

Über die Fällbarkeit von Zuckerarten durch Kupferhydroxyd.

Von

Dr. S. Yoshimoto aus Tokio (Japan).

Mit 9 Kurvenzeichnungen.

(Aus der chemischen Abteilung des pathologischen Instituts der Universität Berlin.

(Der Redaktion zugegangen am 4. Juli 1908.)

Im Jahre 1872 machte E. Salkowski⁽¹⁾ zuerst die Mitteilung über ein besonderes Verhalten des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung. Er sagte: «Der Traubenzucker bildet eine Verbindung mit Kupferoxydhydrat, welche die beiden Bestandteile in dem Molekularverhältnis 1 : 5 enthält. Ich erschloß die Existenz dieser Verbindung hauptsächlich aus dem Umstand, daß ein Gemisch von einem Molekül Traubenzucker, 5 Molekülen Kupfersulfat und 10 Molekülen Natronhydrat ein zuckerfreies Filtrat gibt und der sich bildende blaue Niederschlag reichlich Zucker enthält, während bei Anwendung von weniger Kupfersulfat das Filtrat zuckerhaltig ist.»

Kurze Zeit darauf haben Worm-Müller und Hagen⁽²⁾ dieselbe Beobachtung gemacht. Bei ihren Versuchen haben auch sie eine Zurückhaltung von Zucker durch ausfallendes Kupferoxydhydrat konstatiert, sie sind jedoch zu der Ansicht gelangt, daß es sich dabei nicht um eine chemische Verbindung, sondern um eine mechanische Zurückhaltung handle. Andererseits machten sie aber eine von E. Salkowski abweichende Beobachtung. Sie fanden nämlich, daß bei Mischen von Zucker, Kupfersulfat und Natronlauge in den von E. Salkowski angegebenen Verhältnissen das Filtrat regelmäßig ganz beträchtliche Mengen von Zucker enthalte. Diesen Einwänden gegenüber wiederholte E. Salkowski⁽³⁾ seine Versuche und stellte fest, daß zur völligen oder fast völligen Ausfällung des Traubenzuckers allerdings etwas mehr als die dem Kupfersulfat äquivalente Menge Natron erforderlich ist, nämlich 11 Moleküle desselben auf 5 Moleküle Kupfersulfat.

Auf die freundliche Anregung von Herrn Prof. E. Sal-kowski studierte ich noch mehrere Zuckerarten auf ihr Ver-halten gegen alkalische Kupferlösung.

Als Material für meine Versuche benutzte ich die käuflichen Präparate von Kahlbaum, und zwar:

1. Kupfersulfat (I)
2. Normalnatronlauge
3. Fehlingsche Lösung
4. Glukose, Lävulose, Galaktose, Rohrzucker, Maltose, Lactose, Raffinose, Arabinose und Xylose.

Die Methodik der Versuche möchte ich hier möglichst ausführlich beschreiben, da ihr Resultat von Kleinigkeiten der Manipulation ganz maßgebend beeinflusst wird, und zwar von der Reihenfolge der angewendeten Reagenzien, von der Zeit-dauer des Umschüttelns des Gemisches, von dem Grade der Alkalität und endlich von der Konzentration des Zuckers.

Angewendete Reagenzien.

1. Kupfersulfatlösung: 124,7 g¹⁾ chemisch reines Kupfer-sulfat wurden genau abgewogen und in einem ca. 1000 ccm fassenden Becherglas mit ca. 500 ccm destilliertem Wasser auf dem Drahtnetz bis zur völligen Lösung des Kupfersulfats er-hitzt. Nach völligem Erkalten der Lösung wurde diese vor-sichtig in einen Liter-Meßkolben eingegossen. Das Becherglas und der Trichter wurden einige Male nachgespült, dann genau bis zur Marke aufgefüllt.

2. Zuckerlösungen: 4,5 g chemisch reiner Traubenzucker wurde auf einem Uhrglas genau abgewogen und in einem Becherglas vollständig aufgelöst. Die Lösung wurde in ein 100 ccm-Meßkölbchen übertragen und bis zur Marke aufge-füllt. Die übrigen Zuckerarten sind auf das 4,5 g Trauben-zucker äquivalente Gewicht berechnet, also:

¹⁾ Die Menge von Kupfersulfat ist so berechnet, daß, wenn man 25 ccm dieser Lösung, 10 ccm der Traubenzuckerlösung (4,5 auf 100) und 27,5 ccm der Normalnatronlauge nimmt, auf ein Molekül Zucker 5 Moleküle Kupfersulfat und 11 Moleküle Natronhydrat kommen.

Glukose	4,5 g	: 100 ccm	dest. Wasser	
Lävulose	›	›	›	›
Galaktose	›	›	›	›
Maltose	›	›	›	›
Lactose	›	›	›	›
Rohrzucker	4,275 g	›	›	›
Raffinose	4,95	›	›	›
l-Arabinose	3,75	›	›	›
l-Xylose	3,75	›	›	›

3. Natronlauge: Es wurde käufliche Normalnatronlauge von Kahlbaum gebraucht.

4. Fehlingsche Lösung; Jedesmal kurz vor dem Gebrauch habe ich die beiden käuflichen Lösungen I und II von Kahlbaum in gleicher Menge gemischt und gut geschüttelt.

