sich nun etwas höher, wenn man die Mischung in der Kälte macht, geringer, wenn man sie vorher kocht. Folgende Beispiele mögen dies zeigen.

I. 25 Cc. Kupferlösung, 40 Natron auf 100 verdünnt, heftig durchgeschüttelt, nach 2 Minuten filtrirt und mit $\frac{1}{4}$ Normalsäure titirt. 50 Cc. brauchen 0,35 Schwefelsäure, also 100 Cc. 0,70 Schwefelsäure statt 0,5 Cc.

II. Dieselbe Mischung auf 250 Cc. gebracht, filtrirt, 125 Cc. Filtrat brauchen 0,43, das Ganze also 0,86 Cc.

III. Dieselbe Mischung stark gekocht, dann nach dem Erkalten wieder auf 250 Cc. und filtrirt. 125 Cc. Filtrat entsprechen 0,16 Cc. Schwefelsäure, das Ganze also 0,32 statt 0,5 Cc.

IV. Dieselbe Mischung gleichfalls gekocht. 125 Cc. Filtrat brauchen 0,15, das Ganze also 0,30 Cc.

Das geringe Minus bei der Reaction in der Hitze rührt vielleicht davon her, dass das Filtrirpapier etwas Alkali zurückhält. Schüttelt man verdünnte Natronlauge mit Filtrirpapier und lässt ein bis zwei Tage damit in Berührung, so ist das Filtrat etwas ärmer an Alkali. 10 Cc. der obigen Normallauge wurden auf 200 Cc. verdünnt, im Kolben mit Filtrirpapier geschüttelt und 48 Stunden damit in Berührung gelassen. 100 Cc. abfiltrirt. Das Filtrat sättigte 4,70 Cc. Normalsäure statt 5,06 Cc.

Was das Plus an Alkali bei der Mischung in der Kälte

betrifft, so kann dieses wohl nur von unvollständiger Umsetzung herrühren: jedenfalls darf man, wenn man Lösungen von richtigen Mol.-Verhältnissen herstellen will, die Kupferlösung nicht auf die Natronlauge stellen. Geht man dagegen darauf aus, Mischungen von Natronlauge und Kupfersulfat zu erhalten, welche neutral reagiren, so muss man eine der beiden Lösungen empirisch feststellen und nicht nach dem Mol-Verhältniss.

Mischte ich 10 Cc. Zuckerlösung (= 0,72 gr. Zucker), 25 Cc. Kupferlösung und 40 Natronlauge, so standen diese Körper in den Mol-Verhältnissen 1 : 5 : 10. Die Mischung geschah, wo es nicht besonders angegeben, stets in der angegebenen Reihenfolge (Zucker, Kupfer, Natron), in einem trocknen Kolben. Während des Zutropfens des Natron wurde öfters ungerührt und nach Eintragen desselben heftig durchgeschüttelt, dann vor dem Filtriren 15 bis 20 Minuten gewartet, die Mischung alsdann auf ein trockenes Faltenfilter gebracht. Die Filtration geht immer sehr langsam von Statten — ich musste mich daher zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im Filtrat mit einem gemessenen Theil desselben begnügen. Zur Bestimmung des Zuckers wurde das Filtrat mit Fehling'scher Lösung erhitzt, das Kupferoxydul abfiltrirt und als CuO oder Cu_2S gewogen. Die Fehling'sche Lösung wurde vor dem Gebrauch frisch gemischt: es kamen in der Regel 10 Cc. derselben in Anwendung, und das Gesamtvolumen des Filtrates, der Fehling'schen Lösung und des zum Nachspülen verwendeten Wasser betrug durchschnittlich 50 Cc. Die Mischung wurde zuerst auf freiem Feuer bis zum beginnenden Sieden, alsdann noch eine halbe Stunde auf einem heftig kochenden Wasserbad erhitzt und zwar in einer Schale, weil man Spuren von Oxydul auf dem weissen Hintergrund am besten sieht. Nur in einzelnen Fällen, die besonders angegeben, ist 5 Minuten auf freiem Feuer gekocht und dann nicht weiter erhitzt. Fast ausnahmslos wurde das Filtrat vom Kupferoxydul noch $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt: eine nachträgliche Ausscheidung von Oxydul ist niemals beobachtet. (Kleine Mengen von Oxydul, die nur einen

rothen Hauch auf der Schaale darstellen, sieht man erst, wenn man die blaue Lösung abgiesst.) Das Kupferoxydul wurde auf einem mit Salzsäure ausgezogenem, gut gewaschenen schwedischen Filter von 8 Cm. Durchmesser gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen; in wenigen Minuten war die ganze Procedur des Filtrirens und Auswaschens beendigt, so dass die Gefahr der Oxydation des Cu_2O und Wiederauflösung in der alkalischen Flüssigkeit wohl nicht hoch anzuschlagen ist. Das Cu_2O wurde bei sehr kleinen Mengen nach heftigem Glühen als Oxyd gewogen, bei irgend grösseren Mengen durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Cu_2S übergeführt. — Soxhlet¹⁾ hat kürzlich diese gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers für unausführbar erklärt und zwar desshalb, weil ein und dieselbe Menge Zucker etwas verschieden grosse Mengen CuO zu Cu_2O reducirt, je nach der Grösse des vorhandenen Ueberschusses von CuO ; mehr, wenn viel CuO vorhanden ist, weniger, wenn der Ueberschuss geringer ist. Die Zahlen von Soxhlet mit Fehling'scher Lösung zeigen allerdings erhebliche Differenzen in der Relation zwischen Traubenzucker und CuO ²⁾, trotzdem zeigen Einzelbestimmungen sehr grosse Uebereinstimmung, wenn die Versuchsbedingungen möglichst gleichmässig eingehalten werden, wie folgender Versuch zeigt.

