Man behandelt die neutralisirte Lösung mit Phenol, verdunstet dasselbe, extrahirt den Rückstand mit angesäuertem Wasser und zieht die durch Verdunsten der neutralisirten Lösung erhaltene Masse mit absolutem Alkohol aus, welcher dann das Alkaloid im Zustande ziemlicher Reinheit hinterlässt. Im andern Falle kann man durch nochmalige Lösung des Rückstandes in angesäuertem Wasser und analoge weitere Behandlung das Alkaloid reinigen.

Der hier beschriebene Weg zur Abscheidung der beiden genannten Alkaloide könnte mit einigen Modificationen höchst wahrscheinlich auch zu einer zweckmässigeren Darstellungsweise derselben aus den Rohmaterialien, namentlich zu der des Curarin's, benutzt werden und will Verfasser nicht unterlassen, hierauf besonders aufmerksam zu machen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Ueber die Methoden der Zuckerbestimmung.

Von

Wilhelm Pillitz,

Assistent an der agricultur-chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden.

Von Herrn Professor Dr. C. Neubauer aufgefordert, unternahm ich es, die Zuckerbestimmungen nach den von Fehling und von C. Knap p vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden, sowie dem Polarisations- und Gährverfahren, auszuführen, um zu ersehen, in wie ferne die erhaltenen Resultate vergleichbar seien.

Zu diesem Behufe musste eine Zuckerlösung vorhanden sein, von genau bekanntem Gehalte an reinem Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Nach vorliegenden Vorschriften soll der käufliche Traubenzucker bei $100^{\circ}C$. getrocknet und sodann mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang gekocht werden. Beim Erkalten des Alkohols krystallisirt aus demselben der Traubenzucker in warzenähnlichen Formen aus. Der angewandte Traubenzucker war fast schneeweiss, schmolz jedoch schon unter 100° . Beim Erstarren waren zwei Schichten bemerkbar, eine untere zähe, braune,

und eine obere weisse krystallinische Schichte. Diese von der unteren getrennt, sodann aus Alkohol umkrystallisirt, gab ein schönes Produkt, jedoch eine sehr geringe quantitative Ausbeute. Günstigere Resultate erhält man, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von Traubenzucker bereitet und dieselbe (nach Scheibler's Erfahrung am besten durch directes Exponiren dem Sonnenlichte) zur Krystallisation hinstellt. Nach einigen Tagen erstarrt die ganze Lösung zu einem kompakten Krystallbrei, bestehend aus Traubenzuckerkrystallen, die noch von unkrystallisirbarem Zucker umschlossen sind, ähnlich wie bei dem erstarrten Honig. Durch Waschen mit verdünntem Alkohol und Auspressen der Krystalle zwischen Fliesspapier, können dieselben ziemlich rein erhalten und Behufs fernerer Reinigung aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisirt werden.

Einfacher und schneller kömmt man zum Ziele, wenn man das Inversions-Verfahren einschlägt. Die Inversion des Rohrzuckers gelingt vollständig, wenn man folgende Verhältnisse einhält:

2—3 Grm. möglichst weisser, fein zerriebener und getrockneter Kandi werden in zugeschmolzenen Röhren mit etwa 35—40 CC. äusserst schwach angesäuertem Wasser (1,5—2 CC. verdünnte Schwefelsäure von 1,12 spec. Gew. auf 1000 CC. Wasser) 3 Stunden lang im Paraffinbade bei 130—135° C. digerirt.

Die Temperatur bleibe so constant wie möglich und übersteige namentlich 135° C. nicht, da sonst durch Caramelisirung Verluste erlitten werden. Man lässt im Bade erkalten, öffnet die Röhre, bringt deren Inhalt auf 250 CC. und titirt nun mit der bekannten Fehling'schen Lösung, ehe 24 Stunden nach dem Oeffnen verstrichen sind, da eine Zuckerlösung beim längeren Stehen stets an Zuckergehalt abnimmt. Ja es gelingt selbst die Inversion des Rohrzuckers vollständig ohne irgend einen Säurezusatz, wenn die genommene Zuckerquantität auf ein Geringeres reducirt und die Zeitdauer der Digestion 6 Stunden lang fortgesetzt wird. Die Resultate, die sich ergaben, sind folgende:

1) 3 Grm. Rohrzucker wurden unter Einhaltung obiger Verhältnisse mit Säure 3 Stunden lang digerirt und der Inhalt der Röhre auf 500 CC. gebracht.