Das Hauptprinzip meiner Versuche ist folgendes:

Eine bestimmte Menge von Zucker und Kupfersulfat wurde mit einer wechselnden, gleichmäßig zunehmenden Menge von Natronlauge zusammengemischt, eine bestimmte Zeit hindurch gut geschüttelt und ruhig stehen gelassen. Nach der bestimmten Zeit wurde durch ein trockenes Filter abfiltriert und der Zucker-gehalt des Filtrates durch Wägung des in Kupferoxyd übergeführten Kupferoxyduls bestimmt.

Vor den eigentlichen Versuchen hielt ich es für ratsam, einige Vorversuche anzustellen.

Vorversuch I.

10 ccm der Traubenzuckerlösung (4,5 : 100) wurden mit einer Pipette abgemessen und in einen etwa 400 ccm enthaltenden ganz trockenen Kolben¹⁾ einlaufen gelassen, und darin mit 25 ccm der Kupferlösung (127,4 : 1000) gut durchgemischt. Darauf läßt man aus Bürette immer 1—2 ccm Normal-NaOH einfließen, schüttelt um, damit das entstehende Kupferoxydhydrat sich fein verteilt, und fährt in dieser Weise fort, bis im ganzen 27,5 ccm Normal-NaOH verbraucht sind. (Die

¹⁾ Die Kolben müssen unbedingt ca. 300—400 ccm fassen. Sind sie kleiner, so ist nach meiner Erfahrung nach dem Schütteln die Mischung keine vollständige und die Menge des im Filtrat gefundenen Zuckers wird zu groß.

3 Reagenzien, Zucker, Kupfer und Natron, sind stets in dieser Reihenfolge nach einander zugesetzt worden, wenn keine besondere Bemerkung darüber gemacht ist.)

Ist der Zusatz der Lauge vollendet, so schüttelt man den Kolben 10 Minuten lang ziemlich stark um und läßt ihn dann 25 Minuten lang stehen. Nach dem Stehen wird das Gemisch durch ein trockenes Filter (Schleicher und Schüll, 595, 18,5 cm drm.) abfiltriert. Die Filtration geht im allgemeinen sehr langsam vor sich, relativ schneller, wenn die Menge der Natronlauge geringer ist. Von dem stark alkalischen nur noch ganz schwach bläulichen, gegen Fehlingsche Lösung nur in Spuren reagierenden Filtrat werden 10 ccm mit einer Pipette genau abgemessen und in eine Porzellanschale einfließen gelassen. Dazu wurden noch 10 ccm destilliertes Wasser und endlich 10 ccm Fehlingsche Lösung zugesetzt und gut durchgerührt. Das Gemisch wurde zuerst auf dem Drahtnetze mit einer Flamme bis zum beginnenden Sieden, dann auf einem heftig kochenden Wasserbade noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang weiter erhitzt, um das Kupferoxydul vollständig auszuscheiden. (Die Menge von Oxydul bei diesem Versuche ist so gering, daß man erst, wenn die blaue Lösung abgegossen ist, einen roten Hauch auf der Schale sehen kann.) Das Kupferoxydul wurde auf einem mit Salzsäure ausgezogenen, gut gewaschenen schwedischen Filter von 9 cm drm. Nr. 0 gesammelt und mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaktion mehr gab. Das Oxydul samt Filter wurde im Exsikkator getrocknet und im Tiegel zu Kupferoxyd verbrannt. Nach völligem Erkalten des Tiegels im Exsikkator wurde genau gewogen. Es wog 0,0026 g.

Vorversuch II.

10 ccm Zuckerlösung, 25 ccm Kupferlösung, 27,5 ccm Natronlauge wurden 5 Minuten geschüttelt und 10 Minuten stehen gelassen. $\text{CuO} = 0,0054$.

Vorversuch III.

10 ccm Zuckerlösung, 25 ccm Kupferlösung, 27,5 ccm Natronlauge wurden 10 Minuten geschüttelt und bald nach dem Schütteln ohne stehen zu lassen abfiltriert. $\text{CuO} = 0,0064$.

Vorversuch IV.

Das Verhältnis der Mengen ist dasselbe wie bei den vorigen Versuchen. 2 Minuten geschüttelt, 5 Minuten stehen gelassen. $\text{CuO} = 0,0086$.

Vorversuch V.

Dieselben Mengen ohne Umschütteln 25 Minuten stehen gelassen. $\text{CuO} = 0,0182$.

In der Tabelle sieht man sehr auffallende Unterschiede im Prozentgehalt des Zuckers, obgleich jeder Versuch mit gleicher Menge von Zucker angestellt ist. Daraus kann man schließen, daß der Unterschied der Zuckermenge im Filtrat ausschließlich von der Zeitdauer des Umschüttelns und des Stehenlassens des Kolbens abhängig ist.

Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich nun weiter auf die einzelnen Versuchsreihen ein.

a) Traubenzucker.

10 ccm der Zuckerlösung (4,5 : 100), 25 ccm Kupferlösung und 18,5–33,5 ccm Normalnatronlauge wurden, immer unter den oben erwähnten Kautelen, der Reihe nach gemischt und weiter verarbeitet. (Ich will hier kurz erwähnen, daß, wenn man das Filtrat vom Kupferniederschlag mit Fehlingscher Lösung erhitzt, man immer Schalen von gleicher Größe und Beschaffenheit verwenden muß, da die Ausscheidung des Kupferoxyduls, dieselbe Zeit des Erhitzens vorausgesetzt, mit davon abhängig zu sein scheint.)

Die Zahlen der Tabelle sind nach F. Allihn⁽⁴⁾ berechnet.

