

mit saurem schwefligsaurem Kalk behandelte Wurzel von dem Vieh, ohne ihm zu schaden, gefressen werden und wird ferner der erhaltene Zucker bei der Raffinirung keine besondere Schwierigkeit darbieten? Diese beiden Punkte sind bereits in der Zuckerfabrik zu Lembecq günstig entschieden, indem Hr. Paul Claes durch Auspressen der Runkelrüben unter Zusatz von Wasser, welches schweflige Säure enthielt und darauf folgendes Klären mit Kalk sowohl eine reichlichere Ausbeute, als ein besseres Product erzielte; die ausgepressten Wurzeln wurden ohne Nachtheil von dem Vieh verzehrt.

Melsens giebt verschiedene Formen an, unter welchen man den schwefligsauren Kalk anwenden könne; wesentlich dabei ist nur, daß man das desinficirende Mittel in dem Augenblick zu dem Saft bringt, in welchem derselbe mit der Luft in Berührung kommt.

Die quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkmehl mittelst Kupfervitriol; von *H. Fehling*.

Bei öfterer wiederholten Untersuchungen über diabetischen Harn war ich vor mehr als zwei Jahren veranlaßt, Versuche über quantitative Bestimmung von Harnzucker anzustellen. Da mir kein passender Polarisationsapparat zu Gebote stand, so versuchte ich nach *Barreswil's* Vorschlag eine Lösung von alkalischem Kupfervitriol. Da nähere Angaben über das Verfahren von *Barreswil* fehlten, so stellte ich selbst wiederholte Proben mit solchen Lösungen von verschiedener Zusammensetzung an, die Versuche zeigten mir, daß diese Probe vollkommen ihrem Zweck entspricht, wenn die Kupferlösung eine solche Zusam-

mensetzung hat, dafs sie beim Kochen für sich nicht zersetzt wird. Ich publicirte damals das von mir bei Untersuchungen von zuckrigem Harn befolgte Verfahren (Roser's und Wunderlich's Archiv für physiol. Heilkunde 1848 Seite 64), und führte an, dafs ich diese Methode auch für technische Zwecke zur Bestimmung von Zucker in den Rüben, sowie von Stärkmehl in Kartoffeln und Getreide angewandt habe; seit dieser Zeit habe ich diese Probe wiederholt für dieselben Zwecke, sowie namentlich zur Bestimmung des Zuckers im Traubensaft gebraucht und mich überzeugt, dafs die Methode ganz besonders für technische Zwecke sich eignet, da man sehr rasch zu einem Resultat kommt, welches der Wahrheit wenigstens so nahe liegt, als es für diese Zwecke erforderlich ist. — Beim Harn habe ich mich überzeugt, durch Auflösung einer bestimmten Menge von reinem Harnzucker in normalem Harn, dafs die Bestandtheile des normalen Harns die Bestimmung des Zuckergehalts nicht verändern.

Ebenso habe ich Traubenzucker in Lösung mit Pectin, Gerbstoff und Schleim in geringer Menge versetzt und mich so überzeugt, dafs diese Bestimmungen nicht verändert wurden. Zur Controle habe ich auch durch Gährung den Zucker im Traubensaft bestimmt. Bei einem Zuckergehalt von 18—22 pC. fand ich auf diese Weise 0,4 bis 0,8 pC. weniger als durch die Kupferprobe, dies mag zum Theil darin seinen Grund haben, dafs die letztere Probe einen etwas zu hohen Gehalt giebt, zum Theil ist die Ursache auch die, dafs ein kleiner Theil des Zuckers leicht der Gährung entgeht, wenn die Lösung nicht hinlänglich verdünnt ist. — Verdünnter Traubensaft mit Bleiessig gefällt und filtrirt, gab denselben Zuckergehalt, wie vor der Fällung; bei Aepfelsaft berechnete sich nach der Kupferprobe etwas mehr Zucker aus rohem Saft, als wenn vorher mit Bleiessig gefällt war.

Kupferlösung. Die Lösung enthält, wie bekannt, Kupfervitriol, neutrales weinsaures Kali und Aetzlauge; es ist durch-

aus wesentlich, dafs diese Bestandtheile im richtigen Verhältnifs vorhanden sind; ist diefs nicht der Fall, so zersetzt sich die Auflösung schon ohne Zuckerzusatz bald am Licht, bei directem Sonnenlicht augenblicklich und ebenso beim Erwärmen oder Kochen; es scheidet sich Kupferoxydul oder ein grünes basisches Salz und in der Hitze auch braunes Oxyd aus. Eine solche Lösung verändert sich begreiflich schnell und giebt ungleiche Resultate. Folgende Kupferlösung hält sich zwei Jahre unverändert, sie kann längere Zeit gekocht werden, ohne im Geringsten sich zu zersetzen.