8 CC. der Zuckerlösung entsprachen 10 CC. der Fehling'schen Lösung oder 0,05 Grm. Zucker. Somit enthielten 500 CC. der Zuckerlösung 3,125 Grm. Invertzucker. In 500 CC. der Lösung waren jedoch

3 Grm. Rohrzucker entsprechende 3,1579 Grm. Invertzucker, nach dem Ansätze

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} : \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12} & = & 3 : x \text{ oder} \\ 171 & : & 180 \\ & = & 3 : x \quad x = 3,1578 \text{ Grm.} \\ \text{Gefunden wurden} & 3,125 & \ll \\ \text{Differenz} & 0,0328 & \text{Grm.} \end{array}$$

2) 2,001 Grm. Rohrzucker, entsprechend 2,107 Grm. Invertzucker wurden ohne Zusatz einer Säure 6 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren bei 130—135° C. digerirt, sodann der Inhalt der Röhren auf 250 CC. gebracht und nach Fehling titirt.

$$\begin{array}{rcl} 6 \text{ CC. der Zuckerlösung entsprachen} & 0,05 \text{ Grm. Zucker, in } 250 \text{ CC.} \\ \text{der Zuckerlösung waren somit} & 2,0833 \text{ Grm. Invertzucker,} \\ \text{die theoretische Menge beträgt} & 2,107 & \ll \\ \text{Differenz} & 0,0137 & \text{Grm.} \end{array}$$

Aehnliche Fehler liegen bereits in den Grenzen der Beobachtung und thun meinem Ausspruche „der vollkommenen Inversion“ keinen Abbruch.

In dem Maihefte der Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CLIV. pag. 252 ist eine Methode der Zuckerbestimmung beschrieben, die C. Knapp auf Liebig's Veranlassung in Ausführung brachte. Die Methode basirt auf der vollständigen Zersetzung einer alkalischen Cyanquecksilberlösung durch Traubenzucker in der Siedhitze, was unter gleichen Umständen bei Rohrzucker nicht der Fall ist.

Behufs der Bereitung der Normal-Flüssigkeit löst man 10 Grm. reines, trockenes Cyanquecksilber in Wasser, fügt 100 CC. Natronlauge vom spec. Gew. 1,145 hinzu und verdünnt auf 1000 CC. Durch eine Reihe von Versuchen ermittelte der Verf., dass 400 Milligramme Cyanquecksilber durch 100 Milligramme wasserfreien Traubenzucker in alkalischer Lösung beim Sieden reducirt werden. Die Titrirung wird ganz wie bei Fehling ausgeführt. Man bringt 40 CC. der Cyanquecksilber-Lösung in einem Kölbchen zum gelinden Sieden und setzt von der etwa halbproucentigen Zuckerlösung so lange zu, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. In der verbrauchten Zuckerlösung waren 100 Milligramme wasserfreier Traubenzucker enthalten.

Zur Beurtheilung des Verlaufes der Operation bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Stück schwedisches Filtrirpapier, welches ein Becherglas verschliesst, in dem sich etwas stärkeres Schwefelammonium befindet. So lange unzersetztes Cyanquecksilber in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Fleck und der End-

punkt der Operation ist, wenn solcher sich nicht mehr zeigt. Weit schärfer zeigt sich dieser Punkt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen feinstes schwedisches Filtrirpapier bringt, dann mit dem Glasstabe einen Schwefelammoniumtropfen dicht über den Flecken eine halbe Minute hält. Zu Anfang wird der ganze Fleck braun, aber gegen Ende der Operation zeigt sich nur am Rande ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur undeutlich erkannt werden kann. Der transparente frische Fleck bleibt endlich völlig unverändert. Lässt man den Flecken trocknen, so zeigt sich noch immer ein hellbrauner Ring von HgS , indem in der Lösung stets eine Spur von Traubenzucker wie von Cyanquecksilber bleibt, die erst durch Ueberschuss des Einen oder Andern entfernt wird. Der Genauigkeit der Probe thut diess keinen Eintrag, wenn nur die Färbung des frischen Fleckens als maassgebend angenommen wird.