Die Tabelle zeigt ganz deutlich, daß der Prozentgehalt des Zuckers von einem Punkte, wo die Zuckermenge am kleinsten ist, nach beiden Richtungen allmählich sich vermehrt. Der Punkt der minimalsten Zuckermenge befindet sich in der Reihe Nr. 8, die mit 27,5 ccm Normal-NaOH angestellt ist, und beträgt 0,0026 g, resp. 1,66% des angewendeten Zuckers (auf diese Erscheinung komme ich später noch eingehender zurück).

Tabelle I.
Traubenzucker.

Num- mer des Ver- suches	Zucker- lösung in ccm	Kupfer- lösung in ccm	Na- tron- lauge in ccm	Ge- samt- vo- lumen in ccm	Zeitdauer		Verhalten des Filtrates			CuO in g	Zuckermenge		
					des Um- schüt- telns	des Stehen- lassens	Farbe	Reaktion	Kupfer- gehalt		Reduktion beim Erhitzen mit Fehling- scher Lösung	in g	in % des an- gewen- deten Zuckers
1	10	25	27,5	62,5	10	25	Spur bläulich	stark alkalisch	Spur	Spur	0,0026	0,0012	1,66
2	10	25	27,5	62,5	5	10	schwach bläulich	stark alkalisch	schwach	schwach	0,0054	0,0026	7,50
3	10	25	27,5	62,5	10	0 ¹⁾	schwach bläulich	stark alkalisch	mäßig stark	,	0,0064	0,0031	8,87
4	10	25	27,5	62,5	2	5	stark bläulich	stark alkalisch	stark	mäßig stark	0,0086	0,0042	11,95
5	10	25	27,5	62,5	0 ²⁾	25	mäßig stark bläulich	stark alkalisch	,	mäßig stark	0,0182	0,0086	25,28

¹⁾ Abfiltriert bald nach der Umschüttelung.

²⁾ Nur leicht umgeschüttelt während des Eingießens der NaOH, dann nicht mehr.

Tabelle II.
 Traubenzucker.

Nr. des Versuches	Normalnatron- lauge in ccm	Gesamt- volum. der Mi- schung	Verhalten des Filtrates			Zuckermenge			
			Farbe	Reaktion	Kupfergehalt	Reduktion beim Erhitzen mit Fehling- scher Lösung	CuO in g	in % des angewen- deten Zuckers	
1	18,5	53,5	wasserhell	schwach sauer	0	sehr stark	0,1000	0,0408	48,52
2	20,5	55,5	„	„	0	stark	0,0884	0,0363	44,40
3	22,5	57,5	„	neutral	0	„	0,0786	0,0323	41,28
4	23,5	58,5	„	sehr schwach alkal.	0	mäßig stark	0,0518	0,0214	27,82
5	24,5	59,5	„	schwach alkalisch	0	schwach	0,0212	0,0695	9,77
6	25,5	60,5	sehr schw. bläulich	mäßig stark alkal.	Spur	„	0,0076	0,0037	4,97
7	26,5	61,5	„	„	„	„	0,0050	0,0024	3,28
8	27,5	62,5	„	stark alkalisch	„	Spur	0,0026	0,0012	1,66
9	28,5	63,5	schwach bläulich	„	sehr schwach	„	0,0030	0,0014	1,97
10	29,5	64,5	„	„	„	„	0,0028	0,0013	1,90
11	31,5	66,5	mäßig stark bläulich	„	mäßig stark	schwach	0,0066	0,0032	4,72
12	33,5	68,5	stark bläulich	„	sehr stark	„	0,0082	0,0041	6,24

Tabelle III.
Lävulose

Nr. des Versuches	Normal-natron-lauge in ccm	Gesamt-volum. der Mischung	Verhalten des Filtrates				CuO in g	Zuckermenge	
			Farbe	Reaktion	Kupfergehalt	Reduktion beim Erhitzen mit Fehling-scher Lösung		in g	in % des angewendeten Zuckers
1	14,5	49,5	wasserhell	mäßig sauer	0	sehr stark	0,1264	0,0550	60,51
2	15,5	50,5	„	„	„	„	0,1216	0,0528	59,38
3	16,5	51,5	„	schwach sauer	„	„	0,1118	0,0478	54,23
4	17,5	52,5	„	sehr schwach sauer	„	„	0,1026	0,0436	50,87
5	18,5	53,5	„	„	„	stark	0,1108	0,0477	56,72
6	19,5	54,5	„	neutral	„	„	0,0988	0,0418	50,72
7	20,5	55,5	„	„	„	„	0,0898	0,0376	46,38
8	21,5	56,5	„	„	„	mäßig stark	0,0714	0,0287	36,04
9	22,5	57,5	„	„	„	„	0,0400	0,0141	18,02
10	23,0	58,0	Spur bläulich	sehr schwach alkal.	Spur	schwach	0,0248	0,0107	13,79
11	23,5	58,5	„	„	„	„	0,0186	0,0081	10,53
12	24,0	59,0	schwach bläulich	mäßig stark alkal.	„	„	0,0374	0,0129	23,08
13	24,5	60,5	„	„	mäßig stark	„	0,0474	0,0176	17,06
14	25,5	60,5	stark bläulich	stark alkalisch	stark	mäßig stark	0,0596	0,0234	31,46
15	26,5	61,5	„	„	„	„	0,0550	0,0211	28,84
16	27,5	62,5	„	„	„	„	0,0542	0,0205	28,48
17	28,5	63,5	„	„	„	„	0,0554	0,0211	29,78
18	29,5	64,5	„	„	„	„	0,0520	0,0199	28,83
19	30,5	65,5	„	„	„	stark	0,0650	0,0258	37,61
20	31,5	66,5	„	„	„	„	0,0752	0,0305	45,07

Tabelle IV.
Galaktose.