40 Grm. reiner krystallisirter Kupfervitriol werden in etwa 160 Grm. Wasser gelöst; andererseits wird eine Lösung von 160 Grm. neutralem weinsauern Kali in wenig Wasser mit 600 bis 700 Grm. kaustischer Natronlauge *) von 1,12 spec. Gewicht versetzt und zu dieser basischen Lösung nach und nach die Kupfervitriollösung gesetzt; ich verdünne dann das Ganze auf 1154,4 Cubikcentimeter **) bei 15°.

Zuckerlösung. Um die Menge des durch eine bestimmte Quantität Zucker reducirten Kupfersalzes zu bestimmen, nahm ich zuerst Rohrzucker, der durch Kochen mit Weinsäure oder Schwefelsäure in Fruchtzucker verwandelt war; ich überzeugte mich aber dabei, dafs diese Resultate zuweilen ungleich ausfielen, weil die letzten Antheile des Rohrzuckers sich sehr langsam umsetzen. Ich zog daher bei der Bestimmung der Kupfermenge reinen Krümelzucker vor, ich nahm Zucker aus Honig und solchen aus Harn dargestellten, die bei 100° vollständig ausgetrocknet waren und bei der Analyse die richtige

*) Ich wende im Laboratorium zu den meisten Untersuchungen kaustisches Natron an, weil es leichter rein zu erhalten ist, als kaustisches Kali, deshalb nehme ich auch hier Natronlauge.

**) Ich habe früher das Volum zu 1 Liter angegeben, der bequemerer Rechnung wegen nehme ich jetzt dieses Volum an.

Elementarzusammensetzung ($C_{12} H_{12} O_{12}$) gegeben hatten. Ich habe nun zuerst das Gewicht an Kupferoxydul bestimmt, welches aus einer bestimmten Menge des Krümelzuckers bei etwas *überschüssiger Kupferlösung* erhalten ward; die Menge des Oxyduls ward durch Glühen mit Salpetersäure oder mit etwas Quecksilberoxyd als Kupferoxyd bestimmt. Auf 180 Gewichtstheile Krümelzucker erhielt ich bei vielen Versuchen stets zwischen 375 bis 395 Gewichtstheile Kupferoxyd, d. i. auf 1 Aequivalent $C_{12} H_{12} O_{12}$ (180) 10 Aeq. Oxyd ($10 \times 39,75$). Dafs das gefundene Resultat etwas geringer ist als das berechnete, hat seinen Grund darin, dafs beim Auswaschen an der Luft sich immer wieder ein geringer Theil des Kupferoxyduls oxydirt und löst.

Ich habe dann zweitens das Verhältnifs des Kupfersalzes zum Traubenzucker dadurch bestimmt, dafs ich zu einem bestimmten Volum der Kupferlösung eine titrirte Zuckerlösung bis zur vollständigen Abscheidung alles Kupfersalzes setzte; auch nach diesen Versuchen brauchte ich auf 1 Aeq. Krümelzucker (180) 10 Aeq. Kupfervitriol (1247,5). — 1 Liter der wie oben angegeben bereiteten Kupferlösung enthält nun 34,650 Grm. Kupfervitriol und braucht also zur Reduction 5 Grm. trocknen Krümelzucker ($C_{12} H_{12} O_{12}$), denn $34,650 : 5 = 1247,5 : 180$ oder $= 6,930 : 1$.

10 Cubikcentimeter der Kupferlösung entsprechen also 0,050 Grm. trockenem Krümelzucker.

Verfahren. Bei der Untersuchung einer zuckerhaltenden Flüssigkeit verdünne ich ein bestimmtes Gewicht bis zu dem 10- oder 20fachen Volum in Cubikcentimeter, so dafs sie höchstens 1 pC. Zucker enthält; bei Traubensaft nehme ich z. B. 10 Grm. und setze so viel Wasser hinzu, dafs das Volum der Flüssigkeit 200 Cubikcentimeter beträgt.

