

Vorliegende Untersuchungen und Versuche aus den Jahren 1868—70 wurden im Februar vorigen Jahres der hiesigen Kaiserlichen medicinischen Gesellschaft vorgelegt und hoffentlich komme ich in den nächsten Zeiten dazu, dieselben wieder aufzunehmen.

Tiflis, 19. Januar 1873.

Ueber die Nachweisung des Traubenzuckers neben Dextrin und verwandten Körpern.

Von

C. Barfoed.

Bei einer Untersuchung über die Gährungsfähigkeit des Dextrins, die ich vor längerer Zeit vornahm und vor Kurzem im Journal für praktische Chemie (1872, Bd. 6) mitgetheilt habe, kam es mir besonders darauf an, die Reinheit des dazu dargestellten Dextrins in Bezug auf Traubenzucker mit vollkommener Sicherheit prüfen zu können. Dazu reichten mir die gewöhnlichen Methoden nicht aus, und ich suchte darum nach einem Prüfungsmittel, wodurch eine geringe Menge Zucker sich neben viel Dextrin leicht und sicher nachweisen liesse.

Es gelang mir in einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, und besonders in einer solchen, die mit ganz wenig freier Essigsäure versetzt ist, das gewünschte Mittel zu finden.

a) Mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd gibt eine Auflösung von Traubenzucker nämlich durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einen rothen Niederschlag von reducirtem Kupferoxydul. — Eine Auflösung von reinem Dextrin *) hält sich dagegen mehrere Tage klar und unverändert bei derselben Temperatur. Beim Kochen tritt eine geringe Reduction ein; Erwärmung darf daher nicht stattfinden.

b) Mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd, die mit ein wenig freier Essigsäure versetzt ist, gibt eine Auflösung von Traubenzucker nach kurzem Kochen und darauf folgendem Stehen eben-

*) D. h. rein in allen Beziehungen. Bereitet aus Stärke und Malz enthält es nämlich u. a. Phosphorsäure und gibt, wenn es nicht besonders dafür gereinigt ist (siehe die oben citirte Abhandlung), immer eine Trübung von phosphorsaurem Kupferoxyd.

falls einen rothen Niederschlag, während Dextrin keine Reduction hervorbringt.

Die Kupferlösung, die hierzu benutzt werden soll, darf indessen nicht zu viel Essigsäure enthalten; denn in solchem Falle wird sie auch nicht durch Traubenzucker reducirt. Sie wird darum am besten vorher nach folgender Vorschrift bereitet: 1 Theil krystallisirtes, neutrales essigsäures Kupferoxyd wird in 15 Theilen Wasser gelöst, und 200 CC. dieser Lösung mit 5 CC. Essigsäure (mit 38 Proc. wasserfreier Säure) versetzt. Die Lösung enthält also ungefähr 1 Proc. freie Säure.

Auf diese beiden Weisen und zwar am leichtesten auf die letztgenannte (b), kann nun eine geringe Menge Traubenzucker neben Dextrin nachgewiesen werden. In Bezug auf die Ausführung des Versuchs habe ich nur hinzuzufügen, dass man nur wenige Tropfen Kupferlösung zusetzen, nur einen Augenblick aufkochen (damit die freie Säure nicht verdampfe) und, wenn die Reaction nicht gleich eintritt, nicht mehr als ein paar Stunden abwarten soll, ohne nachzusehen, ob die Mischung einen Niederschlag abgesetzt habe, was man am besten bemerkt, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig abgiesst; denn durch längeres Stehen unter Zutritt der Luft kann ein schwacher Niederschlag sich wieder oxydiren und in der freien Säure auflösen. — Was die Feinheit der Reaction betrifft, so fand ich: dass eine Lösung von 0,08 Grm. Dextrin und 0,0008 Grm. Traubenzucker in 20 mal soviel Wasser durch Kochen und 15 Minuten langes Stehen Reduction gab; — dass die Reduction noch leichter in einer Lösung von 0,05 Grm. Dextrin und 0,00025 Grm. Traubenzucker in nur 8 mal soviel Wasser eintrat; — und endlich, dass eine Lösung von 0,1 Grm. Dextrin und 0,0001 Grm. Traubenzucker in 5 mal soviel Wasser eine freilich schwache, aber doch ganz deutliche Reaction nach Erwärmung und einstündigem Stehen gab. Bei der ersten Concentration liess sich also 1 Proc., bei der zweiten $\frac{1}{2}$ Proc. und bei der dritten $\frac{1}{10}$ Proc. Traubenzucker in dem Dextrin nachweisen, wenn der Versuch mit 5 bis 10 Centigramm. Substanz angestellt wurde. *)

