

Januar und Februar) die Temperatur des Wassers zwischen 3° bis 8° C. Die Fische wurden nun getrennt und im Laufe von 2 Stunden dem Wasser des einen kleine Portionen Eis oder Schnee, dem des anderen kleine Mengen warmes Wasser zugesetzt, so dass das Medium des einen eine Temp. von 1° — 2° C., das des anderen eine solche von 20° — 25° C. hatte. Nachdem dann mehrere Versuche gemacht waren, wurde das warme Wasser langsam erkältet und umgekehrt und dann die Controllversuche gemacht. Als Reiz benutzten wir das Klopfen eines hölzernen Hammers, der zwischen den beiden Schalen aus immer gleicher Höhe in bestimmtem Tempo auf den Tisch fallen gelassen wurde. Geklopft wurde immer eine Minute lang und in dieser 10 bis 80 Schläge gemacht. Das ausnahmslose Resultat aller dieser Versuche war, dass bei um so schnellerem Tempo jeder Schlag noch mit Zuckung beantwortet wurde, je höher die Temperatur war. Folgten sich die Schläge rascher, als der betreffenden Temperatur entsprach, so wurde je der 3te, 4te, 5te etc. nur beantwortet, die anderen nicht. Klopfte man länger als eine Minute bei 20° — 25° C. in raschem Tempo, so konnte man deutlich eine Ermüdung erkennen, indem die Zuckungen immer schwächer wurden.

Bei der rohen Methode konnte der Einfluss der Stärke des Reizes nicht untersucht werden.

An denselben Aalen konnten mehrere Tage hinter einander dieselben Versuche wiederholt werden.

(Aus dem physiologischen Institute zu Christiania in Norwegen.)

Ueber Verbindungen von Traubenzucker mit Kupferoxyd und Kali.

Von

Prof. **Worm Müller** und Assistent **J. Hagen**.

Unseres Wissens sind Verbindungen von Traubenzucker mit Kupferoxyd und Kali nirgends in der Literatur beschrieben. Die

Wahrscheinlichkeit der Existenz solcher Verbindungen geht aber aus der alten, wohlbekannten Thatsache hervor, dass der Traubenzucker in alkalischer Flüssigkeit fähig ist, Kupferoxydhydrat mit Leichtigkeit zu lösen.

Ueber die Menge des Kupferoxydhydrats, welche Zucker in alkalischer Flüssigkeit zu lösen vermag, liegen keine ganz bestimmte Angaben vor. Nach der Beschreibung der Trommer'schen Probe in den Lehrbüchern war es zu vermuthen, dass der Zucker eben so viele Mol. Kupferoxydhydrat lösen würde, als er reduciren kann, mit anderen Worten, dass 1 Mol. Traubenzucker 5 Mol. Kupferoxydhydrat in alkalischer Flüssigkeit zu lösen vermöge. Es wird nämlich als Regel bei dieser Probe angeführt, dass man der alkalisch gemachten zuckerhaltigen Flüssigkeit eine verdünnte Kupfervitriollösung so lange zusetzen soll, als sich der gebildete Niederschlag beim Umschütteln noch wieder löst; ein fernerer Zusatz von Kupfervitriol wird abgerathen, weil der nun entstehende permanente Niederschlag (von Kupferoxydhydrat) der Reduction entgehe, das gefällte Kupferoxydul(hydrat) verunreinige und somit die Reaction mehr oder weniger verdecke. In einigem Widerspruch mit dieser Angabe steht die von Reichardt in seiner Abhandlung: „Einwirkung des Kupferoxydes auf Traubenzucker in kalischer Lösung“¹⁾: „Hat man so viel Zucker zu Kupferoxyd und Kali gemischt, dass die klare Lösung erhalten wird, so ist ein sehr bedeutendes Uebermaass von Traubenzucker vorhanden, gegenüber den atomistischen Verhältnissen: nimmt man genau 1 Aeq. Traubenzucker = $C_{12}H_{14}O_{14}$ und 10 Aeq. CuO in Form irgend eines leicht löslichen Kupfersalzes, so wird durch Zusatz von Kali selbst bis zum starken Vorwalten keine klare Lösung erzielt.“ Diese Angabe machte es zweifelhaft, ob der Zucker in alkalischer Lösung wirklich so viel $Cu(OH)_2$ aufzulösen fähig sei, als er reduciren kann. Späterhin scheint, soweit wir haben erfahren können, die Menge des $Cu(OH)_2$, welche Zucker in alkalischer Flüssigkeit zu lösen vermag, Gegenstand näherer Untersuchungen nicht gewesen zu sein. Da aber diese Frage aufgeklärt werden muss, bevor man sich genaue Rechenschaft über den Vorgang bei der Trommer'schen Probe geben kann, fanden wir es nöthig, methodische Versuchsreihen anzustellen.

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 127. J. 1863. S. 299.

I. Ueber die Fähigkeit des Traubenzuckers, Kupferoxydhydrat in alkalischer Flüssigkeit zu lösen.

In der vorhergehenden Arbeit ¹⁾ haben wir gezeigt, dass der Traubenzucker durchaus kein Kupferoxydhydrat zu lösen vermag, wenn die Flüssigkeit nicht alkalisch ist. Andererseits ist nicht anzunehmen, dass minimale und grosse Mengen Alkali die gleiche lösende Fähigkeit haben.

Die Quantität des $\text{Cu}(\text{OH})_2$, welche der Zucker in alkalischer Flüssigkeit in Lösung halten kann, muss vielmehr eine Function des Alkaligehaltes sein; es war daher unsere Aufgabe, in einer Reihe systematischer Versuche die Abhängigkeit der Löslichkeit von der in der Flüssigkeit enthaltenen Alkalimenge zu studiren. Dabei gingen wir von der Voraussetzung aus, dass das Lösungsvermögen des Alkalis davon herrühre, dass es in chemische Verbindung mit Zucker und Kupferoxydhydrat eingehe, und fanden es desshalb nöthig, uns sämmtlicher Stoffe im Molecularverhältnisse zu bedienen.