Traubenzuckerlösung von ungefähr 1 Procent; Bestimmung des Cu_2O nach Ueberführung in Cu_2S .

- 1) 10 Cc. zuerst zum Kochen erhitzt, dann 20 Minuten auf heftig kochendem Wasserbad; erhalten 0,2080 Cu_2S ;
- 2) 10 Cc. ebenso 30 Minuten; erhalten 0,2088 Cu_2S ;
- 3) 10 Cc. 30 Minuten auf freier Flamme erhitzt; 0,2125 Cu_2S .

Daraus berechnet sich der Zuckergehalt:

- 1) 0,943 %.
- 2) 0,947 %.
- 3) 0,964 %.

¹⁾ Chem. Centralblatt, 1878, S. 218 ff.

²⁾ Das von Soxhlet, S. 233, in einem Versuch gefundene Äquivalentverhältniss von 1 : 8,52 (statt 1 : 10) zwischen Traubenzucker und CuO betrifft ganz abnorme Verhältnisse, die bei der Ausführung von Bestimmungen nicht vorkommen.

Das ist eine Uebereinstimmung, die allen Anforderungen entspricht.

Auch die mit Salzsäure extrahirten Filter hielten aus Fehling'scher Lösung häufig etwas Kupfer zurück. Sie sahen dann nach dem Trocknen leicht bläulich aus und hinterliessen nach dem Glühen eine durch CuO schwarzgefärbte Asche. Die Menge derselben schwankte in einer Reihe direct darauf gerichteten Versuche mit heisser Fehling'scher Lösung zwischen 1,2 und 2,0 Milligr. und betrug im Mittel 1,75 Milligr. In späteren Versuchen, bei denen auf die Anwesenheit von Zucker untersucht wurde, erhielt ich indessen noch geringere Werthe: 0,8 bis 0,9 Milligr. Ich habe mich danach für berechtigt gehalten, bei der Berechnung des Zuckers aus dem CuO 1,0 Milligr. abzuziehen. Aus einer, noch mit einer weiteren Menge Natronlauge versetzten, Fehling'schen Lösung kann weit mehr CuO zurückgehalten werden: es wurden so bei directen Versuchen 7 bis 8 Milligr. erhalten. Dies scheint einzutreten, sobald das Papier von der Natronlauge merklich angegriffen wird: die obigen Zahlen gelten also nur für stark (etwa auf das 5fache) verdünnte, heisse, nicht weiter mit Alkali versetzte Fehling'sche Lösung.

Ich gehe nunmehr zur Mittheilung der Versuche selbst über. Es sind dazu 3 Zuckerslösungen benutzt, alle im Verhältniss von 7,20 auf 100, die mit A, B und C bezeichnet werden sollen. Die Kupferlösung und Natronlauge war in allen Versuchen dieselbe. — Was die Berechnung des ungefällt gebliebenen Zuckers betrifft, so wurden dabei 2 Voraussetzungen gemacht: 1) dass das Gesamtvolumen der Mischung gleich sei der Summe der Volumina der Constituenten, und 2) dass das Volumen des Niederschlags = Null sei. Die erste Voraussetzung ist nicht nachgewiesen und die zweite ist sicher nicht ganz richtig: der ungefällt gebliebene Antheil des Traubenzuckers wird dabei zu hoch gefunden: ich habe also die Annahme zu meinen Ungunsten gemacht. In der ersten Versuchsreihe mit Traubenzuckerlösung A sind stets 10 Cc. von dieser und 25 Cc. Kupferlösung angewendet, dagegen wechselnde Mengen Natronlauge.

Versuche mit Zuckerlösung A.

Nr. des Versuchs	Natronlauge i. Ge.	Gesamt- volumen der Mischung.	Verhalten des Filtrates.			Zur Be- stimmung des Zuckers verwendet	Darin er- halten- CaO resp. Ca ₂ S.	Zuckermenge	
			Reac- tion	Kupfer- gehalt.	Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.			in Grm	in Proc. des ange- wende- ten.
1.	39	74	neutr.	0	stark. Red.	24,7 — ¹ / ₃	0,0806	0,1083	15,11
2.	40	75	alkal.	0		37,5 — ¹ / ₂	0,0688	0,0614	8,53
3.	41	76		0	mäss. Red.	25,3 — ¹ / ₃	0,0156	0,0194	2,69
4.	41	76		0			0,0118	0,0147	2,04
5.)	41	76		0			0,0066	0,0076	1,06
6.	42	77		0	schw. Red.	25,7 — ¹ / ₃	0,0036	0,0035	0,53
7.	42	77		0		38,5 — ¹ / ₂	0,0066	0,0051	0,70
8.	43	78		Spur, nament- anfangs.		26,0 — ¹ / ₃	0,0050	0,0054	0,75
9.	44	79		0		26,3 — ¹ / ₃	0,0012	0	0
10.)	44	79		0			0,0014	0	0