Nr. des Versuches	Normal-natron-lauge in ccm	Gesamt-volum. der Mischung	Verhalten des Filtrates				Zuckermenge		
			Farbe	Reaktion	Kupfergehalt	Reduktion beim Erhitzen mit Fehling-scher Lösung	CuO in g	in % des angewendeten Zuckers	
1	17,5	52,5	wasserhell	mäßig stark sauer	0	sehr stark	0,0975	0,0406	47,37
2	18,5	53,5	„	schwach sauer	0	„	0,0976	0,0406	48,27
3	19,5	54,5	„	„	0	„	0,0946	0,0396	47,96
4	20,5	55,5	„	neutral	0	„	0,1008	0,0422	51,63
5	21,5	56,5	„	„	0	„	0,0804	0,0334	41,95
6	22,5	57,5	„	„	0	stark	0,0530	0,0219	27,98
7	23,5	58,5	spurenweise bläulich	sehr schwach alkal.	Spur	„	0,0360	0,0151	19,72
8	24,5	59,5	schwach bläulich	schwach alkalisch	schwach	mäßig stark	0,0249	0,0104	13,75
9	25,5	60,5	mäßig stark bläulich	stark alkalisch	stark	„	0,0286	0,0119	16,00
10	26,5	61,5	„	„	„	„	0,0242	0,0099	13,53
11	27,5	62,5	„	„	„	schwach	0,0212	0,0090	12,50
12	28,5	63,5	stark bläulich	„	„	„	0,0202	0,0083	11,71
13	29,5	64,5	„	„	„	„	0,0206	0,0083	11,89
14	30,5	65,5	sehr stark bläulich	sehr stark alkalisch	sehr stark	sehr schwach	0,0150	0,0063	9,17
15	31,5	66,5	„	„	„	„	0,0146	0,0063	9,32

Tabelle V.
Maltose.

Nr. des Versuches	Normal-natron-lauge in ccm	Gesamt-volum. der Mischung	Verhalten des Filtrates				CuO in g	Zuckermenge	
			Farbe	Reaktion	Kupfergehalt	Reduktion beim Erhitzen mit Fehling-scher Lösung		in g	in % des angewendeten Zuckers
1	18,5	53,5	wasserhell	sehr schwach sauer	0	sehr stark	0,0636	0,0574	68,25
2	20,5	55,5	„	neutral	0	„	0,0764	0,0522	64,39
3	22,5	57,5	schwach bläulich	schwach alkalisch	Spur	stark	0,0448	0,0305	38,98
4	23,5	58,5	stark bläulich	stark alkalisch	mäßig stark	„	0,0442	0,0296	38,42
5	24,5	59,5	„	„	„	„	0,0468	0,0313	41,38
6	25,5	60,5	„	„	„	„	0,0458	0,0313	42,08
7	26,5	61,5	„	„	„	„	0,0514	0,0348	47,57
8	27,5	62,5	„	„	„	„	0,0490	0,0311	43,20
9	28,5	63,5	sehr stark bläulich	„	stark	„	0,0576	0,0391	55,27
10	29,5	64,5	„	„	„	sehr stark	0,0602	0,0409	58,63
11	31,5	66,5	„	sehr stark alkalisch	„	„	0,0582	0,0400	59,21
12	33,5	68,5	„	„	„	„	0,0616	0,0418	63,64

b) Lävulose.

10 ccm Zuckerlösung (4,5 : 100), 25 ccm Kupferlösung und 14,5—31,5 ccm Natronlauge der Reihe nach gemischt und verarbeitet. Das Minimum befindet sich im Versuch 11, wo 23,5 ccm NaOH benutzt wurden. Die Zuckermenge beträgt 0,0081 g, resp. 10,53%. Die Zahlen der Tabelle sind nach R. Lehmann⁽⁵⁾ berechnet.

c) Galaktose.

In dieser Versuchsreihe stellte ich 15 Variationen von NaOH an (17,5—31,5 ccm), unter denen das Minimum des Zuckers im Versuch 14 sich zeigt. 0,0063 g resp. 9,17%. Bei diesem Versuch Nr. 14 ist soviel Natronlauge (30,5 ccm) gebraucht worden, wie bei keiner der übrigen Versuchsreihen (s. Tab. XI). Die Zahlen der Tabelle IV sind nach E. Meissl⁽⁶⁾ berechnet.

d) Maltose.

Das Minimum der Zuckermenge ist 0,296 g, resp. 38,42%, und zwar im Versuch IV, wobei 23,5 ccm NaOH angewendet wurden. Die Tabelle ist nach E. Wein berechnet.

e) Milchzucker.

Die Zahlen sind nach F. Soxhlet⁽⁷⁾ berechnet.

f) Rohrzucker.