Die wichtigsten Versuchsdaten sind kürzlich folgende:

Es wurden angewendet:

- 1) Eine Traubenzuckerlösung, von welcher 6,4 ccm genau 10 ccm einer
- 2) Kupfervitriollösung (welche die gleiche Concentration wie die gewöhnliche Fehling'sche Flüssigkeit besass) reducirten.
- 3) Eine Kalilösung, die aus dem ihr gleichen Volum der Kupferlösung alles Kupfer genau fällt, so dass das Filtrat neutral und ganz kupferfrei war.

Setzt man 6,4 ccm der Traubenzuckerlösung = 1 Mol. Zucker,
so werden 2 „ „ Kupfervitriollösung = 1 Mol. CuSO_4
und 2 „ „ Kalilösung = 2 Mol. KOH.

Es wurden nun 6,4 ccm der Zuckerlösung (= 1 Mol. Zucker) mit den Lösungen von Kupfervitriol und Kali in grossen Reagirgläsern gemischt, die sowohl während der Mischung als auch späterhin gut abgekühlt waren, indem sie in Gefässen mit schmelzendem Eis standen. Es war diese Vorsichtsmassregel nöthig, weil das ausgefällte $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oftmals sogar 1 Stunde ja noch mehr be-

1) cfr. Pflügers Archiv. Bd. XVII. S. 568.

durfte, um vollständig gelöst zu werden und bekanntlich binnen dieser Zeit Reduction des Kupferoxydhydrates in der alkalischen Flüssigkeit leicht eintritt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur.

Wir haben die erste Versuchsreihe derart ausgeführt, dass 6,4 cem der Zuckerlösung mit der Kali- und dann mit der Kupfervitriollösung versetzt wurden. Wir wollen dieselbe in zwei Gruppen je nach dem angewendeten Ueberschusse an Alkali ¹⁾ einteilen.

Gruppe 1. Die Flüssigkeit enthielt einen Ueberschuss von
1—4 Mol. KOH.

a) Ueberschuss von 1 Mol. KOH.

α) 1 Mol. Zucker und 3 Mol. KOH wurden mit 1 Mol. CuSO_4 versetzt; das ausgefällte Kupferoxydhydrat löste sich wieder, so dass die Flüssigkeit nach 10 Minuten als klar anzusehen war.

β) 1 Mol. Zucker, 4 Mol. KOH, 1,5 Mol. CuSO_4 . Das gefällte Cu(OH)_2 löste sich nach einigem Stehen fast vollständig.

γ) 1 Mol. Zucker, 4,5 Mol. KOH, 1,75 Mol. CuSO_4 . Das gefällte Cu(OH)_2 löste sich selbst nach längerem Stehen nicht vollständig.

b) Ueberschuss von 2—4 Mol. KOH.

α) 1 Mol. Zucker, 5,5 Mol. KOH, 1,75 Mol. CuSO_4 ; Ueberschuss von Kali also 2 Mol. Der Niederschlag löste sich erst nach ein paar Stunden, und selbst dann nicht ganz vollständig.

β) 1 Mol. Zucker, 6 Mol. KOH, 1,75 Mol. CuSO_4 ; Ueberschuss von KOH also 2,5 Mol. Der entstandene Niederschlag von Kupferoxydhydrat löste sich nach etwa 2 Stunden.

γ) 1 Mol. Zucker, 7 Mol. KOH, 2 Mol. CuSO_4 ; Ueberschuss von KOH 3 Mol. Der Niederschlag wurde selbst nach Stunden nicht vollständig gelöst.

δ) 1 Mol. Zucker, 8 Mol. KOH, 2 Mol. CuSO_4 ; Ueberschuss von KOH 4 Mol. Der Niederschlag löste sich nach einigem Stehen. — Eine grössere Menge Kupferoxydhydrats war mittelst 4 Mol. KOH nicht in Lösung zu bringen, denn wurden 1 Mol. Zucker und 8,5 Mol. KOH mit 2,25 Mol. CuSO_4 versetzt, blieb die Flüssigkeit trübe.

1 Mol. Traubenzucker war demnach im Stande mittelst 1 Mol. KOH 1 (—1,5) Mol. Cu(OH)_2 zu lösen, mittelst 2,5—3 Mol. KOH konnte es 1,75 Mol. Cu(OH)_2 und mittelst 4 Mol. KOH 2 Mol. Cu(OH)_2 lösen, nicht aber mehr.

1) Da 1 Mol. Kupfervitriol mit 2 Mol. KOH äquivalent ist, werden selbstverständlich dieselbe Anzahl cem Kali- wie Kupfervitriollösung zur Bildung des Kupferoxydhydrates verbraucht. Es waren daher nur die überschüssigen Mol. (cem) der Kalilösung, die bei der Lösung des Kupferoxydhydrats in der zuckerhaltigen Flüssigkeit mitwirken konnten.

Gruppe 2. Die Flüssigkeit enthielt einen Ueberschuss
von 5—35 Mol. KOH.

α) 1 Mol. Zucker, 10 Mol. KOH, 2,5 Mol. CuSO_4 ; Ueberschuss von KOH also 5 Mol.; der entstandene Niederschlag löste sich leicht.

β) 1 Mol. Zucker, 10,5 Mol. KOH, 2,75 Mol. CuSO_4 ; Ueberschuss von KOH also 5 Mol.; der Niederschlag löste sich nicht vollständig.

γ) 1 Mol. Zucker, 11,5 Mol. KOH, 2,75 Mol. CuSO_4 ; Ueberschuss von KOH also 6 Mol. Der Niederschlag verschwand allmählig beinahe ganz. Eine grössere Menge des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ konnte nicht gelöst werden; denn fügten wir zu 1 Mol. Zucker 12 Mol. KOH und 3 Mol. CuSO_4 , blieb die Flüssigkeit trübe. Dasselbe war auch nach der Anwendung von 2,85 Mol. CuSO_4 der Fall.