Denselben Dienst leisten diese Kupferauflösungen und besonders die säurehaltende (b) für die Nachweisung des Traubenzuckers, nicht nur neben Gummi und Rohrzucker, sondern auch neben Milchzucker, der sonst einige Schwierigkeit veranlassen kann und namentlich bei der ge-

*) Die benutzten Proben waren natürlich Theile von grösseren Quantitäten nach den genannten Verhältnissen bereiteter Auflösungen.

wöhnlichen Kupferprobe so grosse Aehnlichkeit mit Traubenzucker zeigt. Alle diese drei Stoffe verhalten sich wie Dextrin. Doch darf die Milchezuckerlösung nicht sehr stark sein, denn in solchem Falle kann sie aus der säurehaltenden Mischung nach Kochen etwas Kupferoxydul ausscheiden. Uebrigens werden die Versuche ganz wie oben angestellt.

Das hier Mitgetheilte dürfte vielleicht auch die mangelhafte Uebereinstimmung früherer Angaben über das Verhalten des essigsäuren Kupferoxyds gegen Rohrzucker und Milchzucker erklären können (Baumann erhielt keine Reduction, während Postel, Vogel und Büchner Reduction bekamen; s. Gmelins Handbuch). Denn die nähere (etwas saure oder neutrale) Beschaffenheit der Kupferlösung und ebenso die Concentration der Milchzuckerlösung kommt dabei in Betracht.

Ich habe oben angeführt, dass ich die gewöhnlichen Methoden für die Prüfung der Reinheit des Dextrins in Bezug auf Traubenzucker unbefriedigend gefunden habe. Davon macht die sonst benützte Kupferprobe keine Ausnahme. Nach meiner Erfahrung können nämlich selbst sehr schwache Dextrinlösungen aus ihren Mischungen mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Natron oder mit Fehling's Lösung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch — und zwar in erhöhtem Maasse — in der Wärme Kupferoxydul ausscheiden. Wenn auch der Traubenzucker in dieser Beziehung weit wirksamer ist, so muss doch die Probe, wenn sie zur Nachweisung der Reinheit des Dextrins dienen soll, also auf Dextrin als weit überwiegenden Hauptstoff mit vielleicht nur als Spur anwesendem Traubenzucker anzustellen ist, ihre Schärfe für diesen letzteren dadurch verlieren, dass man, um keine Reduction durch das Dextrin zu bekommen, eine grosse Verdünnung anwenden muss und die Mischung nicht erwärmen darf. Der schwache Punkt liegt hier gerade in der grossen Verdünnung. Zur Beleuchtung dieses, und da überdies das Verhalten des Dextrins bei der genannten Probe noch immer etwas verschieden und im Ganzen mehr für eine höhere als für die gewöhnliche Temperatur angegeben wird, sehe ich es nicht für überflüssig an, hier noch hinzuzufügen, wie es nach meiner, auf Versuchen mit reinem Dextrin sich stützenden Erfahrung auszudrücken sei. Ich formulire es im Allgemeinen auf folgende Weise:

«Mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Natron gibt eine Auflösung von Dextrin eine klare blaue Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleibt, wenn sie nur wenig Dextrin enthält (z. B. 1 Proc.;

es kommt etwas auf die Menge der zugesetzten Stoffe an), die aber bei einer grösseren Concentration nach Verlauf einiger Stunden einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul abzusetzen anfängt und damit mehrere Tage fort dauert, bis sie einen gewissen Verdünnungsgrad erreicht hat. Bei Erwärmung bis gegen Kochen gibt die Mischung, selbst wenn sie in der Kälte sich hielt, gleich oder recht bald einen rothgelben oder rothen Niederschlag. Auf ähnliche Weise verhält sich eine Mischung von Dextrin und Fehling's Lösung, doch so, dass sie sowohl in der Kälte wie in der Wärme schneller und bei grösserer Verdünnung als jene reducirt wird. So geben z. B. 5 CC. von einer Dextrinlösung, die nur 1 per Mille, ja selbst nur $\frac{1}{10}$ per Mille Dextrin enthält, mit 6 bis 8 Tropfen von Fehling's Lösung nach Kochen und kurzem Stehen deutliche Reduction.«

Von mehreren Versuchsreihen, auf welche ich diese Reduction stütze, werde ich hier eine anführen. Das dazu angewandte Dextrin war auf die in meiner oben genannten Abhandlung erwähnte Art gereinigt. Die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds enthielt von diesem Salze dieselbe Menge wie die Fehling'sche Lösung (34,632 Grm. im Liter), und die letztere war nach der gewöhnlichen Vorschrift und ganz frisch bereitet. Sämmtliche Versuche wurden gleichzeitig angestellt und alle Proben standen in halbgefüllten, verkorkten Gläsern bei gewöhnlicher Temperatur und unter vollem Abschluss des Lichts. Wo eine Reduction stattgefunden hatte, wurde die Flüssigkeit klar abgossen und wieder hingestellt.

