Vergleichende Zuckerbestimmungen nach der Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Methode.

Von

Dr. B. Haas.

Die folgenden Untersuchungen wurden zu dem Zwecke vorgenommen, um zu erfahren, ob die Sachsse'sche Methode der Zuckerbestimmung im gewöhnlichen, unreinen Stärkezucker mit der Fehling'schen Methode übereinstimmende Resultate liefert, und ob sie zur Zuckerbestimmung im Weine anwendbar ist. Obwohl bereits durch Neubauer nachgewiesen wurde, dass die polarimetrische Methode zur Bestimmung des Zuckers im gewöhnlichen Traubenzucker unbrauchbar ist, so wurde sie hier doch in den Bereich der Versuche gezogen, um zu sehen, wie gross die Differenzen sind, welche hierbei erhalten werden können. Ich muss noch bemerken, dass diese Untersuchungen schon vor mehreren Jahren ausgeführt wurden, und dass deren Publication nur wegen Ueberhäufung mit anderen Arbeiten bisher unterblieb.

Es sollen nun zunächst die angewandten Lösungen und Methoden in aller Kürze beschrieben werden.

a) Die Fehling'sche Lösung wurde auf folgende Weise bereitet: 34,639 g reinen und trockenen Kupfervitriols wurden in Wasser zu 1 l gelöst; ferner wurden 173 g Seignettesalz in Wasser gelöst, mit 480 cc reiner Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,14 vermengt, und die Mischung mit Wasser auf 1 l gebracht. Zur Zuckerbestimmung wurden von jeder Lösung 10 cc genommen und 30 cc Wasser hinzugefügt, was also einer Verdünnung von 10 cc ursprünglicher Fehling'scher Lösung (d. h. jener, welche alle Bestandtheile in einem Liter enthält) mit 40 cc Wasser entspricht. Die zu jeder Probe angewandte Fehling'sche Flüssigkeit entsprach daher — nach Soxhlet*) — 0,0495 g wasserfreiem Traubenzucker.

b) Die Sachsse'sche Lösung wurde in der Weise bereitet, dass 18 g reinen und trockenen Quecksilberjodids mit Hülfe von 25 g Jodkalium in Wasser gelöst, 80 g Aetzkali, in Wasser gelöst, hinzugefügt, und die Mischung zu 1 l verdünnt wurde. 40 cc dieser Lösung entsprechen — nach Soxhlet**) — 0,1300 g wasserfreiem Traubenzucker in $\frac{1}{2}$ procentiger und 0,1322 g in 1 procentiger Lösung.

*) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **21**, 227; diese Zeitschrift **20**, 425.

**) Ebendasselbst.

Sowohl bei der Anwendung der Fehling'schen als auch der Sachsse'schen Methode wurde die zur Reduction nöthige Menge der Zuckerlösung, nach einigen Vorversuchen, stets auf einmal hineinfließen gelassen, und nur jene verbrauchte Menge der Zuckerlösung als die richtige angenommen, welche eben die letzte Spur Metall aus der Flüssigkeit zum Verschwinden brachte, wobei $\frac{1}{10}$ cc den Ausschlag geben musste. Der Nachweis geschah in der Weise, dass die Flüssigkeit durch ein dreifaches Faltenfilter klar filtrirt, und das Filtrat auf Kupfer mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz, auf Quecksilber mittelst alkalischer Zinnoxidullösung geprüft wurde.

c) Die polarimetrische Bestimmung wurde mit dem Wild'schen Polaristrobometer ausgeführt. Die spezifische Drehung des wasserfreien Traubenzuckers kann, auf Grund der Untersuchungen von Tollens — nach Landolt*) — für Lösungen, die bis zu 14 % dieses Zuckers enthalten, mit $[\alpha]_D = +53^\circ$ angenommen werden. Dann findet man die Concentration (Gramme Zucker in 100 cc) einer Traubenzuckerlösung nach der Formel: $c = \frac{100 \alpha}{53 l}$, wo α den abgelesenen Drehungswinkel und l die Röhrenlänge in Decimetern bedeutet. Für $l = 1$ ist $c = 1,8868 \alpha$; für $l = 2$ ist $c = 0,9434 \alpha$.

