

573. E. Pinoff: Ueber einige Farben- und Spectral-Reactionen der wichtigsten Zuckerarten.

(Mittheilung aus dem agriculturchem. Labor. der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Wie meine Untersuchungen über die Tollens'sche Phloroglucin-Salzsäure-Reaction auf Pentosen¹⁾ gezeigt haben, entsteht, wenn man dieselbe nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung ausführt, und, wenn man die Mengenverhältnisse des angewandten Phloroglucins und der Salzsäure berücksichtigt, nicht nur ein Spectralstreifen im Gelb (Pentosenstreifen), sondern man sieht noch zwei andere im Roth und im Blau. Diese Beobachtungen veranlassten mich, auch andere bekannte Spectralreactionen der Zuckerarten näher zu untersuchen, um zu sehen, ob nicht bei Abänderung der Bedingungen und unter Beobachtung der Temperatur, der Mengenverhältnisse der reagirenden Stoffe und der Erhitzungsdauer, diese Reactionen wesentlich andere Resultate liefern.

Zu diesen Reactionen wurden als wichtigste und bekannteste Repräsentanten der verschiedenen Zuckerarten verwandt: Arabinose, Rhamnose, Dextrose, Mannose, Galactose, Lävulose, Sorbose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose und Raffinose.

Hierbei verfolgte ich ferner den Zweck, zu untersuchen, ob und wie weit es möglich ist, diese verschiedenen Zuckerarten in Gemischen zu untersuchen.

A. Reaction mit α -Naphthol.

Zunächst wurde die α -Naphtholreaction von Molisch²⁾ und Udranski³⁾, die von Luther⁴⁾, Roos⁵⁾ und Treupel⁶⁾ nachgeprüft und bestätigt wurde, untersucht. Dieselbe wird von sämmtlichen Zuckerarten gegeben und besteht, um es kurz zu wiederholen, darin, dass man die zu untersuchenden wässrigen Zuckerlösungen mit einigen Tropfen einer concentrirten, alkoholischen α -Naphthollösung versetzt und concentrirte Schwefelsäure hinzufügt. An der Berührungsfäche der concentrirten Schwefelsäure und der Lösung der Substanz entsteht ein violetter Ring. Mischt man die beiden Lösungen durch Umschütteln, so zeigt die Lösung eine blaue bis rothe Farbe und einen Spectral-

¹⁾ E. Pinoff, diese Berichte 38, 766 [1905].

²⁾ Molisch, Sitzungsber. d. Wiener Akademie d. Wissensch. 93 [2], 912.

³⁾ Udranski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, 355, 377.

⁴⁾ Luther, Freiburger Dissertation 1890.

⁵⁾ Roos, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, 513.

⁶⁾ Treupel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 47.

streifen zwischen D und E. Beim Unterschichten der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure und beim Umschütteln entsteht eine Erwärmung, welche wesentlich für das Zustaudekommen der Reaction ist. Da diese Erwärmung, wie schon Luther, Roos und Treupel hervorheben, auf die entstehende Mischfarbe von Einfluss ist, dieselbe jedoch bei dieser Art der Anstellung der Reaction nicht regulirt werden kann, so benutzte ich für meine Versuche, um die Reaction hervorzubringen, als Wärmequelle das Wasserbad.

Ferner führte ich nun diese Reaction unter etwas anderen Bedingungen aus, indem ich nicht eine wässrige Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzte, sondern ein Gemisch von 750 ccm 96-procentigem Alkohol mit 200 ccm concentrirter Schwefelsäure anwandte. (Dasselbe wird auch bei einigen noch folgenden Reactionen angewandt.)

Die Untersuchungen wurden sämmtlich in Reagenzgläsern von ca. 15 cm Länge und $1\frac{1}{2}$ cm Durchmesser im Wasserbade von 95—98° ausgeführt, und das Hauptaugenmerk auf die Erhitzungsdauer, sowie die entstehenden Spectralstreifen gelegt.