Es ist danach also allerdings richtig, dass beim Mischen von 1 Mol.-Zucker, 5 Mol.-Kupfersulfat und 10 Mol.-Natronlauge Zucker in Lösung bleibt — darin haben Worn-Müller und Hagen Recht — jedoch verringert sich die Grösse des in Lösung bleibenden Antheils fort und fort mit steigendem Alkaligehalt und wird 0 bei einem Gehalt, welcher ungefähr 11 Mol statt 10 entspricht; aller Wahrscheinlichkeit nach ist auch bei meinen früheren Versuchen Alkali im Ueberschuss vorhanden gewesen. Der gelöst bleibende Antheil des Zuckers ist fast genau umgekehrt proportional dem Alkaliüberschuss, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt.

Sehr auffallend ist dabei die Erscheinung, dass trotz des Ueberschusses an Alkali die Filtrate in der Regel kupferfrei waren, bis auf den Versuch 8, in dem, in Uebereinstimmung mit dem Gehalt des Filtrates an Kupfer, auch eine grössere Menge Zucker gefunden wurde. Die Filtrate sind aber stets kupferhaltig und zuckerhaltig, wenn man die Mischung sofort filtrirt oder vor der Filtration erheblich mit Wasser verdünnt.

Welche Vorstellung können wir uns nun von dieser

1) Die Mischung Nr. 5 ist erst nach 20 Stunden filtrirt.

2) Es fehlte eine Spur an 10 Ge.

eigenthümlichen Wirkung des Alkalis machen? Es liegt nahe, darin eine Massenwirkung zu sehen. Das Natronhydrat zersetzt, wie wir oben gesehen haben, das Kupfersulfat in der Kälte nicht vollständig: es fehlt also beim Mischen äquivalenter Mengen eine gewisse Quantität Kupferoxydhydrat für die Verbindung mit dem Traubenzucker. Man kann sich wohl vorstellen, dass die Umsetzung bei Ueberschuss an Alkali vollständiger wird und schliesslich bei einer gewissen Grösse des Ueberschusses ganz vollständig erfolgt. Die directe Prüfung dieser Voraussetzung bietet eine Reihe von Schwierigkeiten, auf die hier nicht eingegangen werden soll, die mich aber bewogen haben, darauf ganz zu verzichten. Man sieht indessen leicht, dass, wenn diese Erklärung richtig ist, der Zucker bei einem Gemisch von 1 Mol. Zucker, 6 Mol. Kupfersulfat und 12 Mol. Natronhydrat vollständig ausgefällt werden muss. Denn, wenn auch die Umsetzung nicht vollständig ist, so wird aus dem Kupfersulfat doch jedenfalls eine, zur Bildung der Zuckerverbindung in den Molecularverhältnisse 1 : 5 ausreichende, Menge Kupferoxyd in Freiheit gesetzt werden. Worm-Müller hat bereits derartige Versuche angestellt, welche ich zu wiederholen nicht für nothwendig hielt: nach denselben wird auch unter diesen Verhältnissen nicht aller Zucker gefällt. Andererseits muss, wenn dieses Deficit an Kupferoxyd die Ursache des Ueberganges von Zucker in das Filtrat ist, jedenfalls ein zuckerhaltiges Filtrat erhalten werden, wenn man 1 Mol. Zucker, 4 Mol. Kupfersulfat und 8,8 Mol. Natronhydrat mischt. Der Versuch bestätigt auch diese Voraussetzung nicht, wie folgende Versuche zeigen:

Zuckerlösung B.

Versuch 11. — 10 Cc. Zuckerlösung, 25 Cc. Kupferlösung, 44 Cc. Natronlauge. Filtrat kupferfrei. Ein Drittheil desselben mit Fehling'scher Lösung etc. gibt 0,0014 gr. Asche + CuO.

Versuch 12. — 10 Cc. Zuckerlösung, 20 Cc. Kupferlösung, 35,2 Natronlauge. Filtrat kupferfrei, gibt keine Reduction. $\frac{1}{3}$ des ganzen Filtrats gibt 0,0014 gr. Asche + CuO.

Versuch 13. — Wiederholung vom 12. Erfolg derselbe. $\frac{1}{3}$ des Filtrates (d. h. 21,7 Cc.) gibt 0,0018 Asche + CuO.

Zuckerlösung C.

Versuch 14. — 10 Cc. Zuckerlösung, 25 Cc. Kupferlösung, 43,5 Natronlauge. Filtrat kupferfrei, gibt keine Reduction. $\frac{1}{4}$ desselben gibt 0,0008 Asche + CuO.

Versuch 15. — 10 Cc. Zuckerlösung, 20 Cc. Kupferlösung, 34,8 Cc. Natronlauge. Filtrat kupferfrei, reducirt Fehling'sche Lösung nicht. 21,6 Cc. Filtrat geben 0,0010 Asche + CuO.