Der Kürze halber soll bei der Beschreibung folgender Versuche: »Fehling'sche Lösung« mit »F. L.« und »Sachsse'sche Lösung« mit »S. L.« bezeichnet werden.

I. Traubenzucker Nr. 1.

- a) Nach Fehling: 0,5 g Zucker wurden in Wasser zu 100 cc gelöst; davon wurden für 10 cc F. L. + 40 cc Wasser: 11,4 cc verbraucht. Demnach enthält der Zucker 86,75 % wasserfreien Traubenzucker.
- b) Nach Sachsse: 1,25 g Zucker wurden in Wasser zu 250 cc gelöst und davon für 40 cc S. L. 30,0 cc verbraucht, woraus sich 86,67 % wasserfreier Traubenzucker berechnen.
- c) Polarisation: 10 g Zucker wurden in Wasser gelöst, die Lösung einige Minuten gekocht, dann auf $17,5^\circ$ abgekühlt, mit etwas Bleiessig und Wasser auf 100 cc gebracht und klar filtrirt. Die Drehung in der 200 mm langen Röhre betrug: $+9,8^\circ$, daher wäre der Zuckergehalt: 92,45 % als wasserfreier Traubenzucker berechnet.

*) Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.

II. Traubenzucker Nr. 2.

- a) Nach Fehling: 0,5 g Zucker wurden in Wasser zu 100 cc gelöst. Von dieser Lösung wurden für 10 cc F. L. + 40 cc Wasser 13,9 cc verbraucht, wonach dieser Zucker 71,14 % wasserfreien Traubenzucker enthält.
- b) Nach Sachsse: 1,25 g Zucker wurden in Wasser zu 250 cc gelöst. Davon wurden für 40 cc S. L. 33,3 cc verbraucht; es wären demnach in demselben Zucker 78,08 % wasserfreier Traubenzucker enthalten.
- c) Polarisation: 10 g Zucker, in etwas Wasser gelöst, so behandelt wie in I. c., und die Lösung auf 100 cc gebracht, drehten in der 200 mm langen Röhre: + 10,6°, was einem Gehalte von 100 % wasserfreiem Traubenzucker entsprechen würde.

III. Traubenzucker Nr. 3.

- a) Nach Fehling: 2,728 g Zucker wurden zu 1 l gelöst. Für 10 cc F. L. + 40 cc Wasser wurden 33,2 cc verbraucht. Der Zucker-gehalt beträgt daher 54,6 % wasserfreien Traubenzuckers.
- b) Nach Sachsse: Von derselben Zuckerlösung wurden für 20 cc S. L. 37,2 cc verbraucht, was einem Gehalte von 64,04 % wasserfreiem Traubenzucker entsprechen würde.
- c) Polarisation: 10,333 g desselben Zuckers in Wasser gelöst, so wie in I. c. behandelt, und die Lösung auf 100 cc gebracht, drehten in der 200 mm langen Röhre: + 10,6°, wonach sich 96,78 % wasserfreier Traubenzucker berechnen würden.

IV. Kartoffelsyrup.

- a) Nach Fehling: 11,058 g Syrup wurden mit Wasser zu 100 cc verdünnt, und 20 cc dieser Lösung durch Zusatz von Wasser auf 200 cc gebracht. Für 100 cc F. L. + 40 cc Wasser wurden 12,7 cc verbraucht; demnach sind in dem Syrup 35,21 % wasserfreier Traubenzucker enthalten.
- b) Nach Sachsse: Von derselben verdünnten Zuckerlösung (20:200 cc) wurden für 20 cc S. L. 16,5 cc verbraucht, was 35,62 % wasserfreiem Traubenzucker im Syrup entspricht.
- c) Polarisation: 11,058 g Syrup, mit Wasser verdünnt, so behandelt wie in I. c., und die Lösung auf 100 cc gebracht, drehten in der 200 mm langen Röhre: + 17,2°, welcher Drehung 146,74 % wasserfreien Traubenzuckers entsprechen würden.