In dieser Versuchsreihe muß man zunächst den Zucker invertieren, da er sich erst dann dem angewendeten Bestimmungsverfahren anpaßt. Die Inversion wurde in folgender Weise ausgeführt: 10 ccm des Filtrates wurden mit 10 ccm destilliertem Wasser verdünnt und mit verdünnter HCl neutralisiert. Gleich nach der Neutralisation wurden nochmals 40 Tropfen HCl (1,124 D) hinzugefügt, worauf das Gemisch stark sauer reagierte. Darauf wurde es auf dem Drahtnetz mit einer Flamme so erhitzt, daß es nach einer Minute siedete, und dann noch 2 Minuten im Sieden erhalten. Der Zucker war dann vollständig invertiert. Nach völligem Erkalten des Gemisches setzte ich 45—50 Tropfen NaOH (1,17 D) hinzu, wodurch das Ge-

Tabelle VI.
Milchzucker.

Nr. des Versuches	Normalnatron-lauge in ccm	Gesamt-volum. der Mischung	Verhalten des Filtrates				CuO in g	Zuckermenge	
			Farbe	Reaktion	Kupfergehalt	Reduktion beim Erhitzen mit Fehling-scher Lösung		in g	in % des angewendeten Zuckers
1	18,5	53,5	wasserhell	schwach sauer	0	sehr stark	0,0934	0,0537	71,24
2	20,5	55,5	„	sehr schwach sauer	0	„	0,1008	0,0572	70,57
3	22,5	57,5	„	neutral	0	stark	0,0540	0,0308	39,36
4	23,5	58,5	spurweise bläulich	schwach alkalisch	Spur	mäßig stark	0,0330	0,0179	23,28
5	24,5	59,5	schwach bläulich	stark alkalisch	schwach	„	0,0238	0,0136	17,98
6	25,5	60,5	mäßig stark bläulich	„	stark	stark	0,0396	0,0229	48,80
7	26,5	61,5	stark bläulich	„	„	„	0,0606	0,0344	47,02
8	27,5	62,5	sehr stark bläulich	„	„	„	0,0672	0,0387	53,84
9	28,5	63,5	„	„	„	„	0,0804	0,0458	64,64
10	29,5	64,5	„	„	„	sehr stark	0,0864	0,0494	70,81
11	31,5	66,5	„	„	„	„	0,0856	0,0487	71,96
12	33,5	68,5	„	„	„	„	0,0896	0,0516	78,52

misch wiederum schwach alkalisch wurde. Die so invertierte Zuckerlösung wurde wieder mit 10 ccm Fehlingscher Lösung versetzt, auf dem Drahtnetz zum beginnenden Sieden, alsdann auf wallendem Wasserbade genau 30 Minuten erhitzt, usw.

Diese Versuchsreihe und die vorige Maltosereihe sind auf den ersten Blick von den übrigen dadurch zu unterscheiden, daß der Prozentsatz der Zuckermenge viel größer ist als bei den übrigen. Die Minima dieser Reihen betragen 40,34% (Rohrzucker) resp. 38,42% (Maltose).

Die Zahlen sind nach E. Meissl⁽⁸⁾ erst auf den Invertzucker berechnet, alsdann auf Rohrzucker durch Multiplizieren mit dem Faktor 0,95 umgerechnet.

g) Raffinose.

Diese Zuckerreihe ist ebenso wie Rohrzucker behandelt. Die Zahlen sind nach Meissl erst auf Invertzucker, dann wieder auf Raffinose durch Multiplizieren mit dem Faktor 0,93 berechnet.

h) Arabinose.

Über Pentosen habe ich vorläufig 2 Versuchsreihen (Arabinose und Xylose) angestellt. Interessant ist die Ähnlichkeit der beiden Pentosenkurven, trotzdem ihre Minima ziemlich weit auseinander liegen (Arabinose 22,16%, Xylose 7,93%).

Die Zahlen sind nach dem von Scheibler⁽⁹⁾ ermittelten Faktor (1,97 Cu = 1 g Arabinose) berechnet.

i) Xylose.

Die Berechnung ist nach dem von Stone⁽¹⁰⁾ angegebenen Faktor (1,91 g Cu = 1 g Xylose) gemacht.

Der besseren Übersicht wegen gebe ich in Tabelle XI eine kurze Zusammenstellung der einzelnen Versuchsreihen. Die Minimalmenge ist durch fetten Druck gekennzeichnet.

Kurve 1—9.

Allen Versuchsreihen ist gemeinsam, daß die Zuckermenge im Filtrat ein Minimum aufweist, von dem aus nach beiden Seiten sie zunimmt. Die Menge des Zuckers nimmt

Tabelle VII.
Rohrzucker.

Nr. des Versuches	Normal-natron-lauge in cem	Gesamt-volum. der Mischung	Verhalten des Filtrates			Kupfergehalt	Reduktion ¹⁾ beim Erhitzen mit Fehling-scher Lösung	CuO in g	Zuckermenge	
			Farbe	Reaktion					in g	in % des angewendeten Zuckers
1	18,5	53,5	wasserhell	schwach sauer	0	stark	0,0862	0,0352	44,06	
2	19,5	54,5	"	sehr schwach sauer	0	"	0,0902	0,0357	45,52	
3	20,5	55,5	"	"	0	"	0,1006	0,0396	51,51	
4	21,5	56,5	"	neutral	0	"	0,1004	0,0396	52,35	
5	22,5	57,5	"	"	0	"	0,0826	0,0327	44,00	
6	23,5	58,5	spurweise bläulich	sehr schw. alkalisch	Spur	"	0,0826	0,0327	44,76	
7	24,5	59,5	sehr schw. bläulich	schwach alkalisch	sehr schwach	"	0,0764	0,0302	44,55	
8	25,5	60,5	schwach bläulich	mäß. stark alkalisch	schwach	"	0,0712	0,0285	40,34	
9	26,5	61,5	"	stark alkalisch	mäßig stark	"	0,0786	0,0312	46,19	
10	27,5	62,5	stark bläulich	"	"	"	0,0774	0,0307	44,89	
11	28,5	63,5	"	"	stark	"	0,0746	0,0297	44,13	
12	29,5	64,5	"	"	sehr stark	"	0,0776	0,0307	46,30	
13	30,5	65,5	sehr stark bläulich	"	"	"	0,0816	0,0322	49,23	
14	31,5	66,5	"	"	"	"	0,0920	0,0366	52,26	
15	33,5	68,5	"	"	"	"	0,0786	0,0312	50,00	