Also wird auch bei Anwendung von 4 Mol. Kupfersulfat auf 1 Mol. Zucker, sofern ein gewisser Ueberschuss an Alkali besteht (und zwar annähernd $\frac{1}{10}$ mehr als theoretisch erfordert), aller Zucker zurückgehalten. Mischt man dagegen 1 Mol. Zucker, 3 Mol. Kupfersulfat und 6,6 Mol. Natronhydrat, also 10 Cc. Zuckerlösung, 15 Cc. Kupfersulfat und 26,4 Natronlauge, so enthält das Filtrat reichlich Zucker. Indessen geht auch hierbei nur ein verhältnissmässig geringer Theil des Zuckers in das Filtrat über. In einem Versuch (Nr. 16) betrug der Gehalt der Mischung an ungebundenem Zucker 0,0283 gr. von 0,72 gr. angewendetem. Es scheinen danach Verbindungen des Zuckers mit weniger, als 3 Mol. Kupferoxyd zu existiren. Jedenfalls zeigen die Versuche, dass die versuchte Erklärung für die Wirkung des Alkalis nicht zulässig ist.

Man konnte nun noch daran denken, dass das Alkali sich an der Zusammensetzung der Verbindung betheilige, allein auch diese Vermuthung hat sich nicht bestätigt. — Der in Versuch Nr. 11 erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine merkliche Reaction mit HCl und BaCl₂ mehr gab. Das Washwasser reagirte zu diesem Zeitpunkt, mit Rosolsäure geprüft, noch deutlich alkalisch und enthielt etwas Zucker. Die Gesammtmenge des Filtrates betrug fast 1 Liter. Es wurde nach dem Neutralisiren mit Salzsäure eingedampft, alsdann mit Fehling'scher Lösung erhitzt etc. Erhalten 0,1422 Cu₂S = 0,0509 Zucker = 7,05 % der angewendeten 0,72 gr. Zucker.

Der Niederschlag wurde auf dem Filter in verdünnter Salzsäure gelöst, gut ausgewaschen, die Lösung auf 300 Cc. verdünnt. Es wurden an derselben folgende Bestimmungen gemacht:

1) 50 Cc. wurden zur Bestimmung des Zuckers verwendet, zu dem Zweck zuerst neutralisirt, dann mit alkalischer Seignettesalzlösung und noch etwas Fehling'scher Lösung versetzt, erhitzt etc. Erhalten $0,2234 \text{ Cu}_2\text{S} = 0,1013$ Zucker. Auf die ganze Menge berechnen sich also $0,6078$ Zucker = $84,4\%$ der angewendeten Menge. Rechnet man hiezu den im Filtrat gefundenen Zucker ($0,0509$ gr.), so ergeben sich als wiedergefunden $0,6587$ gr. = $91,49\%$. = $8,51\%$ Zucker sind also durch Oxydation zerstört.

2) Die Lösung enthielt, trotzdem das Waschwasser sich nicht mehr merklich mit HCl und BaCl_2 getrübt hatte, noch etwas Schwefelsäure. Dieselbe wurde in 50 Cc. bestimmt (heiss mit BaCl_2 gefällt, nach 14 Stunden abfiltrirt). Es wurde erhalten $0,0118 \text{ BaSO}_4 \times 6 = 0,0708$ gr.

3) In 25 Cc. die Alkalien bestimmt nach Ausfällung des Cu durch H_2S . Erhalten $0,0056 \text{ NaCl} \times 12 = 0,0672 \text{ NaCl} = 0,0264$ Na. Das Natrium ist zum Theil an Schwefelsäure gebunden — eine andere Base, wie Natrium, war im Filtrat nicht vorhanden. — Die gefundene Schwefelsäure erfordert $0,0140$ Natrium, es bleiben somit noch $0,0124$ Na. Erwägt man nun, dass das Filtrat zur Zeit, als der Niederschlag zur Analyse verwendet wurde, noch alkalisch reagirte, der Niederschlag also auch jedenfalls noch freies Alkali enthielt, so wird man gewiss nicht geneigt sein, der kleinen Menge Natron eine chemische Rolle zuzuschreiben¹⁾. Somit bleibt die Wirkung des Alkaliüberschusses einstweilen un-
aufgeklärt.

Ich bemerke noch, dass es für den Erfolg des Versuches gleichgültig ist, ob man zu der Zuckerlösung zuerst die Kupfer-

¹⁾ Selbst, wenn man annimmt, dass die Schwefelsäure nicht an Natron gebunden sei, berechnet sich das atomistische Verhältniss von Zucker zu Natron auf 4 : 1,1.

lösung hinzusetzt, und dann die Natronlauge, wie es in der Regel geschah, oder umgekehrt. Dies zeigen 2 Versuche.

Versuch 17. Zuckerlösung B. 10 Cc.; zuerst 44 Cc. Natronlauge, dann 25 Cc. Kupferlösung. Filtrat zuckerfrei.

Versuch 18. Zuckerlösung C. 10 Cc.; 34,8 Cc. Natronlauge, dann 20 Cc. Kupferlösung. Filtrat zuckerfrei; $\frac{1}{3}$ desselben gibt 0,0011 Asche + Kupferoxyd.