V. Aus Kartoffelsyrup ausgeschiedener fester Traubenzucker mit noch anhaftendem Syrup.

- a) Nach Fehling: 53,26 g Zucker wurden in Wasser zu 200 cc gelöst; das spezifische Gewicht der Lösung betrug 1,081 bei 17,5° C., was — nach Balling — 79,16 % Extract in dem Gemenge des festen Zuckers mit dem Syrup entsprach. 20 cc dieser Lösung wurden zu 1 l verdünnt und davon für 10 cc F. L. + 40 cc Wasser 24,2 cc verbraucht. Demnach enthält dieser Zucker 38,36 % wasserfreien Traubenzucker.
- b) Nach Sachsse: Von derselben verdünnten Zuckêrlösung (20 cc zu 1 l) wurden für 20 cc S. L. 25,3 cc verbraucht, wonach dieser Zucker 48,16 % wasserfreien Traubenzucker enthalten würde.
- c) Polarisation: 11,045 g Zucker, in Wasser gelöst, so behandelt wie in I. c., und die Lösung auf 100 cc gebracht, drehten in der 200 mm langen Röhre: + 22,5°, welcher Drehung 192,18 % wasserfreien Traubenzuckers entsprechen würden.

Wie man sieht, wurde bei jedem Versuche für die Bestimmung nach Fehling und nach Sachsse eine genau gleichprocentige Zuckerlösung verwendet. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
	%	%	%	%	%
F (Fehling) . . .	86,75	71,14	54,60	35,21	33,36
S (Sachsse) . . .	86,67	78,08	64,04	35,62	48,16
P (Polarisation) . .	92,45	100,00	96,78	146,74	192,18
Differenzen:					
P — F	+ 5,70	+ 28,86	+ 42,18	+ 111,53	+ 153,82
S — F	— 0,08	+ 6,94	+ 9,44	+ 0,41	+ 9,80

Die Resultate dieser Untersuchungen zeigen:

1. Dass im gewöhnlichen, unreinen Stärkezucker durch Polarisation stets zu hohe Zuckergehalte gefunden werden, und dass dieselben mitunter eine ganz auffallende Höhe erreichen.
2. Dass, wenn auch in manchen Fällen zwischen der Fehling'schen und der Sachsse'schen Methode gut übereinstimmende Resultate erhalten werden, dies nicht im Allgemeinen zutrifft, ja dass sogar bedeutende Differenzen sich ergeben können.

Die Erklärung, weshalb die durch Polarisation gefundenen Zucker-
gehalte zu hoch ausfallen, hat bereits Neubauer*) gegeben.

Bei der Darstellung des Traubenzuckers aus Stärkemehl im Grossen wird dieses nämlich nicht vollständig in Zucker verwandelt, sondern es werden aus einem mehr oder weniger erheblichen Antheile der Stärke Zwischenproducte gebildet, welche, ihrem chemischen Charakter nach, zwischen Dextrin und Traubenzucker stehen, nicht gährungsfähig sind und alkalische Kupferlösung nicht, oder nur äusserst schwach reduciren. Neubauer fand in dem käuflichen Traubenzucker zwei solche Zwischenproducte: einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen Körper. Die specifische Drehung des ersteren beträgt: $+78^{\circ}$ (für $c = 16,59$), die des letzteren: $+93^{\circ}$ (für $c = 15,557$), während die der Glukose (für beiläufig gleiche Concentration) nur: $+53^{\circ}$ beträgt.