I. Lösung von 1 Theil Dextrin in 15 Theilen Wasser.

a) 5 CC. Lösung + 40 Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd + 40 Tropfen Natron (1,1).

Nach	24	Stunden:	Sehr ansehnliche	Reduction.
«	48	«	Ansehnliche	«
«	72	«	Recht ansehnliche	«
«	96	«	Deutliche	«
«	144	«	Sehr schwache	«
«	168	«	Gerade sichtbare	«

b) 5 CC. Lösung + 40 Tropfen Fehling'sche Lösung.

Nach	24	Stunden:	Sehr starke	Reduction.
«	48	«	Starke	«
«	72	«	Recht starke	«

Nach 96 Stunden: Recht ansehnliche Reduction.

< 144 < Schwache <

< 168 < Aeusserst schwache <

II. Lösung von 1 Theil Dextrin in 30 Theilen Wasser.

c) 5 CC. Lösung + 20 Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd + 20 Tropfen Natron.

Nach 24 Stunden: Deutliche Reduction.

< 48 < < <

< 72 < Schwache <

< 96 < Aeusserst schwache Reduction.

< 144 < Beinahe verschwindende <

< 168 < Keine <

d) 5 CC. Lösung + 20 Tropfen Fehling'sche Lösung.

Nach 24 Stunden: Starke Reduction.

< 48 < Recht starke Reduction.

< 72 < Recht starke <

< 96 < Schwache <

< 144 < Aeusserst schwache <

< 168 < Keine <

III. Lösung von 1 Theil Dextrin in 60 Theilen Wasser.

e) 5 CC. Lösung + 10 Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd + 10 Tropfen Natron.

Nach 24 Stunden: Sehr schwache Reduction.

< 48 < Keine <

< 72 < Aeusserst schwache <

< 96 < < < <

< 144 < Keine <

< 168 < < <

f) 5 CC. Lösung + 10 Tropfen Fehling'sche Lösung.

Nach 24 Stunden: Deutliche Reduction.

< 48 < < <

< 72 < Schwache <

< 96 < < <

< 144 < Beinahe verschwindende Reduction.

< 168 < Keine <

IV. Lösung von 1 Theil Dextrin in 120 Theilen Wasser.

g) 5 CC. Lösung + 5 Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd + 5 Tropfen Natron.

Nach 24 Stunden: Keine Reduction.

<	48	<	<	<
<	72	<	<	<
<	96	<	<	<
<	144	<	<	<
<	168	<	<	<

h) 5 CC. Lösung + 5 Tropfen Fehling'sche Lösung.

Nach 24 Stunden: Deutliche Reduction.

<	48	<	Sehr schwache	<
<	72	<	Aeusserst schwache	Reduction.
<	96	<	Keine	<
<	144	„	<	<
<	168	<	<	<

Alle Mischungen waren nach Verlauf der 168 Stunden noch gefärbt, a, c, e und g blau, b, d, f und h grünlich.

Kopenhagen, Januar 1873.

Eine Schwefelbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit.

Von

A. Sauer.

(Hierzu Fig. 1—3 auf Tafel I.)

Theils die mehr oder minder grosse Umständlichkeit und Unsicherheit, theils die fast nie zu vermeidenden Verluste, mit denen die seither gebräuchlichen Schwefelbestimmungsmethoden (wie Oxydation in zugeschmolzenen Röhren oder Verpuffung mit Nitraten etc.) verknüpft sind, liessen mich die Auffindung einer leicht und schnell ausführbaren und dabei genauen Methode anstreben, welche namentlich für die mir oft wiederkehrenden Steinkohlen- und Coaksuntersuchungen Anwendung finden sollte. Meine Methode besteht im Princip einfach in:

Verbrennen im Sauerstoffstrom und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure.

Die letztere wird nach Beendigung der Verbrennung in ein Becherglas gespült, mit Chlorbaryum versetzt und zur Austreibung des über-