Aber auch bei dieser Reihenfolge ist zur vollständigen Ausfällung des Zuckers ein Ueberschuss von Natronlauge notwendig.

Versuch 19. 10 Cc. Zuckerlösung; 42 Cc. Natronlauge, 25 Cc. Kupferlösung. In $\frac{1}{3}$ des Filtrates Zucker bestimmt: im Ganzen erhalten 0,0108 gr. = 0,68% des angewendeten. Es muss auch noch erwähnt werden, dass das Filtrat regelmässig Zuckergehalt zeigt, wenn man die Mischung sofort nach dem Durchschütteln auf's Filter bringt.

In Versuch Nr. 20 wurden 10 Cc. Zuckerlösung, 25 Cc. Kupferlösung und 43,5 Cc. Natronlauge gemischt und sofort filtrirt; das Filtrat war zuckerhaltig und reducirte Fehling'sche Lösung, wiewohl schwach. 30 Cc. des Filtrates gaben 0,0105 Cu O. Zieht man hiervon 1 Milligr. ab, so berechnen sich 1,56% der angewendeten Zuckermenge. Auch trotz 20 Minuten langem Stehen kommt mitunter ein minimaler Kupfer- und Zuckergehalt des Filtrates vor.

Endlich darf nicht unerwähnt bleiben, dass auch unter den günstigsten Bedingungen die Ausfällung des Zuckers unvollständig ist, wenn die Lösung zu stark verdünnt ist. Eine 4fache verdünnte Lösung wurde noch ausgefällt, dagegen blieb bei einer 10fach verdünnten ein nicht unbeträchtlicher Theil des Zuckers in Lösung.

Versuch 21. Es wurden 50 Cc. einer Lösung von 0,72% mit 12,5 Cc. Kupferlösung und 21,7 Natron gemischt. 18,1 Cc. des Filtrates (die Hälfte des Gesamtvolumen) enthielten 0,0126 gr. Zucker, also 3,5% nicht gefällt.

Jedenfalls ist es also möglich, wiewohl allerdings nur unter bestimmten Bedingungen, Traubenzucker aus einer Lösung durch Zusatz von Kupfersulfat und

Natronlauge vollständig auszufällen oder wenigstens so vollständig, dass das Filtrat auf kochende Fehling'sche Lösung nicht mehr einwirkt. Damit ist der Haupteinwand Worm-Müller's gegen die Annahme einer chemischen Verbindung von Traubenzucker und Kupferoxyd beseitigt. Was die anderen Einwendungen betrifft, so stimme ich mit Worm-Müller in den Thatsachen überein, welche diesen zu Grunde liegen, nicht aber den Schlüssen.

W. M. beschreibt Versuche, aus denen hervorgeht, dass der Niederschlag fortdauernd Zucker abgibt und dass es auch bei noch so lange fortgesetztem Waschen nicht gelingt, ein zuckerfreies Filtrat zu erhalten. Ich pflichte ihm vollständig bei. Allein beweist dieses Verhalten irgend etwas gegen eine chemische Verbindung? Nicht das geringste: die zersetzende Wirkung des Wassers ist eine so gewöhnliche Erscheinung, dass es keines Beispiels dafür bedarf!

W. M. stützt sich weiterhin auf die Analyse des Niederschlages. Der Niederschlag zersetzt sich fortdauernd, indem das Kupferoxyd oxydirend auf den Zucker einwirkt: ich habe deshalb auch schon in meiner ersten Abhandlung auf eine Analyse desselben verzichtet. W. M. meint nun, dass trotz dieser Zersetzung die Zusammensetzung des Niederschlages an allen Stellen dieselbe sein müsse, falls es sich um eine chemische Verbindung handelt. Da dieses nun nicht der Fall ist, so liege keine chemische Verbindung, sondern ein Gemisch von Kupferoxydhydrat und Traubenzucker vor. Ich bin der Ansicht, dass sich aus der Analyse zersetzter Verbindungen überhaupt nichts schliessen lässt. Die Annahme, dass die Zersetzung ganz gleichmässig erfolgen müsse, halte ich nicht für zwingend, weil sich die Bedingungen für die Zersetzung des Niederschlages nicht an allen Stellen desselben ganz gleichmässig herstellen lassen. Ich glaube z. B. nicht, dass es gelingt, eine ganz gleichförmige Durchtränkung des Niederschlages mit Wasser herbeizuführen.

Die Möglichkeit, den Zucker vollständig auszufällen, der Eintritt der Reduction im Niederschlag, sowie die Hartnäckig-

keit, mit welcher der Zucker beim Auswaschen Tage lang festgehalten wird — alle diese Thatsachen sprechen ausserordentlich für eine chemische Verbindung. Wie soll man sich vorstellen, dass nach 2 bis 3tägigem Auswaschen, zu einem Zeitpunkt, wo die Schwefelsäure fast vollständig im Waschwasser verschwunden ist, noch 84½% des ursprünglich vorhandenen Zuckers «mechanisch» zurückgehalten sein können?