Andererseits werden 10 Cubikcentimeter der Kupferlösung mit 40 Cubikcentimeter Wasser verdünnt, die Flüssigkeit zum

Sieden erhitzt und so lange von der Zuckerlösung zugefügt, bis alles Kupfer gerade reducirt ist. Je näher man diesem Punkt kommt, wenn alles Kupfersalz abgeschieden ist, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab; eine Probe der Flüssigkeit filtrirt, darf mit Schwefelwasserstoff oder mit Ferrocyankalium *) keine Reaction auf Kupfer zeigen. Enthält das Filtrat Zucker im Ueberschufs, so zeigt es bald eine gelbliche Färbung. — Da ein Versuch bei einiger Uebung in wenigen Minuten vollendet ist, so läßt sich leicht ein zweiter Controlversuch anstellen, um genau den Punkt zu treffen, wenn alles Kupfersalz mit der geringsten Menge Zucker reducirt ist. Da das Kupfersalz augenblicklich durch den Zucker reducirt wird, so ist ein längeres Kochen nicht nöthig, wenn die Kupferlösung immer im Kochen oder nahe beim Kochen erhalten wird. Der Zuckerzusatz reducirt sogleich die entsprechende Menge Kupfer, bei weiterem Kochen erfolgt ohne neuen Zuckerzusatz keine weitere Reduction.

Das Volum der verbrauchten Zuckerlösung enthält nach Obigem 0,050 Grm. Traubenzucker. Da nun der Zuckergehalt der Flüssigkeit umgekehrt proportional ist dem verbrauchten Volum, so hat man, um den Procentgehalt an Zucker zu erfahren, 5 zu dividiren durch die verbrauchte Menge der Zuckerlösung in Cubikcentimeter, wenn die Zuckerlösung nicht verdünnt war; war sie aber verdünnt, z. B. auf das Zwanzigfache, so hat man $20 \times 5 = 100$ durch die verbrauchten Cubikcentimeter zu dividiren.

Will man bei zuckerreicheren Lösungen, die, wie Traubensaft, bis 20 pC. Zucker enthalten, nicht verdünnen, so muß

*) Bei der Prüfung mit Blutlaugensalz muß die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert werden, weil in der alkalischen Flüssigkeit, selbst wenn sie kupferhaltig ist, dadurch kein Niederschlag entsteht.

man natürlich in demselben Verhältniß mehr Kupfervitriollösung nehmen, um den Beobachtungsfehler zu verkleinern; ich ziehe nun die Verdünnung der Zuckerlösung aus mehreren Gründen vor. Zuckrigen Harn, Traubensaft verdünne ich, wie angegeben, ein bestimmtes Gewicht in Grammen auf das 10- oder 20fache Volum in Cubikcentimetern; $\frac{5 \cdot 10}{n}$ oder $\frac{5 \cdot 20}{n}$, wo n die

Anzahl der auf 10 Cubikcentimeter Kupferlösung verbrauchten Cubikcentimeter Zuckerlösung angiebt, ist dann der Procentgehalt der untersuchten Flüssigkeit an Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. — Statt der angegebenen Volumen lassen sich auch andere anwenden; z. B. 20 Cubikcentimeter Kupferlösung, entsprechend 0,100 Grm. $C_{12}H_{12}O_{12}$ etc. und dieses größere Volum nehme ich z. B. bei sehr zuckerreichen Traubensäften. Statt der Bestimmung der Flüssigkeiten nach dem Volum lassen dieselben sich auch nach dem Gewicht verwenden, und zwar so gut nach Granen, wie nach Grammen. Da es Manchem erwünscht seyn mag, die Rechnung zu ersparen, so gebe ich hier solche passende Gewichtsverhältnisse an.

Man stelle sich aus einer Unze Kupfervitriol, drei Unzen Weinstein, $1\frac{1}{2}$ Unzen reiner Potasche und 14 bis 16 Unzen Natronlauge (von 1,12 spec. Gewicht) und Wasser 13852 Gran = 28 Unzen, 6 Drachmen und 52 Gran Lösung dar. Tausend Gran der Lösung enthalten 34,65 Gran Kupfervitriol und entsprechen also 5 Gran Traubenzucker. Die Kupferlösung wird bei der Anwendung auch mit dem vierfachen Wasser verdünnt; zweckmäßig verdünnt man auch die Zuckerlösung. Die Menge des Zuckers berechnet sich nach dem angegebenen Verhältniß, 200 Gran Kupferlösung erfordern 1 Gran $C_{12}H_{12}O_{12}$ zur Reduction.