Momentan und mindestens eben so empfindlich tritt die Reaction ein, wenn man den transparenten Fleck ansäuert und mit Schwefelwasserstoff reagirt. Zu diesem Behufe taucht man ein Haarröhrchen bis unter das Niveau der zu prüfenden Flüssigkeit und bringt die daselbst aufgestiegene geringe Flüssigkeitsmenge durch gelindes Herausblasen auf ein Stück schwedisches Papier, lässt nun den transparenten Fleck zuerst von den Dämpfen der rauchenden Salzsäure, hernach von Schwefelwasserstoff durchziehen; indem man den Flecken über die entsprechenden Flaschenmündungen hält. Die Reaction tritt scharf und fast momentan ein, wenn die angewandten Agentien möglichst stark sind.

Diese Reaction ist übrigens auch bei der Fehling'schen Titirmethode recht gut anwendbar und ist in vielen Fällen, besonders wo man es mit complicirten (Dextrin, Eiweiss, Gerbsäure enthaltenden) zuckerhaltigen Flüssigkeiten zu thun hat und beim Titiren sich undeutlich grünliche Färbungen einstellen, ein ganz angenehmer Behelf, den Endpunkt der Reaction sicher zu bestimmen.

Als Beleg wurden 8,0021 Grm. Rohrzucker, entsprechend 8,422 Grm. Invertzucker auf 1000 CC. gebracht und die Lösung titirt.

I. a. Nach Knapp.

11,4 CC. der Zuckerlösung (im Mittel) entsprachen 40 CC. der Knapp'schen Lösung oder 0,1 Grm. Invertzucker; somit sind in 1000 CC. der Zuckerlösung 8,77 Grm. Invertzucker.

b. Nach Fehling.

5,8 CC. der Zuckerlösung = 0,05 Grm. Zucker, somit sind in 1000 CC. der Zuckerlösung 8,62 Grm. Invertzucker.

II. Ohne Säure invertirt.

2,001 Grm. Rohrzucker = 2,107 Grm. Invertzucker auf 250 CC.

a. Nach Fehling.

6 CC. = 0,05, somit 2,083 Grm. in 250 CC. oder 98.87 Proc.

b. Nach Knapp.

11,9 CC. = 0,1, „ 2,100 „ „ „ „ 99.98 „

Hieraus ist somit ersichtlich, dass die Knapp'sche mit der Fehling'schen Probe übereinstimmende Resultate liefert. Es ist jedoch zu beachten, dass, bei der Vornahme einer Prüfung nach der Knapp'schen Titrimethode, die zu prüfende Flüssigkeit vollkommen klar und frei von suspendirtem Quecksilber sein muss, da dasselbe in so fein vertheiltem Zustande von den angewandten Agentien ebenso empfindlich angezeigt wird und zu missliebigen Irrthümern Veranlassung geben kann.

Es kann noch ein Umstand nicht unerwähnt bleiben. Beim Titriren verschiedener Trauben-Moste zeigte sich's, dass die Fehling'sche und die Knapp'sche Methode schöne Uebereinstimmung erzielten. In vielen Fällen jedoch stellten sich beträchtliche Differenzen ein. Wenn ein Most gleich nach dem Keltern den Proben unterzogen wurde, ergaben sich folgende Resultate:

1. 10 CC. Most auf 250 CC. erhöht.

19,4 CC. Zuckerl. = 0,1 Grm. Zucker oder 40 CC. Knapp'sche Lösung; =
12,88 Proc.

9,7 „ „ = 0,05 „ „ „ 10 „ Fehling'sche
Lösung = 12,88 „

2. 5 CC. Most auf 100 CC. erhöht.

12,2 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 16,39 Proc. n. Knapp.

6 „ = 0,05 „ „ = 16,66 „ n. Fehling.

Moste hingegen, die einige Tage der atmosphärischen Luft exponirt waren, jedoch noch keine Merkmale einer Gährung zeigten, ergaben folgende Verhältnisse:

1. 10 CC. Most auf 250 CC. verdünnt.

Nach Knapp: 24,5 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 10,2 Proc.