δ) Eben dasselbe Resultat wurde bei einem Ueberschuss von 8,9 und 10 Mol. KOH erhalten; 2,75 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lösten sich sehr schwierig; am leichtesten geschah die Lösung, wenn der Kaliüberschuss 8 Mol. (bei der Anwendung von 1 Mol. Zucker, 13 Mol. KOH und 2,75 Mol. CuSO_4) betrug. Eine grössere Menge des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ als 2,75 Mol. konnte nicht gelöst werden.

ε) Bei noch grösserem Alkaligehalte (Ueberschuss von 12—35 Mol. KOH) schien das Lösungsvermögen eher ab- als zuzunehmen, indem sich dann nur 2,5 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lösten: cfr.: 1 Mol. Zucker, 10 Mol. KOH, 2,5 Mol. CuSO_4 ; der Niederschlag löste sich nach einigem Stehen; wurden 2,75 Mol. CuSO_4 angewendet, blieb die Flüssigkeit trübe; eben dasselbe Resultat wurde bei der Anwendung von 20, 30 und 40 Mol. KOH erhalten.

1 Mol. Traubenzucker war also im Stande, mittelst 5 Mol. KOH 2,5 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu lösen; mittelst 6—10 Mol. KOH konnten 2,75 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gelöst werden; 2,75 Mol. waren aber das Maximum; denn ein grösserer Ueberschuss an KOH konnte nur 2,5 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Lösung halten.

Da nun 1 Mol. Traubenzucker 5 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in alkalischer Lösung beim Erhitzen reducirt, geht aus den Versuchen offenbar hervor, dass der Traubenzucker lange nicht so viel $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu lösen vermag, als er reduciren kann. Die Regel bei der Trommer'schen Probe, dass man der alkalisch gemachten Zuckerlösung nur so lange (verdünnte) Kupfervitriollösung zusetzen darf, als sich der Niederschlag wieder löst, kann demnach jedenfalls bei reinen Zuckerlösungen nicht als thatsächlich begründet erscheinen. Nach den oben beschriebenen Versuchen wird man beinahe doppelt so viel CuSO_4 (resp. $\text{Cu}(\text{OH})_2$) zusetzen können, als die alkalische Zuckerflüssigkeit zu lösen im Stande ist, ohne zu befürchten, dass sich beim Kochen schwarzes CuO neben Cu_2O bilde.

Der Controle halber fanden wir es angemessen, dieselbe Versuchsreihe mit der Variation zu wiederholen, dass der Zuckerlösung zuerst CuSO_4 und dann KOH-Lösung zugemischt wurden.

Die Ergebnisse waren bei geringerem Ueberschuss (1–4 Mol.) an Alkali mit den vorhergehenden so gut wie identisch; bei grösserem Ueberschuss dagegen insofern etwas verschieden, als es in diesem Falle gelang 3 ($3\frac{1}{2}$) Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Lösung zu bringen.

Gruppe 1. Die Flüssigkeit enthielt einen Ueberschuss
von 1–4 Mol. KOH.

a) Ueberschuss von 1 Mol. KOH.

α) 1 Mol. Zucker, 1 Mol. CuSO_4 , 3 Mol. KOH. Der Niederschlag löste sich allmählich zu einer trüben Flüssigkeit, die sich nur langsam klärte.

β) 1 Mol. Zucker, 1,5 Mol. CuSO_4 , 4 Mol. KOH. Der Niederschlag löste sich nicht vollständig.

b) Ueberschuss von 2–4 Mol. KOH.

α) 1 Mol. Zucker, 1,75 Mol. CuSO_4 , 6 Mol. KOH; Ueberschuss von KOH also 2,5 Mol. Der Niederschlag löste sich leicht; eine grössere Menge des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ konnten 2,5 Mol. KOH nicht lösen.

β) 1 Mol. Zucker, 2 Mol. CuSO_4 , 8 Mol. KOH; Ueberschuss von KOH also 4 Mol. Beinahe sogleich klare Lösung; ein fernerer Zusatz von CuSO_4 bewirkte, dass die Flüssigkeit nicht ganz klar wurde.

Gruppe 2. Die Flüssigkeit enthielt einen Ueberschuss
von 5–33 Mol. KOH.

α) 1 Mol. Zucker, 2,5 Mol. CuSO_4 , 10 Mol. KOH; die Flüssigkeit, die also 5 Mol. KOH enthielt, wurde nach einer halben Stunde klar,

β) 1 Mol. Zucker, 2,75 Mol. CuSO_4 , 12 Mol. KOH; die Flüssigkeit, die in diesem Falle 6,5 Mol. KOH enthielt, wurde nach einer halben Stunde klar. Dagegen waren 6 Mol. KOH nicht im Stande 3 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu lösen; denn wurde 1 Mol. Zucker mit 3 Mol. CuSO_4 und 12 Mol. KOH gemischt, löste sich der Niederschlag nicht ganz.

γ) Enthielt die Flüssigkeit 8–10–12 Mol. KOH, konnte sie bis 3 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lösen; am leichtesten schien die Lösung bei Anwesenheit von 8 Mol. zu geschehen, cfr.:

1) 1 Mol. Zucker, 3 Mol. CuSO_4 , 14 Mol. KOH. Die Flüssigkeit, die also 8 Mol. KOH enthielt, wurde nach einiger Zeit klar.

2) 1 Mol. Zucker, 3 Mol. CuSO_4 , 16 Mol. KOH; die Flüssigkeit enthielt somit 10 Mol. KOH; sie wurde beinahe ganz klar.

3) 1 Mol. Zucker, 3 Mol. CuSO_4 , 18 Mol. KOH. Die Flüssigkeit, welche also 12 Mol. KOH enthielt, zeigte eine ganz schwache Trübung.

δ) Enthielt die Flüssigkeit 13–33 Mol. KOH, schien sie bis 3,5 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lösen zu können, nicht aber mehr, cfr.: .