W.-M. führt einige analoge Fälle an, so die Zurückhaltung von Zucker durch Thierkohle — diese ist jedoch keineswegs eine so feste — ferner die Fällbarkeit des Traubenzuckers aus Harn durch Bleiessig; hier handelt es sich wohl ohne Zweifel gleichfalls um chemische Verbindungen. W.-M. erinnert ferner daran, wie schwierig sich manche Niederschläge, z. B. schwefelsaurer Baryt, von Alkalisalzen befreien lasse, allein hier sind es doch immer nur Spuren, welche den Niederschlägen hartnäckig anhaften, nicht aber 85% der angewendeten Substanz! Abweichend von meiner früheren Angabe, muss ich jetzt indessen nicht nur eine Verbindung von Zucker mit 5, sondern auch mit 4 Mol. Kupferoxyd annehmen; ja, der Umstand, dass bei Mischungen, die nur 3 Mol. Kupferoxyd enthalten, nicht die theoretisch erforderliche Menge Zucker im Filtrat auftritt, zwingt sogar zu der Annahme noch niedrigerer Verbindungen, welche zum Theil in Wasser löslich sein mögen.

Ich habe in meiner eiferten Mittheilung in Pflüger's Archiv noch die Ansicht ausgesprochen, dass man sich die Trommer'sche Zuckerreaction in verschiedenen Phasen verlaufend vorstellen könne, nämlich: Bildung der Zuckerkupferoxydverbindung, Auflösung derselben in überschüssiger Natronlauge, Reduction. Darin liegt implicite die Voraussetzung, dass die Verbindung von 1 Mol. Zucker und 5 Mol. Kupferoxyd in Natronlauge löslich sei, oder, was auf dasselbe herauskommt, dass ein Gemisch von 1 Mol. Zucker 5 Mol. Kupfersulfat und Ueberschuss von Natronlauge eine klare Lösung gebe. Mit dieser Voraussetzung stehen Versuchsergebnisse von Worm-Müller

und J. Hagen in einem gewissen Widerspruch. Diese Autoren finden nämlich, dass Traubenzucker auch bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses von Kalihydrat höchstens 3,5 Mol Kupferoxyd in Lösung zu halten vermag.

Dagegen habe ich Folgendes gefunden:

Mischt man 1 Mol Traubenzucker und 5 Mol Kupfervitriol (beispielsweise 2 Cc. der stets benutzten Zuckerlösung von 7,2% auf 10 Cc. verdünnt und 5 Cc. Kupferlösung) und setzt alsdann etwa 10–15 Cc. Natronlauge der Ph. g. von 1,34 spec. Gew. hinzu, so erhält man eine vollkommen klare blaue Lösung, in welcher also 1 Mol. Zucker, 5 Mol Kupferoxydhydrat in Lösung hält. Auch wenn man die Lösung stark verdünnt, bleibt sie ganz klar; die grössere Durchsichtigkeit der verdünnten Lösung gestattet ein absolut sicheres Urtheil darüber. Man muss sich nur von einer, anfangs beim Mischen mit Wasser auftretenden, Trübung nicht täuschen lassen, die auf der Entwicklung zahlloser Luftbläschen beruht. Diese tritt regelmässig beim Mischen starker Natronlauge mit Wasser ein, offenbar ist der Absorptionsefficient der Mischung für Luft geringer, wie der des Wassers. Verwendet man zum Verdünnen luftfreies Wasser, so bleibt die Anfangs-Trübung dem entsprechend aus. Natürlich gibt auch eine Mischung von 1 Mol. Zucker und 1 Mol. Kupfersulfat bei viel Natronlauge eine klare Lösung, aber selbst, wenn man 6 Mol. Kupfer auf 1 Mol. Zucker nimmt, bekommt eine fast ganz klare Lösung, aus der sich allmählig eine bläulich-weiße Trübung absetzt. Starke Kalilauge verhält sich etwas anders — hier sind nicht so sicher klare Lösungen zu erhalten. Selbstverständlich soll damit nichts gegen die Beobachtungen von Worm-Müller und Hagen gesagt sein; die Versuchsbedingungen dieser Autoren unterscheiden sich von den meinigen namentlich durch die Verwendung einer weit schwächeren Kalilauge; allein die von ihnen erhaltene Resultate gelten eben nur für bestimmte Versuchsbedingungen und lassen sich nicht verallgemeinern — etwa dahin, dass der Traubenzucker überhaupt nicht im Stande sei, 5 Mol Kupferoxyd in Lösung zu halten. Meine

Versuche zeigen vielmehr, dass er dieses sehr wohl vermag. Da man nun bei der Anstellung der Trommer'schen Probe in der Regel starke Natronlauge anwendet und nicht die von den Autoren angewendete kaum 1,30 so starke Kalilauge, so bin ich in der Lage, meine Anschauung über den Verlauf der Trommer'schen Probe in allen Punkten aufrecht zu erhalten, ohne übrigens auf dieselbe einen besondern Werth legen zu wollen.