Um die Lage Letzterer möglichst genau zu bestimmen, habe ich dieselben gemessen. Zu diesem Zweck trug ich (wie es in den Lehrbüchern über Spectralanalyse angegeben ist) in ein Coordinatensystem auf der Abscisse die Eintheilung der Scala des zur Untersuchung dienenden Spectralapparates ab, auf der Ordinate die Wellenlängen des Spectralbandes in $\mu\mu$, stellte die Emissionsspectra verschiedener bekannter Elemente dar, und trug die abgelesenen Scalentheile, sowie ihre von Angström gemessenen Wellenlängen in das Coordinatensystem ein. Hierdurch erhielt ich eine Anzahl von Punkten, durch die ich eine Curve legte. Durch Extrapolation aus derselben stellte ich die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der Lösungen fest. Da die Breite eines Absorptionsbandes abhängig ist von der Concentration der Lösung, so nahm ich für die Messungen die Mitte jedes Absorptionsstreifens.

Reaction I mit α -Naphthol.

Bedingungen: 0.05 g Substanz einer jeden der 11 Zuckerarten, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 0.2 ccm α -Naphthollösung (5 g α -Naphthol in 100 ccm 96-procentigem Alkohol).

In der Tabelle auf S. 3310 sind die Resultate dieser Versuche verzeichnet. In der ersten Spalte sind die Namen der untersuchten Zuckerart enthalten, in der zweiten die Zeit der Erhitzung in Minuten, welche den Punkt bezeichnet, bei dem die Spectralstreifen sichtbar

werden, in der dritten Spalte die Anzahl der Absorptionsbänder und in der vierten die Wellenlängen derselben in $\mu\mu$ nach Angström.

Zuckerart	Erhitzungs- dauer in Minuten	Strei- fen	Wellenlänge in $\mu\mu$
Arabinose	20	—	—
Rhamnose	20	1	5625
Dextrose	35	1	5325
Mannose	31	1	5325
Galactose	31	1	5325
Lävulose	1	2	5736 u. 5088
Sorbose	1	2	5736 u. 5088
Rohrzucker	1	2	5736 u. 5088
Milchzucker	31	1	5325
Maltose	31	1	5325
Raffinose	1	2	5736 u. 5088

Wie diese Tabelle zeigt, wird die α -Naphtolreaction auch unter den oben genannten Bedingungen von allen Zuckerarten ausser Arabinose, die nur eine schmutzige Grünfärbung und keinen Streifen zeigt, gegeben. Jedoch in zwei Punkten zeigen die Zuckerarten verschiedenes Verhalten:

1. was die Erhitzungsdauer bis zum Eintritt der Reaction betrifft,
2. bezüglich der Spectralstreifen¹⁾.

Lävulose und Sorbose geben gemäss ihrer leichten Zersetzlichkeit die Reaction schon nach 1 Minute, ebenso Rohrzucker und Raffinose, die ja Lävulose bei der Inversion liefern. Diese vier Zuckerarten zeigen gleiches Verhalten, sowohl bezüglich der Erhitzungsdauer als auch der Absorptionsbänder (2 Streifen im grünen Theil des Spectrums), und sind demnach in Gemischen mit den anderen leicht zu unterscheiden. Dextrose, Mannose, Galactose, Milchzucker und Maltose zeigen ein anderes, aber übereinstimmendes Verhalten, da sie erst nach ca. 30 Minuten reagiren und nur einen Spectralstreifen in der Mitte des Grüns zeigen.

Die erheblichen Unterschiede betreffs der Erhitzungsdauer bis zum Eintritt der Reaction bei den verschiedenen Zuckerarten sind einerseits dem Umstande zuzuschreiben, dass die Zersetzlichkeit der Zuckerarten in alkoholischer Lösung geringer als in wässriger ist, andererseits der Concentration der Schwefelsäure. Letzteres zeigt folgender Versuch, der in verdünnterer Lösung ausgeführt wurde.