1 Mol. Zucker	Sie lösten sich alle; doch	1 Mol. Zucker	
3,5 „ CuSO_4	blieb ein schwacher Schimmer wie von einer in der Flüssigkeit suspendirten Substanz; vielleicht dürfte dieser auf eine anfangende Reduction zurückzuführen sein, die bei grösserem Alkaligehalte nach 1 Stunde selbst bei niedriger Temperatur eintreten kann.	4 „ CuSO_4	Gleichmässige Trübung, nach ein paar Stunden anfangende Reduction durch die ganze Flüssigkeit.
20 „ KOH		20 „ KOH	
1 „ Zucker		1 „ Zucker	
3,5 „ CuSO_4		4 „ CuSO_4	
30 „ KOH		30 „ KOH	
1 „ Zucker		1 „ Zucker	
3,5 „ CuSO_4		4 „ CuSO_4	
40 „ KOH		40 „ KOH	

Jeder fernere Zusatz von KOH (einer Lösung, die 23,65% KOH enthielt) vermehrte nicht die Löslichkeit, beschleunigte aber die Reduction.

Während 2,75 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ das lösliche Maximum waren, wenn man zuerst KOH zusetzte, konnte man also bis 3 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mittelst 8—10 Mol. KOH und 3,5 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mittelst 13—33 Mol. KOH lösen, wenn CuSO_4 zuerst dem Zucker zugefügt wurde.

Resumé: Das Resultat dieser Untersuchung war kürzlich das folgende:

1 Mol. Zucker löste mittelst 1 Mol. KOH 1 (—1,5) Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

1 „ „ „ „ 4 „ „ 2 „ „

1 „ „ „ „ 5 „ „ 2,5 „ „

1 „ „ „ „ 6 „ „ 2,75 „ „

Geschah der Zusatz von CuSO_4 vor dem des KOH, konnten 1 Mol. Zucker und 8—10 Mol. KOH 3 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 1 Mol. Zucker und 13—33 Mol. KOH bis 3,5 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lösen. Im entgegengesetzten Falle waren 2,5 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ das Maximum.

II. Darstellung von in Wasser löslichen Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferoxyd und Kali.

Da das gelöste $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sich nur in chemischer Verbindung mit dem Zucker und dem Alkali befinden kann, werden den vorhergehenden Versuchen gemäss wahrscheinlich mehrere solche Verbindungen existiren, die hinsichtlich des Kupfer- und Alkaligehaltes differiren.

Einen bestimmten Einblick in ihre Zusammensetzung haben wir aber bisher nicht gewonnen; die in den Verbindungen enthaltene Alkalimenge lässt sich nämlich aus unseren Versuchsdaten nicht abschätzen, weil wir in den meisten Fällen einen so grossen Ueberschuss davon angewendet haben, dass nur der geringere Theil in chemischer Verbindung mit dem Zucker und dem Kupfer

gewesen sein kann. Die Kupfermenge, die in die Verbindungen eintritt, lässt sich natürlich mit Bestimmtheit angeben; sie entspricht ja direct dem gelösten Kupferoxydhydrat. Man könnte daher aus den Versuchen ohne Weiteres auf Verbindungen schliessen, welche 1, 2, 3 At. Cu auf 1 Mol. Zucker enthielten, wenn es sich gezeigt hätte, dass die Menge des gelösten $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nur in so einfachen Verhältnissen stünde. Dieses scheint aber nicht der Fall zu sein. Sogar bedeutende Variationen des Alkaligehaltes verändern nämlich die Menge des gelösten $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nicht um ein ganzes oder halbes Mol., sondern auch um geringere Bruchtheile, wie $\frac{1}{4}$ Mol.

Obwohl wir die Existenz löslicher Verbindungen von Traubenzucker mit Kupferoxyd und Kali durch die oben erörterten Versuche wahrscheinlich gemacht haben, blieb noch die Hauptaufgabe übrig, den stringenten Beweis für ihre Existenz zu liefern, und Auskunft über ihre Zusammensetzung zu erhalten, mit anderen Worten, diese Verbindungen darzustellen und zu analysiren.

Das erste Resultat unserer oben beschriebenen Versuche war, dass 1 Mol. Zucker mittelst 1 Mol. KOH 1 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu lösen vermag. Es lag daher am nächsten die Möglichkeit einer Doppelverbindung, die auf 1 Mol. Zucker 1 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und 1 Mol. KOH enthalte, anzunehmen.

Wir haben eine solche Verbindung dargestellt, indem wir uns des Verfahrens bedienten, welches Fileti nach H. Schiff ¹⁾ angewendet hat, um das von ihm angenommene Kupferglykosat (Verbindung von Traubenzucker mit Kupferoxydhydrat) zu bekommen.

1 gr Traubenzucker (in 80 ccm Wasser gelöst) und 3 gr KOH (in 12,7 ccm Wasser gelöst) wurden in einem mit Eis umgebenen Becherglase gemischt und allmählich mit einer concentrirten Kupfervitriollösung versetzt. Es entstand sogleich ein blauer Niederschlag, der sich beim Umrühren zu einer klaren blauen Flüssigkeit löste; bei weiterem Zusatz geschah die Lösung schwieriger und zuletzt blieb ein Theil des Niederschlages ungelöst. Die Flüssigkeit wurde dann durch ein gut abgekühltes Asbestfilter in einen mit Eis umgebenen Kolben, der ca. 200 ccm 90 %igen Alkohols enthielt, filtrirt. Indem die klare blaue Flüssigkeit in diesen hineintröpfelte, schied sich ein blauweisser Körper aus, der sich allmählich zu himmelblauen, heruntersinkenden Flocken sammelte. Der so erhaltene Niederschlag, von welchem

1) Bericht d. D. chem. Gesellsch. z. Berlin. Bd. 8. 1875. S. 441.

eine Probe sich in Wasser löslich erwies, wurde auf ein mit Eis umgebenes Saugfilter gebracht und mit 90 %igem Alkohol ausgewaschen bis die alkalische Reaction des Filtrats beinahe verschwunden war. Zum Auswaschen waren ebenfalls ca. 200 ccm Alkohol erforderlich. Obgleich wir bei sämtlichen Operationen für gute Abkühlung Sorge getragen hatten, liess sich eine theilweise Reduction des Niederschlages nicht verhindern. (Auch im schwach bläulichen Filtrate zeigte sich Reduction.)