Die erwähnten Mischungen von 1 Mol Traubenzucker und 4, 5 resp. 6 Mol. Kupfersulfat bei einem Ueberschuss von Natronlauge habe ich gleichzeitig zur Prüfung der Frage benutzt, ob der Traubenzucker auch unter diesen Verhältnissen stets genau 5 Mol CuO reducirt.¹⁾ Wurden die Proben zum Kochen erhitzt (Versuch 22), so ergab sich Folgendes:

1) 6 Mol CuO . Ausscheidung von rothem Oxydul. Filtrat intensiv blau (die Oxydationsproducte des Zuckers halten also, wie viele organische Säuren Kupferoxyd in Lösung), bleibt beim Kochen unverändert.

2) 5 Mol CuO ; Ausscheidung von rothem Oxydul, Filtrat schwach bläulich, bleibt beim Kochen mit Fehling'scher Lösung unverändert.

3) 4 Mol CuO . Ausscheidung von rothem Oxydul. Filtrat farblos, gibt beim Kochen mit Fehling'scher Lösung eine ganz geringfügige Reduction.

Die Menge des nach Ablauf der Reduction in Lösung bleibenden Zuckers (bei 4 Mol CuO) ist in einem Falle bestimmt.

Versuch 23. 10 Cc. der Zuckelösung C (7,2 %). 20 Cc. Kupferlösung (1 Mol : 4 Mol). Ueberschuss von Natronlauge, Wasserzusatz; etwa 5 Minuten im Kochen erhalten, alsdann sammt dem ausgeschiedenen Cu_2O auf 100 Cc. gebracht, filtrirt. Vom Filtrat 30 Cc. mit Fehling'scher Lösung auf freiem Feuer gekocht; erhalten 0,0224 Oxyd, also auf die ganze Menge berechnet (unter Abzug von 1 Milligr.) $0,0713 = 0,0323$

¹⁾ Die Untersuchung von Soxhlet, l. c., ist mir erst später bekannt geworden.

Zucker, während, wenn die Reduction in dem Verhältniss von 1 Mol : 5 Mol erfolgte, 0,144 Zucker darin enthalten sein müsste. Ausserdem habe ich öfters die abgetropften, jedoch nicht ausgewaschenen Niederschläge aus den früheren Versuchen mit Natronlauge gekocht und mich überzeugt, dass bei dem Verhältniss von 5 Mol. Kupfersulfat auf 1 Mol. Zucker, das Filtrat zuckerfrei ist, aber auch bei dem Verhältniss von 4 Mol. auf 1 Mol. Zucker, nur äusserst wenig Zucker enthält. Ob man dabei Natronlauge allein oder gleichzeitig Seignettesalz anwendet, ist gleichgültig. Analoge Beobachtungen, d. h. Beobachtungen, dass unter Umständen 1 Mol. Kupferoxyd scheinbar mehr als $\frac{1}{5}$ Mol. Zucker oxydirt, sind wohl schon oft gemacht. Es ist eine, vom Titiren des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung her, wohlbekannte Erfahrung, dass man bei Verwendung von 10 Cc. Fehling'scher Lösung verschiedene Mengen Zuckerlösung braucht, je nach der Art, wie man die Endreaction anstellt. Setzt man so lange Zuckerlösung hinzu, bis eine Probe des Filtrates eine Spur überschüssigen Zuckers enthält, so braucht man weit mehr Zucker, als wenn man das Filtrat auf Kupfer prüft und so lange Zuckerlösung hinzusetzt, bis eben das Kupfer verschwindet. Soviel mir bekannt, hat Worm-Müller zuerst in der Literatur auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht¹⁾ und hervorgehoben, dass es unzulässig sei, die Prüfung in der ersteren Art anzustellen.

Diese Erscheinung kann 2 Ursachen haben: entweder zerstört das überschüssige Alkali den Zucker und die Producte wirken nicht mehr erheblich auf Fehling'sche Lösung ein, oder der Traubenzucker reducirt unter Umständen nicht 5 Mol CuO, sondern weniger und die im letzteren Fall entstandenen Oxydationsproducte wirken, einmal gebildet, nicht mehr auf Kupferoxyd ein. Die erste Erklärung ist die näherliegende; sie ist auch von Worm-Müller angenommen und scheint in der That richtig zu sein.

Auf die leichte Zerstörbarkeit des Traubenzuckers durch Alkalilauge hat namentlich Hoppe-Seyler hinge-

¹⁾ Pflüger's Arch., Bd. XVI, S. 588.

wiesen; derselbe hat auch die Producte dieser Zersetzung festgestellt¹⁾; Versuche mit Rücksicht auf die bei den Titirungen obwaltenden Verhältnissen scheinen indessen noch nicht vorzuliegen. Es war immerhin einigermaßen zweifelhaft, ob die Natronlauge auch bei der, hier in Betracht kommenden Verdünnung und in relativ kurzer Zeit energische Einwirkung entfalte. Ich habe daher einige Versuche darüber angestellt. Es diente dazu eine Zuckerlösung, deren Gehalt durch Kochen mit Fehling'scher Lösung festgestellt wurde. 10 Cc. derselben gaben 0,1492 Cu_2S : dies entspricht 0,6766% Zucker.

Versuch 24. 10 Cc. dieser Zuckerlösung, 10 Cc. Natronlauge der Ph. g. 10 Cc. Wasser wurden gemischt, zum Kochen erhitzt und 15 Minuten unter öfterem Hinzugießen von heissem Wasser im Kochen erhalten. Der Zucker war nach dieser Zeit nicht mehr durch Fehling'scher Lösung nachweisbar.