¹⁾ Bei dieser Reaction habe ich auf die Farbe der Lösungen, die ja im innigen Zusammenhange mit den Absorptionsstreifen steht, keine Rücksicht genommen, da die Farben, die Gemische von Roth und Violett sind, schwer definiert und nicht objectiv beurtheilt werden können.

Reaction Ia mit α -Naphtol und weniger Schwefelsäure.

Bedingungen: 0.05 g jeder Zuckerart, 10 ccm 96-procentiger Alkohol, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 0.2 ccm α -Naphtollösung.

Zuckerart	Erhitzungs- dauer in Minuten	Strei- fen	Wellenlänge in $\mu\mu$
Arabinose	30	—	—
Rhamnose	30	—	—
Dextrose	30	—	—
Mannose	30	—	—
Galactose	30	—	—
Lävulose	13	1	5088
Sorbose	30	1	5088
Rohrzucker	15	1	5088
Milchzucker	30	—	—
Maltose	30	—	—
Raffinose	19	1	5088

Wie diese Versuche zeigen, treten die Unterschiede, welche die Zuckerarten bei Reaction I zeigten, hier noch deutlicher hervor, da nur Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose reagiren, während die anderen Zucker überhaupt keine Reaction zeigen.

Besonders bemerkenswerth ist hierbei, dass die reagirenden Zucker nicht 2 Spectralstreifen, sondern nur den einen liefern. Hieraus folgt, dass die Entstehung von Spectralstreifen auch von der Concentration der Säure abhängig ist. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, dass die färbende Verbindung, welche den einen hierbei nicht erscheinenden Streifen (Wellenlänge 5736 $\mu\mu$) giebt, in verdünnterer Säure unbeständig ist. Dies zeigt folgender Versuch: Verdünnt man die bei Reaction I erhaltenen Lösungen von Lävulose, Rohrzucker und Raffinose mit Alkohol, so verschwindet bei jeder der drei Lösungen der Streifen von der Wellenlänge 5736 $\mu\mu$. Bezüglich der Zeit zeigen Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose einige Unterschiede untereinander, von denen nur der zwischen Lävulose und Sorbose hervorzuheben ist, weil diese beiden Körper, die sich sonst in ihrem Verhalten und ihrer Constitution so ähnlich sind, bei dieser Reaction grosse Zeitunterschiede aufweisen. (Bei später folgenden Reactionen zeigen Lävulose und Sorbose auch noch andere Unterschiede.)

Die α -Naphtolreaction in dieser Form ist also ein geeignetes Mittel, um nicht allein Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose in Gemischen mit den übrigen zu erkennen, sondern es ist in einigen Fällen auch möglich, diese vier Zuckerarten einzeln zu unterscheiden.

B. Reactionen der Zucker mit β -Naphthol.

Aehnlich dem α -Naphthol vermag auch das β -Naphthol unter gleichen Bedingungen Farben- resp. Spectral-Reactionen mit verschiedenen Zuckerarten zu geben. Führt man die Reaction mit β -Naphthol in derselben Weise aus, wie es Udranski mit α -Naphthol gethan hat, nämlich in wässriger Lösung, so erhält man weder eine Farben- noch Spectral-Reaction. Dies war auch der Grund, warum man eine Reaction mit β -Naphthol noch nicht beobachtet hat. Bedient man sich jedoch als Lösungsmittel des Alkohols und fügt das bei den vorhergehenden Reactionen benutzte Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch hinzu, so gelangt man je nach dem Verdünnungsgrad zu einer Farben- resp. Spectral-Reaction.

Auch bei dieser Untersuchung bediente ich mich der 11 Zuckerarten und stellte die Reaction unter folgenden Bedingungen an.

Reaction II mit β Naphthol.

Bedingungen: 0.05 g jeder Zuckerart, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 10 ccm Alkohol, 96-procentig, 0.2 ccm 5-procentige β -Naphthollösung.