Der Niederschlag auf dem Filter wurde im Laufe der Nacht im Vacuum über conc. Schwefelsäure getrocknet; des Morgens nahmen wir eine Probe zur Analyse heraus, die in Salzsäure (unter sehr schwachem Aufbrausen) gelöst und mit Schwefelwasserstoffwasser in Ueberschuss versetzt wurde. Das ausgefällte Schwefelkupfer, nach Rose's Methode als Cu_2S bestimmt, wog 0,1274 gr ($= 0,1017$ gr Cu). Filtrat und Waschwasser vom Kupferniederschlage wurden mittelst eines starken Luftstromes von H_2S befreit; die gesammte Flüssigkeitsmenge betrug 294 ccm. Ihr Gehalt an Traubenzucker war 0,2316 gr; das Verhältniss zwischen Zucker und Kupfer im Niederschlage also 1 Mol. Zucker auf 1,246 At. Cu.

Ausser der Doppelverbindung von Zucker mit Kupferoxyd und Kali musste der Niederschlag zugleich schwefelsaures Kali enthalten, weil bekanntlich dieses durch Alkohol gefällt wird. Es musste somit das mit der Schwefelsäure verbundene Kalium von der Gesamtkaliummenge abgezogen werden, um die in der Verbindung mit Zucker und Kupfer enthaltene Menge des Kaliums zu ermitteln. Es war daher zuerst nöthig, die Schwefelsäure im Filtrate zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Kaliums wendeten wir 227 ccm des Filtrats an. Die Schwefelsäure wurde wie gewöhnlich als BaSO_4 bestimmt. Wir fanden 0,356 gr BaSO_4 (0,1221 gr SO_3); das gesammte Filtrat (294 ccm) enthielt also 0,15814 gr SO_3 . Filtrat vom BaSO_4 mit NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ versetzt und filtrirt; dieses Filtrat wurde in einem Platintiegel vorsichtig zur Trockne gebracht; der im Rückstande enthaltene Salmiak bei möglichst niedriger Temperatur verflüchtigt, und dann das Residuum zum Glühen, um die noch rückständige organische Substanz zu destruiren, erhitzt. Der Rückstand, der aus KCl bestand, wog 0,3095 gr. Hieraus berechnet sich der Kaliumgehalt zu 0,16238 gr oder im gesammten Filtrate 0,21031. Zieht man das als K_2SO_4 enthaltene K ($= 0,15475$ gr, berechnet aus der SO_3 -Menge) ab, giebt der Rest, 0,05556 gr, die in Verbindung mit Traubenzucker und Kupferoxyd enthaltene Menge K an. Das Verhältniss zwischen Zucker und Kalium wird demnach 1 Mol. Zucker: 1,1 Atom K.

Das gefundene Verhältniss zwischen Zucker, Kupfer und Kalium entsprach also 1 Mol. Zucker: 1,24 At. Cu: 1,1 At. K. Dessen ungeachtet können wir doch mit beinahe völliger Sicherheit sagen, dass der Niederschlag aus 1 Mol. Zucker, 1 At. Cu und 1 At. K bestand. Die Menge des Zuckers musste noth-

wendig zu klein gefunden werden, weil sich ja ein Theil desselben schon auf dem Filter oxydirt hatte. Die Abweichung zwischen der gefundenen Kalium- und Kupfermenge erscheint freilich nicht ganz unbedeutend; vielleicht ist sie aber zum Theil dadurch bedingt, dass die Schwefelsäuremenge etwas zu gross gefunden worden, wie das nicht selten der Fall, wenn sie als schwefelsaurer Baryt bestimmt wird, so dass zu viel von dem gesammten Kaligehalte abgezogen ist; die gefundenen Zahlen nähern sich aber der Einheit so sehr, dass die Analyse doch so gut wie sicher festgesellt hat, dass die erhaltene Verbindung 1 At. Cu und 1 At. K auf 1 Mol. Zucker enthält.

Da diese Verbindung frisch ausgefällt in Wasser löslich war und wir durch Mischen von 1 Mol. Traubenzucker, 3(–4) Mol. Kali und 1 Mol. CuSO_4 eine klare blaue Flüssigkeit erhielten, muss somit diese Flüssigkeit als eine Lösung jener Verbindung (und K_2SO_4) zu betrachten sein.

Zur Controle schien es uns geboten, die Darstellung nochmals zu wiederholen. Es geschah dies mit der Abänderung, dass wir CuA_2 statt CuSO_4 anwendeten. Unsere Absicht war nämlich zugleich die, uns von der Unrichtigkeit der Angabe Fileti's dass auch in diesem Falle eine besondere Verbindung von Zucker mit Kupferoxyd entstehen soll, zu überzeugen. A priori glaubten wir, dass das Resultat dasselbe werden müsste, ob man essigsäures oder schwefelsäures Kupfer anwendete. Es zeigte sich indessen unerwarteter Weise, dass der Niederschlag in diesem Falle eine andere Zusammensetzung besass. Die Verbindung enthielt nämlich auf 1 Mol. Zucker und 1 At. K nicht 1, sondern 2 At. Cu. Die speciellen Versuchsdaten waren folgende:

Wir versetzten dieselben Mengen von Traubenzucker und Kali wie im vorigen Versuche so lange mit essigsäurem Kupfer in möglichst concentrirter Lösung, bis das gefällte $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sich nicht wieder löste; das Filtrat fiel auch hier in einen mit Eis umgebenen Kolben, der ca. 200 ccm 90%igen Alkohols enthielt, herunter. Es bildeten sich in der alkoholischen Flüssigkeit himmelblaue — in Wasser lösliche — Flocken, welche auf ein mit Eis umgebenes Saugfilter gebracht und mit 90%igem Alkohol ausgewaschen wurden, bis das Filtrat so gut wie neutral war. Obgleich während sämtlicher Operationen gut abgekühlt wurde, zeigte sich auch hier Reduction des Niederschlags; es war aber dieselbe in diesem Falle äusserst gering und nur spurenweise vorhanden. Ein Theil des ausgewaschenen Niederschlags wurde nach dem Trocknen im Vacuum in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Wir er-

hielten 0,3295 gr $\text{Cu}_2\text{S} = 0,263$ gr Cu. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat, dessen Gesamtvolum 176 ccm betrug, wurde mittelst eines starken Luftstromes von H_2S befreit und zur Bestimmung des Zuckers und Kaliums angewendet. Der gesammte Gehalt der Flüssigkeit an Zucker war 0,3755 gr. Das gefundene Molekularverhältniss des Zuckers zum Kupfer war somit 1 Mol. Zucker auf 2 At. Cu. Um die K-menge zu bestimmen, wurden 150 ccm des Filtrats auf dem Wasserbade eingedampft, mit PtCl_4 und nachher mit 80%igen Alkohol versetzt, auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gut ausgewaschen ¹⁾.

Nach dem Trocknen bei 130°C . wog das Kaliumplatinchlorid 0,4401 gr, welches 0,07059 gr K entspricht. Die K-menge des ganzen Filtrats erreicht demnach 0,082825 gr, und das Verhältniss zwischen Kupfer und Kalium wird also 2 Cu: 1 K.

Ein anderer Theil des Niederschlages wurde zur Destruction des Traubenzuckers geglüht und das Residuum in HCl gelöst; Kupfer und Kalium dann in der gleichen Weise wie in der Hauptprobe bestimmt. Es ergaben sich 0,04 gr $\text{Cu}_2\text{S} = 0,03194$ gr Cu und 0,0683 gr $\text{PtK}_2\text{Cl}_6 = 0,01096$ gr K; das atomistische Verhältniss also 2 Cu: 1,11 K. Das Resultat war also bei dieser Controlbestimmung ein wenig abweichend, aber auch diesmal näherte sich die gefundene Menge K so weit 1 At., dass wir dieses in der Verbindung annehmen müssen.

Da diese Verbindung frisch ausgefällt sich in Wasser löste, mussten wir annehmen, dass man durch Zusatz von 2 Mol. $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$ und 5 Mol. KOH zu 1 Mol. Zucker eine klare blaue Flüssigkeit erhalten würde. So war auch der Fall. Wie wir früher gesehen haben, lässt sich eine solche Flüssigkeit nicht erhalten, wenn man zu 1 Mol. Zucker, 2 Mol. CuSO_4 und 5 Mol. KOH fügt. Warum nun bei der Anwendung von $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$ eine Verbindung mit 2 At. Cu entstand und warum der Zucker im Stande war, 2 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mittelst 1 Mol. KOH zu lösen, wenn man statt CuSO_4 $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$ anwendete, können wir vor der Hand nicht beantworten.

Resumé. Es gelang also zwei Verbindungen von Zucker mit Kupferoxyd und Kali darzustellen, deren die eine auf 1 Mol. Zucker 1 At. Cu und 1 At. K, die andere auf 1 Mol. Zucker 2 At. Cu und 1 At. K enthielt.

Da diese Versuche am zweckmässigsten in der Kälte vorzunehmen sind, haben wir die weitere Untersuchung auf die kältere Jahreszeit verschoben. Dieselbe wird aber mehr das Interesse des

1) Im Filtrat (und Waschwasser) schied sich ein wenig Kaliumplatinchlorid aus, welches mit bestimmt wurde. Cfr. Fresenius Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Aufl. 6. Bd. 1. 1875. S. 217.

Chemikers als des Physiologen in Anspruch nehmen, weil die eigentliche Aufgabe darin besteht, genauere Auskunft über die Constitution dieser Verbindungen zu erhalten.

Die gewonnenen Resultate genügten indessen unserem nächsten Ziele vollständig, nämlich zu ermitteln, 1) ob das gelöste $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wirklich in chemischer Verbindung mit Zucker und Kali enthalten sei und 2) in welchem Verhältniss die Menge des Kupferoxydhydrats, welche der Zucker in alkalischer Flüssigkeit zu lösen vermag, zu derjenigen steht, welche er zu reduciren fähig ist.

Mit Hülfe der Resultate können wir uns ferner, jedenfalls annähernd anschaulich machen, warum $\text{Cu}(\text{OH})_2$, wenn es durch Zusatz von CuSO_4 und Alkali in Aequivalenzverhältnisse aus zuckerhaltiger Flüssigkeit ausgefällt wird, eine auffällig grosse Menge des Zuckers mitreisst, der schwer auszuwaschen ist, und warum der so erhaltene Niederschlag sich so leicht zersetzt. Während, wie wir aus der vorhergehenden Abhandlung ¹⁾ sahen, das schon voraus gefällte $\text{Cu}(\text{OH})_2$ beim Digeriren mit Zucker in wässriger Lösung nur eine ganz geringe Menge desselben zurückhält, haben wir bei der Wiederholung der Versuche Salkowski's gefunden, dass der bei der Mischung von Lösungen, die 1 Mol. Zucker, 5 Mol. CuSO_4 und 10 Mol. KOH enthielten, entstandene Niederschlag beinahe $\frac{3}{4}$ der angewendeten Zuckermenge zurückhalten kann. Es lässt sich dies nur theilweise auf Grundlage unserer Versuche beleuchten. Der Unterschied ist nämlich leicht einzusehen für den Fall, dass man zuerst Kali zufügt, aber nicht im entgegengesetzten Falle. Wenn man zu 1 Mol. Zucker zuerst 10 Mol. Alkali und dann allmählich CuSO_4 zusetzt, werden die zuerst zugefügten $2\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gelöst werden, da die Flüssigkeit noch einen Ueberschuss von 5 Mol. KOH enthält. Fügt man die übrigen 2,5 Mol. CuSO_4 hinzu, so wird die in demselben enthaltene Schwefelsäure sich mit dem Alkali verbinden, somit nach und nach den Ueberschuss von Alkali verringern; durch diesen Verlust an Alkali wird die gelöste Doppelverbindung zersetzt, und werden dann gleichzeitig Zucker- und Kupferoxydhydrat frei; die einzelnen Zuckermoleküle werden von den einzelnen Kupferoxydhydratmolekülen gleichsam umfasst werden und der intimen Berührung wegen leicht reducirend wirken.