Versuch 25. Dieselbe Mischung 5 Minuten gekocht. Resultat dasselbe.

Versuch 26. 10 Cc. Zuckerlösung, 10 Cc. der alkalischen Seignettesalzlösung von Fehling 50 Cc. Wasser, aufgekocht, 5 Minuten im Sieden erhalten, alsdann mit verdünnter Salzsäure annähernd neutralisirt und nunmehr mit Fehling'scher Lösung 5 Minuten erwärmt. Erhalten: 0,0114 CuO . Es sind somit 92% des Zuckers zerstört.

Versuch 27. Wiederholung von 26. Erhalten: 0,0103 CuO , somit 93% Zucker zerstört.

Auch schwächere Lösungen von Natronhydrat wirken also energisch auf Zucker ein und die oben erwähnte, beim Titriren zu beobachtende Erscheinung ist wohl unzweifelhaft auf die Zerstörung von Zucker zurückzuführen. Man könnte nun auch geneigt sein, die Wirkung des Natronüberschusses in den Mischungen aus Zucker, Kupfersulfat und Natronlauge auf die Zersetzung von Zucker durch die Natronlauge zurückzuführen, indessen wird man bei näherer Ueberlegung sehr schnell von dieser Vorstellung zurückkommen.

¹⁾ Ber. d. deutsch. ch. G., 1871, S. 346.

In Versuch 1 enthielt die Mischung noch 0,1083 freien Zucker. In Versuch 9 keinen Zucker. Dieses Gemisch enthielt etwa 4 Cc. Normalnatronlauge in freiem Zustande vertheilt auf 79 Cc. Dass eine so dünne Natronlauge bei 16—17° C. im Laufe von 20 Minuten 0,1083 gr. Zucker zerstört — daran ist nicht zu denken.

Ich kann schliesslich die Frage nicht ganz umgehen, ob sich die Fällbarkeit des Zuckers durch Kupfervitriol und Natronlauge nicht für den Nachweis des Zuckers im Harn verwerthen lasse. Dass ein einfaches Verfahren zum Nachweis kleiner Mengen Traubenzucker im Harn immer noch ein *pium desiderium* ist, wird Niemand bestreiten, der öfters in die Lage kommt, in zweifelhaften Fällen die Entscheidung geben zu sollen, ob in einem Harn Zucker enthalten ist oder nicht (natürlich handelt es sich in diesen Fällen nur um geringen Zuckergehalt). Wir haben freilich auch für die zweifelhaften Fälle ein ausgezeichnetes Verfahren, das wir Brücke verdanken und das weit häufiger angewendet zu werden verdiente, also es geschieht, indessen ist es nicht zu verkennen, dass dasselbe etwas umständlich ist. Die Kupferfällung scheint nun in der That zum Nachweis kleiner Zuckermengen recht gut geeignet zu sein. Das Verfahren, das ich befolgte, ist folgendes:

20 Cc. Harn wurden mit 10 Cc. Kupferlösung der oben angegebenen Concentration und 17,6 Cc. Normalnatronlauge versetzt, gut durchgeschüttelt und ca. 20—25 Minuten stehen gelassen, alsdann 100 Cc. Wasser hinzugesetzt, durchgeschüttelt, durch ein grosses Faltenfilter filtrirt. Ausgewaschen wurde in der Regel nicht, dagegen das Filter, sobald die Flüssigkeit abgelaufen war, vorsichtig herausgenommen und auf Papier ausgebreitet, um die noch rückständige Flüssigkeit möglichst zu entfernen, alsdann das Filter wieder in den Trichter gebracht. Der Niederschlag wurde in 50 Cc. salzsäurehaltigem Wasser (Salzsäure von 1,12 sp. G. auf das 10fache verdünnt), durch Aufgiessen auf das Filter gelöst, mit heissem Wasser nachgewaschen, das Filtrat durch H_2S entkupfert, vom Schwefelkupfer abfiltrirt, mit Na_2CO_3 genau

neutralisirt und auf 20 Cc. eingedampft. Mit dieser gereinigten Lösung werden die Zuckerreactionen angestellt. Bei einem Gehalt des Harns von 1 p. M. und 0,5 p. M. gab die Lösung beim Kochen mit einigen Tropfen frischgemischter Fehling'scher Lösung sehr reichliche Reduction. Es gelang also der Nachweis von 10 Milligr. Traubenzucker in normalem Harn gelöst und zwar reichte der 4. Theil der erhaltenen Lösung zur Reaction aus. Normaler Harn, ebenso behandelt, gibt nur eine geringe Entfärbung der blauen Flüssigkeit; ob sie auf normalem Zuckergehalt beruht oder auf Fällung von Harnsäure durch Kupferoxydhydrat muss einstweilen dahingestellt bleiben. Ueberhaupt soll diese Frage nicht als durch die angeführten Versuche erledigt gelten, ich gedenke hierauf, sowie auf naheliegende Fragen, namentlich die Fällbarkeit anderer Kohlehydrate, noch einmal ausführlicher zurückzukommen.