¹⁾ Nach der Inversion.

Tabelle VIII.
 Raffinose.

Nr. des Versuches	Normal-natron-lauge in ccm	Gesamt-volum. der Mischung	Verhalten des Filtrates				Zuckermenge		
			Farbe	Reaktion	Kupfergehalt	Reduktion beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung	CuO in g	in % des angewendeten Zuckers	
1	18,5	53,5	wasserhell	schwach sauer	0	sehr stark	0,1011	0,0391	47,01
2	20,5	55,5	„	sehr schwach sauer	0	„	0,0890	0,0344	42,90
3	22,5	57,5	„	schwach alkalisch	0	stark	0,0518	0,0195	25,19
4	23,5	58,5	spurweise bläulich	mäßig stark alkalisch	Spur	„	0,0308	0,0121	15,91
5	24,5	59,5	„	„	„	mäßig stark	0,0158	0,0063	8,44
6	25,5	60,5	„	stark alkalisch	„	„	0,0102	0,0037	5,03
7	26,5	61,5	„	„	„	„	0,0084	0,0037	5,11
8	27,5	62,5	„	„	„	schwach	0,0070	0,0029	4,07
9	28,5	63,5	„	„	sehr schwach	„	0,0074	0,0029	4,11
10	29,5	64,5	sehr schw. bläulich	„	„	„	0,0114	0,0043	6,23
11	31,5	66,5	schwach bläulich	„	schwach	mäßig stark	0,0112	0,0043	6,42
12	33,5	68,5	mäßig stark bläulich	„	mäßig stark	stark	0,0170	0,0068	10,47

Tabelle IX.
Arabinose.

Nr. des Versuches	Normal-natron-lauge in ccm	Gesamt-volum. der Mischung	Verhalten des Filtrates				Zucker- menge		
			Farbe	Reaktion	Kupfergehalt	Reduktion beim Erhitzen mit Fehling- scher Lösung	CuO in g	in % des angewen- deten Zuckers	
1	18,5	53,5	wasserhell	schwach sauer	0	sehr stark	0,1006	0,0406	58,04
2	20,5	55,5	„	sehr schwach sauer	0	„	0,0860	0,0340	50,33
3	22,5	57,5	„	neutral	0	stark	0,0566	0,0229	35,12
4	23,5	58,5	schwach bläulich	schwach alkalisch	sehr schwach	„	0,0346	0,0142	22,16
5	24,5	59,5	stark bläulich	stark alkalisch	schwach	„	0,0406	0,0163	25,86
6	25,5	60,5	„	„	„	„	0,0466	0,0188	30,34
7	26,5	61,5	sehr stark bläulich	„	stark	„	0,0606	0,0244	40,02
8	27,5	62,5	„	„	„	„	0,0694	0,0284	47,34
9	28,5	63,5	„	sehr stark alkalisch	sehr stark	„	0,0842	0,0340	57,58
10	29,5	64,5	„	„	„	sehr stark	0,0836	0,0340	58,49
11	31,5	66,5	„	„	„	„	0,0992	0,0413	73,25
12	33,5	68,5	„	„	„	„	0,1026	0,0517	94,54

Tabelle X.
Xylose.

Nr. des Versuches	Normalnatronlauge in ccm	Gesamt- volum. der Mischung	Verhalten des Filtrates				Zuckermenge	
			Farbe	Reaktion	Kupfergehalt	Reduktion beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung	CuO in g	in % des angewendeten Zuckers
1	18,5	53,5	wasserhell	schwach sauer	0	sehr stark	0,1004	50,90
2	20,5	55,5	>	sehr schwach sauer	0	>	0,0848	52,80
3	22,5	57,5	>	neutral	0	stark	0,0420	27,30
4	23,5	58,5	spurweise bläulich	sehr schwach alkal.	0	mäßig stark	0,0216	14,04
5	24,5	59,5	schwach bläulich	schwach alkalisch	schwach	schwach	0,0112	7,93
6	25,5	60,5	mäßig stark bläulich	mäßig stark alkalisch	mäßig stark	mäßig stark	0,0258	17,75
7	26,5	61,5	stark bläulich	stark alkalisch	stark	stark	0,0432	30,84
8	27,5	62,5	>	>	>	>	0,0556	38,50
9	28,5	63,5	sehr stark bläulich	>	sehr stark	>	0,0604	42,68
10	29,5	64,5	>	sehr stark alkalisch	>	>	0,0598	43,86
11	31,5	66,5	>	>	>	sehr stark	0,0776	57,64
12	33,5	68,5	>	>	>	>	0,0796	61,19

Tabelle XI.