Nach Fehling: 9,2 „ = 0,05 „ „ = 13,59 „

2. Ein anderer Most, 10 CC. auf 250 CC. erhöht.

Knapp: 15,3 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 16,34 Proc.

Fehling: 9,2 „ = 0,05 „ „ = 13,59 „

3. Ein anderer Most, 10 CC. auf 250 CC. verdünnt.

Knapp: 16,5 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 15,15 Proc.

Fehling: 9,5 „ = 0,5 „ „ = 13,15 „

Ob vor dem Eintritte der Gährung der in den Mosten enthaltene Zucker sich in verschiedene und die alkalische Cyanquecksilberlösung in geringerem oder höherem Grade reducirende Zuckerarten spaltet, möge dahingestellt bleiben. Die besagten Moste drehten sämmtlich die Polarisationssebene nach links.

Bestimmung des Zuckers durch die geistige Gährung.

Die Gährversuche wurden in dem bekannten Fresenius-Will'schen Kölbchenpaare vorgenommen. *) In dem einen Kölbchen befand sich die zuckerhaltige Flüssigkeit von genau bekanntem Gehalte (durch Inversion einer gewogenen Rohrzuckermenge bereitet) sammt reiner ausgewaschener Hefe. Die sich hier entwickelnde Kohlensäure wird durch das zweite bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Kölbchen geleitet, wo das Gas entfeuchtet und gewaschen entweicht. Aus der Gewichts-differenz des Apparates, vor und nach der Gährung, ergibt sich die Menge der entwickelten Kohlensäure, woraus auf die vorhanden gewesene Zuckermenge Rückschluss gemacht wird, da nach Pasteur 100 Thl. Zucker 46,7 Thl. CO_2 bei der Gährung entwickeln.

Die angestellten Versuche bestätigten die bekannte Thatsache, dass die Resultate stets zu niedrig ausfallen, was in der Unmöglichkeit seine Begründung findet, die Kohlensäure genau zu bestimmen. Der in der Gährflüssigkeit absorbirten Kohlensäure wird keine Rechnung getragen, indem das Durchsaugen von Luft nach beendeter Gährung bloss die Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt und in der vergohrenen Flüssigkeit noch immer eine Menge Kohlensäure vorhanden ist, entsprechend der Löslichkeit und dem Partialdrucke des Gases, wie der Menge der vergohrenen Flüssigkeit. Ferner ist die Menge der entwickelten Kohlensäure nicht nur von der Zuckerquantität abhängig, Concentrationsverhältnisse, Temperatur der Vergährung etc. üben ebenfalls, wenn auch in geringerem Maasse, ihren Einfluss aus. Es tritt auch nicht selten z. B. bei der Vergährung der käuflichen Traubenzucker noch der Uebelstand ein, dass im Destillationsrückstande der vergohrenen Flüssigkeit eine braune, melassige, übel-schmeckende Masse restirt, die die Fehling'sche sowohl wie die Knapp'sche Lösung im hohen Grade reducirt; also wie es scheint ein unvergährbarer Zucker, der einerseits der Kohlensäure-Entwicklung sich entzieht, andererseits hingegen von den Titriragentien angezeigt wird.

*) Neubauer und Vogel's Harnanalyse, pag. 65.

Eine Zuckerlösung, dargestellt durch Inversion einer gewogenen Rohrzuckermenge, enthaltend 7,3625 Proc. Invertzucker, wurde für die Ver-
gährungsversuche bereitet:

- a. 40 CC. der obigen Lösung, enthaltend 2,945 Grm. Zucker, entwickelten 1,22 Grm. Kohlensäure. Somit berechnet sich der Zuckergehalt nach dem Ansatz:

$$100 \text{ Zucker} : 46,7 \text{ CO}_2 = x : 1,22,$$

$x = 2,61$ Grm. Zucker, auf 100 Zucker berechnet 88,6 Proc. anstatt 100 Proc.

- b. 50 CC. derselben Lösung, enthaltend 3,681 Grm. Zucker, gaben 1,515 Grm. CO_2 , dem entspricht eine Zuckermenge von 3,244 Grm. oder auf 100 Zucker bezogen 88,1 Proc. anstatt 100 Proc.