Es muss nun auffallen, dass den hohen Differenzen, welche sich bei den Versuchen II, III und V zwischen Fehling und Polarisation ergaben, auch bedeutende Differenzen zwischen Fehling und Sachsse entsprechen, und es ist daher im höchsten Grade wahrscheinlich, dass eine jener Substanzen die Sachsse'sche Lösung — wenn auch vielleicht nicht in demselben Maasse wie Traubenzucker — reducirt. Der Umstand, dass die Resultate, welche nach Fehling und nach Sachsse erhalten wurden, bei der Untersuchung des Traubenzuckers No. 1 genau übereinstimmten und bei der des Kartoffelsyrups (IV) nicht sehr differirten, trotzdem auch hier — insbesondere bei No. IV — bedeutende Differenzen zwischen Fehling und der Polarisation stattfanden, beweist nur, dass die erste Probe keine Spur, die zweite jedenfalls nur sehr wenig von jenem reducirenden Körper enthielt.

Die im unreinen Stärkezucker vorkommenden organischen Stoffe abzuscheiden und zu untersuchen, welcher von denselben auf die Sachsse'sche Lösung reducirend einwirkt, dazu fehlte mir seither die Zeit. Das Eine geht aus diesen Untersuchungen jedenfalls mit Bestimmtheit hervor, dass man bei manchen Stärkezuckersorten mittelst der Sachsse'schen Quecksilberlösung bedeutend höhere Resultate als nach Fehling erhält.

Die alkalische Quecksilberlösung zeichnet sich überhaupt durch leichtere Reducirbarkeit, im Vergleiche zur alkalischen Kupferlösung, aus. Erhitzt man Sachsse'sche Lösung auf dem Wasserbade und

*) Diese Zeitschrift 15, 188.

fügt einige Tropfen Alkohol oder Glycerin hinzu, so findet sofortige Reduction statt, während Fehling'sche Lösung dadurch nicht alterirt wird.

Nach Ulbricht*) bewirkt der Aethylalkohol nur in an Kupfer reicheren Lösungen, und auch da nur bei 90—100° C., eine kaum merkliche Abscheidung von Kupferoxydul, dagegen veranlasst er bei Anwesenheit von Dextrose eine deutliche Verzögerung des Reductionsprocesses.

Von einer wässerigen Lösung chemisch reinen Glycerins, welche 61,5 g dieses Körpers im Liter enthielt, wurden zur Reduction von 20 cc Sachsse'scher Lösung 35 cc, von einer zweiten Lösung, welche 100,98 g Glycerin im Liter enthielt, 21,5 cc verbraucht. 20 cc Sachsse'scher Lösung wurden also im Mittel von 2,1618 g Glycerin vollständig reducirt.

Der im Weine enthaltene Alkohol lässt sich wohl durch Abdampfen entfernen, das Glycerin jedoch nicht; und wenn auch der Glyceringehalt des Weines meist unter 1% beträgt, und ausserdem Süssweine gewöhnlich für die Zuckerbestimmung verdünnt werden müssen, so wird doch stets ein mehr oder minder erheblicher Theil der angewandten Sachsse'schen Lösung durch das Glycerin reducirt werden.

Es ist daher zur Bestimmung des Zuckergehaltes, sowohl im gewöhnlichen, unreinen Stärkezucker, als auch im Weine die Fehling'sche Lösung unbedingt der Sachsse'schen vorzuziehen.

Aus dem Laboratorium der k. k. Versuchs-Station zu Klosterneuburg.

Ueber Kupferoxydhydrat.

Von

Dr. Julius Löwe.

Nach einer Mittheilung von Soxhlet**) soll das nach meinen Angaben bereitete Kupferoxydhydrat nur wenig Beständigkeit besitzen und unter Wasserabgabe einer freiwilligen Zersetzung in der Art unter-

*) Nobbé's Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 27, 86.

**) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 21, 229 Anmerkung 3; siehe auch diese Zeitschrift 20, 426 Anmerkung 2.