Nr. des Versuches	Normalnatronlauge in ccm	in Prozenten des angewendeten Zuckers								
		Trauben-zucker	Lävulose	Galaktose	Rohr-zucker	Maltose	Milch-zucker	Raffinose	Arabinose	Xylose
1	18,5	48,52	56,72	48,27	44,06	68,25	71,24	47,01	58,04	59,90
2	19,5	—	50,72	47,96	45,52	—	—	—	—	—
3	20,5	44,40	46,38	51,63	51,51	64,39	70,57	42,90	50,33	52,70
4	21,5	—	36,04	41,95	52,35	—	—	—	—	—
5	22,5	41,28	18,02	27,98	44,00	38,98	39,36	25,19	35,12	27,30
6	23,5	27,82	10,53	19,72	44,76	38,42	29,28	15,91	22,16	14,04
7	24,5	9,77	17,06	13,75	44,55	41,38	17,98	8,44	25,86	7,93
8	25,5	4,97	31,46	16,00	40,34	42,08	48,80	5,03	30,34	17,75
9	26,5	3,28	28,84	13,53	46,19	47,57	47,02	5,11	40,02	30,84
10	27,5	1,66	28,48	12,50	44,89	43,20	53,84	4,07	47,34	38,50
11	28,5	1,97	29,78	11,71	44,13	55,27	64,64	4,11	57,58	42,68
12	29,5	1,90	28,53	11,89	46,30	58,63	70,81	6,23	58,49	43,86
13	30,5	—	37,61	9,17	49,23	—	—	—	—	—
14	31,5	4,72	45,07	9,32	52,26	59,21	71,96	6,42	73,25	57,64
15	32,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	33,5	6,24	—	—	50,00	63,64	78,52	10,47	94,45	61,19

auf Zusatz von NaOH bei den beiden Pentosen sowie bei Milchzucker etwa in gleichem Verhältnis ab, wie sie dann auf weiteren Zusatz von Natronlauge wieder ansteigt, sodaß man in diesen Fällen vom Minimum aus ziemlich gleichmäßig nach beiden Seiten ansteigende Kurven erhält. Bei den anderen Zuckern sind die Kurven unregelmäßig. Von Interesse ist, daß alle Minima der Versuchsreihen (Galaktose ausgenommen) sich bei einem Zusatz von Natronlauge zwischen 23,5 und 27,5 ccm befinden, sich in dieser Beziehung also einander ziemlich nahe liegen.

Weder die 3 Hexosen (Traubenzucker, Lävulose und Galaktose), noch die 3 Hexobiosen (Rohrzucker, Maltose und Milchzucker) zeigen denselben Kurventypus. Die beiden Pentosen dagegen (Xylose und Arabinose) stehen sich in dieser Beziehung recht nahe. Auffallend und unerwartet ist die Ähnlichkeit der beiden Kurven von Traubenzucker und Raffinose.

Bei keiner Zuckerart ist die im Filtrat vorhandene Zuckermenge immer genau proportional der zunehmenden Quantität Natron. (S. Tabelle XI).¹⁾

Die übrigen Verhältnisse im Filtrat (Farbe, Reaktion, Kupfergehalt, Verhalten gegen Fehlingsche Lösung) sind jedoch fast immer ganz regelmäßig von der Menge der Natronlauge (s. Tabelle I—X) abhängig.

Ein Blick auf die Tabelle XI zeigt, daß das Minimum der Zuckermenge im Filtrat bei weitem am niedrigsten beim Traubenzucker ist, und daß dieses Minimum die übrigen Minima weit hinter sich läßt, obwohl die Behandlung, z. B. der vier Zuckerarten Lävulose, Galaktose, Maltose und Milchzucker, ganz die gleiche wie beim Traubenzucker war.

Die Ergebnisse bezüglich des Traubenzuckers zeigen eine kleine Abweichung gegen die Angaben von E. Salkowski. Während E. Salkowski unter den günstigsten Verhältnissen

¹⁾ Die günstigste Konzentration der Zuckerlösungen, wobei die genaueste quantitative Bestimmung möglich ist, ist nach F. Gaud⁽¹¹⁾ 0,5—1%, nach Kinoshita⁽¹²⁾ 0,2%. Diese Unproportionalität in meinen Fällen war also mehr oder weniger zu erwarten, da die Konzentration des Zuckers in den Filtraten sehr wechselnd war.