1) Cfr. Pflüger's Archiv. Bd. XVII. S. 568.

Setzt man dagegen der Zuckerlösung zuerst CuSO_4 hinzu, wird der nachherige Zusatz von KOH im Aequivalentverhältnisse natürlich nicht die Bildung einer solchen Doppelverbindung bewirken können, da ja nun niemals KOH im Ueberschuss vorhanden ist; man kann daher nicht auf die eben erörterte Weise begreifen, warum der Niederschlag auch in diesem Falle eben so viel Zucker als in jenem zurückhält. Man muss daher zu einer anderen Erklärung seine Zuflucht nehmen. Man könnte sich die Möglichkeit denken, dass der Process hier folgenderweise stattfände:

In der Flüssigkeit sind Zucker und CuSO_4 gelöst, es werde Kali zugesetzt. Nun könnte es geschehen, dass dieses vorläufig — im ersten Momente — sich mit dem Zucker zu Zuckerkali verbinde, dass aber dieses sofort von Kupfervitriol zersetzt werde; auch in diesem Falle würden sich Zucker und Kupferoxydhydrat gleichzeitig in statu nascendi finden. Diese Erklärung ist indessen selbstverständlich nur eine Hypothese, um so mehr, als man mit ungefähr eben so grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen kann, dass der Process ein anderer sei. Man könnte sich nämlich vorstellen, dass der Traubenzucker wie mit Kochsalz auch mit Kupfervitriol Verbindungen eingehe. Wenn nun diese in mehreren Molekularverhältnissen stattfänden, würde man mit Hilfe dieser Annahme verstehen können, warum $\text{Cu}(\text{OH})_2$, wenn KOH zuletzt zugesetzt wird, den Zucker in derselben Menge mitreisst wie im entgegengesetzten Falle. Es würde nämlich auch dann der nachherige Zusatz von KOH bewirken können, dass sowohl $\text{Cu}(\text{OH})_2$ als Zucker in statu nascendi zugegen seien.

Es dürfte daher von Interesse sein zu untersuchen, ob solche Verbindungen von Zucker mit Kupfervitriol existiren, und dies auch aus einem anderen Grunde. Wir haben nämlich noch nicht die Thatsache erklärt, dass der Zucker bei bedeutendem Ueberschuss an Alkali mehr $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu lösen vermag, wenn CuSO_4 vor dem Alkali zugesetzt wird als im anderen Falle. Ginge der Zucker chemische Verbindungen mit CuSO_4 ein, müsste er in der innigsten und directesten Berührung mit dem durch nachherigen Zusatz von KOH gebildeten $\text{Cu}(\text{OH})_2$ stehen; dass eine chemische Verbindung von grösserem Kupfergehalt dann leichter entstehen könne, als beim vorherigen Zusatz von KOH , dürfte vielleicht einleuchtend sein.

III. Versuche, in Wasser unlösliche Verbindungen von Traubenzucker mit Kali und Kupferoxyd nachzuweisen.

Wir haben bisher stillschweigend vorausgesetzt, dass der in der alkalischen Zuckerflüssigkeit nach dem Zusatz von 3–5 Mol. CuSO_4 entstehende permanente Niederschlag Kupferoxydhydrat sei. Es ist dies aber nicht ganz bestimmt erwiesen. Es liesse sich annehmen, dass der Niederschlag ausser Kupferoxydhydrat irgend eine in Wasser unlösliche Verbindung desselben mit Zucker und Kali enthalte. Um Auskunft über diese Frage zu erhalten, haben wir in einigen Versuchen diese permanenten Niederschläge mittelst mit Eis umgebenen Asbestfiltern ¹⁾ abfiltrirt und mehrere Tage hindurch mit destillirtem Wasser ausgewaschen.

Wir versetzten 1 Mol. Zucker mit 4 Mol. CuSO_4 und 16 Mol. KOH ; der Ueberschuss an Kali also 8 Mol. Der Niederschlag wurde während 24 Stunden mehrmals ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte und seine blaue Farbe verschwunden war. Wir setzten das Auswaschen noch 36 Stunden hindurch fort und untersuchten nun sowohl den Niederschlag als das farblose Filtrat auf Zucker. Der Niederschlag wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und in zwei Theile getheilt. Durch Hinzufügung von überschüssigem Kali zu dem einen Theile entstand eine nicht ganz klare blaue Flüssigkeit, die sich bei starkem Kochen unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd entfärbte. Dass man beim Zusatz des Kalis eine blaue Lösung erhielt, konnte nur davon herrühren, dass der Niederschlag eine Substanz enthalten hatte, die wie der Zucker die Ausfällung des Kupferoxydhydrats aus alkalischer Lösung verhinderte, und man könnte desshalb vermuthen, dass diese Substanz Zucker sei, und dass die Verdeckung der Reaction auf das in geringer Menge in der Flüssigkeit suspendirte Kupferoxydhydrat zurückzuführen sei. Um dies zu ermitteln, wurde der andere Theil mit einer alkalischen Seignettelösung behandelt. Erst nach längerem Erhitzen zeigte sich eine schwache Andeutung von Reduction, indem sich hie und da an den Wänden des Probirröhrchens ein dünner, schmutzig röthlicher Beleg abschied. Die Reduction war eine so schwache, dass man mit Sicherheit behaupten konnte, dass der Niederschlag nur minimale Spuren von Zucker enthielt, und dass der Umstand, dass beim Zusatz von Alkali eine blaue Flüssigkeit erhalten wurde, nicht dem Vorhandensein dieser Spuren, sondern einer