Um Rohrzucker mit der Kupferflüssigkeit zu bestimmen, muß derselbe mittelst Einwirkung von Schwefelsäure oder Weinsäure in Fruchtzucker verwandelt seyn; hierbei muß man meh-

rere Stunden erwärmen, um sicher zu seyn, dafs aller Rohrzucker vollständig umgesetzt ist. Dasselbe gilt beim Stärkmehl. Man hat hier freilich keine andere Prüfung, als dafs man eine Probe von Zeit zu Zeit nimmt, bis sich die verbrauchten Mengen gleichbleiben.

Bei diesen Proben erhält man jetzt die dem Rohrzucker oder dem Stärkmehl proportionale Menge Traubenzucker, aus dem letztern berechnet sich aber leicht die Menge des erstern, da 100 Gewichtstheile Traubenzucker $C_{12} H_{12} O_{12} = 95$ Gewichtstheilen Rohrzucker $C_{12} H_{11} O_{11}$ oder 90 wasserfreiem Stärkmehl $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Dafs fremde Stoffe, welche im Harn oder in Pflanzensäften enthalten sind, auch etwas Kupfer reduciren oder fällen, ist wahrscheinlich. Der Gehalt mag nach dieser Bestimmung häufig etwas zu hoch ausfallen, namentlich bei manchen Pflanzensäften. Viele fremde Stoffe lassen sich durch Zusatz von etwas Bleiessig fällen. Dieses leichte und schnelle Verfahren eignet sich daher besonders wohl für technische Zwecke, wo es auf ein rasches, leicht zu erhaltendes Resultat mehr ankommt, als auf absolute Genauigkeit.

Vorstehendes war seit längerer Zeit zur Mittheilung bestimmt, als ich den Aufsatz über „die Bestimmung des Stärkmehls auf nassem Wege“ von H. Schwarz erhielt (siehe diese Annalen Bd. LXX, S. 54). Herr Schwarz nimmt zu dieser eine ähnliche Kupferlösung, wie die beschriebene; seine Resultate weichen aber insofern ab, dafs nach ihm durch 1 Gramm in Zucker verwandelte Stärke nur 3 Grm. Kupfervitriol reducirt werden, oder 162 Stärke entsprechen 486 Kupfervitriol, d. i. $\frac{486}{124,75} = 3,9$ oder nahe 4 Aeq. des letztern, — 1 Gewichtstheil Stärkezucker würde demnach nur 2,7 Gewichtstheile Kupfervitriol reduciren, während ich immer bei meinen Ver-

suchen durch die angegebene Zuckermenge 6,9 Theile des Vitriols reducirte. Diese Differenzen machten es nöthig, die Versuche des Herrn Schwarz zu wiederholen; die nach seiner Vorschrift bereitete Kupferlösung, die den Vorzug hat, dafs sie weniger kaustische Lauge und weinsaures Kali enthält, als die oben beschriebene, zersetzt sich am Sonnenlicht augenblicklich, im Tageslicht nach einiger Zeit, beim Erwärmen auf dem Wasserbad rasch unter Abscheidung von Kupferoxydul. Es schien mir am richtigsten, sie dadurch zu prüfen, dafs ich sie mit weniger reinem Traubenzucker, als zur vollständigen Zersetzung nöthig ist, versetzte und die Menge des gebildeten Kupferoxyduls bestimmte. Bei mehreren solchen Versuchen, welche ich anstellen liefs, wurden auf 0,180 Grm. reinen Harnzucker 0,420 bis 0,470 Grm. Kupferoxyd erhalten, während aus der oben beschriebenen Lösung 0,397 Grm. erhalten wurden, nach der Angabe von Schwarz aber nur 0,159 Grm. Oxyd hätten erhalten werden sollen. Dafs bei den mit reinem Traubenzucker angestellten Versuchen mehr Kupferoxyd erhalten wurde, als hätte erhalten werden sollen, liegt vielleicht daran, dafs sich ein Theil des Kupferoxyduls schon durch die blofse Erwärmung reducirte; dafs Schwarz viel weniger Kupfer reducirt, mag vielleicht in der unvollständigen Umwandlung des Stärkmehls in Zucker liegen; jedenfalls werde ich, sobald wie möglich, noch weitere Versuche hierüber machen.