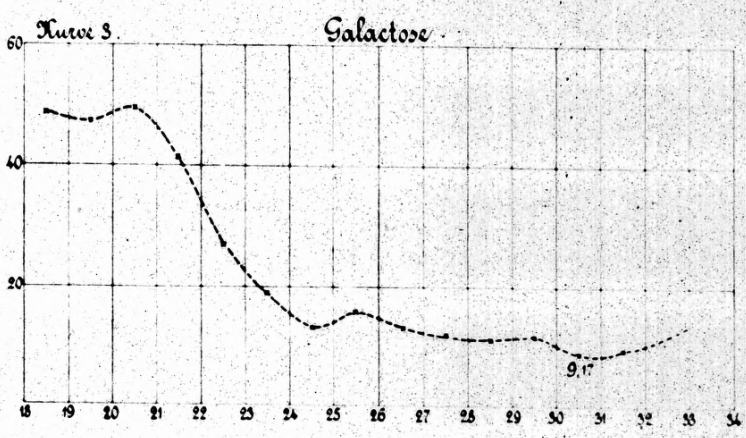
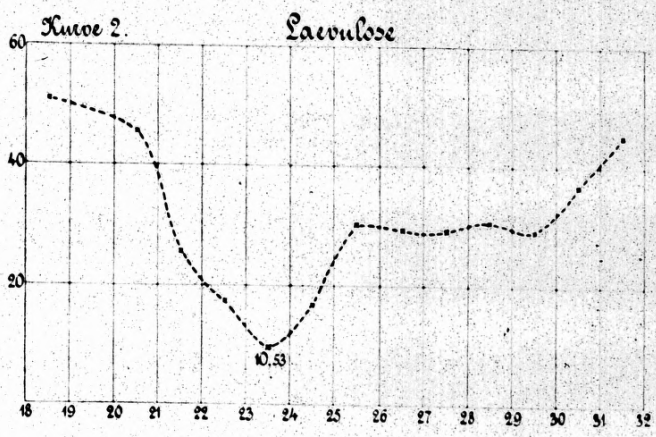
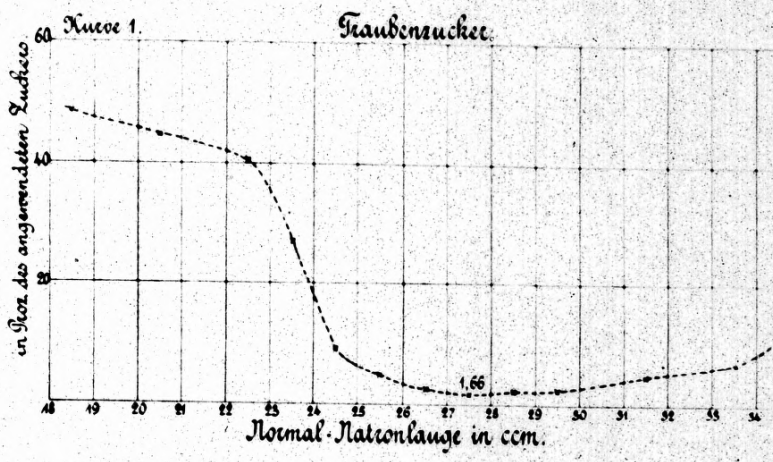
das Filtrat ganz zuckerfrei fand, ist dieses bei den vorliegenden Versuchen nicht der Fall gewesen, vielmehr sind im besten Fall doch 1,66% der angewendeten Traubenzuckermenge der Fällung entgangen. Dieser Widerspruch ist indessen der Hauptsache nach ein scheinbarer. E. Salkowski hatte in blinden Versuchen gefunden, daß die Filter aus heißer Fehlingscher Lösung 1—2 mg Kupferoxyd zurückhalten, und dementprechend den Zuckergehalt = 0 gesetzt, wenn das Filtrat nicht mehr Kupferoxyd lieferte, ich habe dagegen auch diese kleinen Werte auf Zucker umgerechnet. In der Tat finden wir in der Tabelle auf S. 85 der zitierten Arbeit in den beiden Versuchen IX und X dieselben Zahlen für das erhaltene Kupferoxyd, nämlich 0,0012 und 0,0014, wie in meinen Versuchsnummern VIII, IX, X, nämlich 0,0012, 0,0014, 0,0013. Es handelt sich also nicht um eine Differenz der Versuchsergebnisse, sondern der Deutung derselben. Übrigens ist kein besonderer Wert darauf zu legen, ob die Fällung wirklich absolut vollständig sein kann oder Spuren in jedem Falle der Fällung entgehen.

Für den Traubenzucker ist die Fällbarkeit durch Kupferhydroxyd einer praktischen Anwendung fähig, tatsächlich sind hierüber auch schon von Salkowski in der öfters zitierten Arbeit Angaben gemacht; für die anderen Zuckerarten erscheint die Anwendung dieser Fällung weniger empfehlenswert, indessen hat immerhin E. Külz⁽¹³⁾ diese Methode der Kupferfällung in einem Falle von Lävulosurie zur Isolierung der Lävulose angewendet und es möchten sich auch wohl Pentosen so isolieren lassen. Für die Trennung verschiedener Zuckerarten oder die Erkennung nebeneinander, woran ursprünglich gedacht war, wird man die Methode der Kupferfällung kaum anwenden können, da keine Zuckerart sich ganz refraktär verhält, mindestens würde ein solches Verfahren sehr kompliziert ausfallen, immerhin bedürfte dieser Punkt noch besonderer Untersuchungen.

Zum Schluß der Arbeit möchte ich noch Herrn Geheimrat E. Salkowski für seine freundliche Leitung meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Literatur:

1. Pflügers Archiv, Bd. V, S. 220.
2. Pflügers Archiv, Bd. XVII, S. 568.
3. Diese Zeitschrift, Bd. III, S. 79.
4. Tabelle zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten von E. Wein, S. 1.
5. Ebendieselbe, S. 35.
6. Ebendieselbe, S. 13.
7. Ebendieselbe, S. 9.
8. Ebendieselbe, S. 13.
9. Handwörterbuch der Chem. von Ladenburg, S. 663.
10. Ebendasselbe, S. 668.
11. Compt. rend., Bd. CXIX, S. 650—652.
12. Biochemische Zeitschrift, Bd. IX, S. 208.
13. Zeitschr. f. Biologie, Bd. XXVII, S. 233.



Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band LVI, Tafel 1.
 Zu S. Yoshimoto, Über die Fällbarkeit von Zuckerarten durch Kupferhydroxyd.