1) Papierfilter sind hier weniger zu empfehlen, weil ein Ueberschuss an Alkali bei längerer Berührung das Papier angreift, wodurch Substanzen, welche die Reaction beeinträchtigen, gebildet werden können.

andern Substanz, welche wir nicht näher untersuchten, beigemessen werden muss. Die lösliche Doppelverbindung von Zucker mit Kupferoxydhydrat und Kali war also beinahe vollständig ausgewaschen. — Das farblose, alkalifreie Filtrat wurde auf dem Wasserbade concentrirt, mit ein paar Tropfen CuSO_4 -Lösung und alkalischer Seignettesalzlösung versetzt und gekocht. Keine Reduction.

Wiederholung des Versuches mit 1 Mol. Zucker, 4 Mol. CuSO_4 und 18 Mol. KOH. Der Niederschlag wurde in diesem Falle, nachdem das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte, nur 20 Stunden lang ausgewaschen. Das Resultat war hier ungefähr dasselbe wie im vorigen Versuche; beim Zusatz von Kali in Ueberschuss zur salzsauren Lösung entstand eine blaue (in diesem Falle so gut wie ganz klare) Flüssigkeit, die beim Kochen schwarzes Kupferoxyd ausschied; bei der Anwendung alkalischer Seignettesalzlösung war jedoch die Andeutung zur Reduction etwas deutlicher als im vorigen Versuche. Der Zuckergehalt des Niederschlags war jedenfalls minimal. — Das farblose Waschwasser ergab nach Kochen und nach einigem Stehen eine äusserst schwache Spur von Reduction.

Wiederholung des Versuches mit 1 Mol. Zucker, 5 Mol. CuSO_4 und 20 Mol. KOH. In diesem Falle dauerte das Auswaschen, nachdem das Filtrat farblos geworden, 36 Stunden. Der Niederschlag enthielt nur undeutliche Spuren von Zucker, vielleicht noch weniger als im zunächst voranstehenden Versuche. Dagegen war die Reduction im Waschwasser etwas deutlicher.

Hienach ist anzunehmen, dass die permanenten Niederschläge, welche in der alkalischen Zuckerlösung durch Zusatz von 4—5 Mol. CuSO_4 auf 1 Mol. Zucker sich bilden, nur aus Kupferoxydhydrat bestehen und keine eigenthümliche (in Wasser unlösliche) Verbindung des Zuckers mit Kali und Kupferoxyd enthalten.

Man könnte gegen die Beweiskraft der eben erwähnten Versuche einwenden, dass sich die Niederschläge während des langen Auswaschens allmählich zersetzt hätten. Hierfür spricht die Anwesenheit jener unbekannten Substanz, welche das Kupferoxydhydrat in der alkalischen Flüssigkeit löste, es kann dieselbe nur ein Product der Zersetzung sein. Es liesse sich daher nicht ganz ohne Berechtigung die Möglichkeit behaupten, dass der Niederschlag anfänglich eine unlösliche Verbindung von Traubenzucker mit Kupferoxyd und Kali enthalten hätte.

Dieser Einwurf verliert aber an Gewicht durch den folgenden Versuch, aus welchem klar und sicher hervorgeht, dass der eigentliche Grund, warum die Niederschläge nur Zuckerspur en enthielten, im Auswaschen und nicht in der Zersetzung zu suchen ist. Der Unterschied zwischen dem folgenden

Versuche und dem vorhergehenden bestand eben darin, dass wir eine weit geringere Menge Waschwasser in Anwendung brachten; der Niederschlag wurde nämlich, nachdem das Waschwasser beinahe farblos geworden, nur einmal ausgewaschen; es enthielt derselbe jetzt eine deutlich nachweisbare Menge von Zucker, obgleich die Bedingungen der Zersetzung eher mehr als weniger günstig waren, indem der Niederschlag sogar in etwas längerer Zeit als in dem eben besprochenen Versuche, nämlich wenigstens 72 Stunden lang, auf dem Filter verblieb.

Wir fügten 1 Mol. Zucker 5 Mol. CuSO_4 und 18 Mol. KOH hinzu. Der Niederschlag wurde im Ganzen nur dreimal im Laufe von 72 Stunden ausgewaschen, danach in Salzsäure gelöst, die Lösung mit alkalischer Seignettesalzlösung in Ueberschuss versetzt und zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit bekam nun ein grünlich trübes Aussehen, welches von fein suspendirtem Kupferoxydhydrat herrührte, das sich nach und nach mit gelber Farbe absetzt. Die Reduction war also hier viel ausgeprägter, aber auch in diesem Falle blieb die Flüssigkeit nach dem Absitzen des Niederschlages blau. — Das letzte Waschwasser, mit ein wenig verdünnter Salzsäure versetzt, wurde auf dem Wasserbade concentrirt, es ergab mit Kali und einigen Tropfen Kupfervitriollösung deutliche Reduction; der Niederschlag war also nicht vollständig ausgewaschen.

Dieser Versuch erweist, wie uns scheint, die Unwahrscheinlichkeit der Annahme, dass der wesentliche Grund dafür, dass man in den früheren Versuchen nur Spuren von Zucker im Niederschlage und Waschwasser fand, der sei, dass der im Niederschlage enthaltene Zucker sich zersetzt habe.

Resumé. Der permanente Niederschlag welcher in einer, Alkali in Ueberschuss enthaltenden Zuckerlösung bei der Anwendung von 4—5 Mol. CuSO_4 auf 1 Mol. Zucker sich bildet, besteht aus Kupferoxydhydrat und enthält keine (in Wasser unlösliche) Doppelverbindung von Zucker-Kupferoxyd-Kali.