Was endlich die Bestimmung des Zuckers durch Polarisation anbelangt, findet dieselbe insofern eine beschränktere Anwendung, da die Methode nur da gute und brauchbare Resultate liefert, wo man es mit einer bestimmten Zuckerart zu thun hat, und überall da, wo man Zuckerarten von verschiedenem Drehungsvermögen, oder neben dem Zucker noch andere auf die Drehung influirende Substanzen in einer Flüssigkeit vor sich hat, die Angaben des Polarisations-Saccharimeters unzulässig sind. Meine Versuche wurden mit dem Ventzke-Soleil'schen Apparate vorgenommen.

In Folgendem möge eine Reihe von Beispielen ein allgemeines Bild der nach verschiedenen Methoden ausgeführten Zuckerbestimmungen und deren Fehlergrenzen vorführen.

Zuckerart.	Titrimethoden.		Polarisirt.	Gährung.
	Nach Fehling.	Nach Knapp		
Eine 5,338 proc. (aus Alkohol krystallisirt) reine Traubenzucker-Lösung.)	a *) = 5,37 . . . b = 100,6 Proc.	5,28 98,9 Proc.	5,2 97,5 Proc.	4,98 92,5 Proc.
Eine 7,362 proc. aus Rohrzucker erhaltene Invertzucker-Lösung)	a = 7,32 b = 99,4 Proc..	7,50 101,8 Proc.	Links — 3	6,52 88,5 Proc.
Selbstbereiteter, direct nach dem Pressen untersuchter Most)	12,88 Proc.	12,88 Proc.	Links — 3,6	—
Desgl. Ein anderer Most	16,66 Proc.	16,39 Proc.	Links	—

*) a = Zuckermenge in 100 Flüssigkeit.

b = " " 100 Zucker.

Zuckerart.	Titrimethoden.		Polarisirt.	Gährung.
	Nach Fehling	Nach Knapp		
Längere Zeit der Luft exponirter Most	13,59 Proc.	10,2 Proc.	Links	—
Desgl. Ein anderer Most	13,59 Proc.	16,34	Links	—
Käuflicher Traubenzucker 10 Grm. auf 100 CC. . . }	a = 8,0 b = 80 Proc.	8,34 83,4 Proc.	6,8 68 Proc.	6,208 62,08 Proc.
Desgl. 12 Grm. auf 100 CC. }	a = 10,24 b = 85,32	10,24 85,32	9,48 79,0 Proc.	7,56 63 Proc.
Diabetische Harne 1 . . .	3,59 Proc.	3,68 Proc.	2,4 Proc.	—
" " 2 . . .	3,67 "	3,47 "	2,3 "	—
" " 3 . . .	4,16 "	4,21 "	3,0 "	—

Es ist auffallend, dass die diabetischen Harne stets beim Titriren einen höheren Zuckergehalt anzeigen als durch Polarisiren.

Schliesslich möchte ich noch einem in der Einleitung gemachten Ausspruche, dass eine Zuckerlösung beim Stehen an der Luft stets an Gehalt abnimmt, gerecht werden. Nach einigem Stehen schon beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, bald bemerkt man auf der Oberfläche derselben eine lebhafte Pilzvegetation sich entwickeln, in der Flüssigkeit schweben Mycelienfäden, mit deren Zunahme der Zucker allmählich verschwindet. Um diese Abnahme zu bestimmen wurde die Zuckerlösung in einem Kölbchen mit Haarröhrchen-Verschlusse aufbewahrt, wo also die Luft in dem Gefässe circuliren konnte und die Verdunstung der Flüssigkeit hierbei auf ein Minimales reducirt war.

Von Zeit zu Zeit wurden Proben gemacht :

a. Mittelst der Fehling'schen Lösung.		b. Durch Polarisation.	
Datum.	Zucker Proc.	Datum.	Zucker Proc.
5. August,	0,801 Proc.,	5. August,	5,73 Proc.,
7. <	0,778 <	3. September,	3,7 <
16. <	0,649 <	3. Dezember,	3,0 <
25. <	0,625 <		
3. September,	0,588 <		
3. October,	0,550 <		
2. Dezember,	0,500 <		

Diese Versuche werden in ähnlichem Sinne fortgesetzt.