Die Lösungen wurden im Wasserbade von 95—98° erwärmt.

Die Resultate der Untersuchungen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Zuckerart	Erhitzungsdauer in Minuten	Farbe der Lösung
Arabinose	45	keine Reaction
Rhamnose	45	
Dextrose	45	
Mannose	45	
Galactose	45	rothbraun gelbgrün
Lävulose	25	
Sorbose	25	keine Reaction
Rohrzucker	45	
Milchzucker	45	
Maltose	45	
Raffinose	45	

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass nur Lävulose und Sorbose mit β -Naphthol reagiren. Es ist also mit Hülfe des β -Naphthols möglich, Lävulose und Sorbose auch in Gemischen zu entdecken.

Auf den ersten Blick scheint es vielleicht unerklärlich, warum Rohrzucker und Raffinose, die beim Behandeln mit verdünnten Säuren so leicht Lävulose liefern, unter den obigen Bedingungen nicht reagiren. Deswegen wurden in dieser Richtung Versuche angestellt.

Ich erwärmte unter denselben Bedingungen, wie oben, Rohrzucker 30 Minuten auf dem Wasserbade ohne Zusatz von β -Naphthol. Hierauf setzte ich, nachdem die Säure mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt war, Fehling'sche Lösung hinzu und kochte auf freier Flamme 2 Minuten. Es trat auch nicht die geringste Ausscheidung von Kupferoxydul ein. Hierdurch ist also bewiesen, dass unter den erwähnten Bedingungen Rohrzucker von Schwefelsäure in alkoholischer Lösung nicht einmal in geringem Maasse invertirt wird. (Ein Parallelversuch in wässriger Lösung ergab natürlich starke Ausscheidung von Kupferoxydul.) Die Unterscheidung der Lävulose und Sorbose von den übrigen Zuckerarten wird also 1. durch die Anwendung von Alkohol, 2. durch die Concentration der Säure bewirkt. Letzteres zeigt folgender Versuch, der in concentrirter Lösung ausgeführt wurde, ohne Zugabe von Alkohol nur mit dem Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, also in stärker saurer Lösung noch deutlicher.

Reaction IIa.

Bedingungen: 0.05 g jeder Zuckerart, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 0.2 ccm 5-procentige β -Naphthollösung.

Zuckerart	Erhitzungs- dauer in Minuten	Farbe	Wellen- länge in $\mu\mu$
Arabinose	15	—	—
Rhamnose	15	—	—
Dextrose	15	—	—
Mannose	15	—	—
Galactose	15	—	—
Lävulose	4	rothbraun	5050
Sorbose	4	gelb	—
Rohrzucker	4	rothbraun	5050
Milchzucker	15	—	—
Maltose	15	—	—
Raffinose	4	rothbraun	5050

Dieser Versuch zeigt, dass bei Anwendung concentrirter Säure die Reaction einerseits schneller verläuft, andererseits die Resultate von den bei Reaction II erhaltenen sich wesentlich unterscheiden. Es reagiren nämlich, indem sich die Lösungen färben, nicht nur Lävulose und Sorbose wie bei Reaction II, sondern auch Rohrzucker und Raffinose. Ferner zeigen Lävulose, Rohrzucker und Raffinose auch einen Absorptionsstreifen im Blau. Wie schon bei Reaction I, zeigt Sorbose auch hier ein ganz anderes Verhalten als Lävulose, da sie nur eine Färbung, aber keinen Spectralstreifen ergibt.

C. Reaction der Zuckerarten mit Resorcin in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung.

Wie bereits Seliwanoff¹⁾ fand, reagiren Lävulose, Rohrzucker und Raffinose mit Resorcin in salzsaurer Lösung, indem sie eine starke Rothfärbung und einen Spectralstreifen im Blau zeigen.

Wendet man an Stelle von wässriger Salzsäure das Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch an, so gelangt man zu wesentlich anderen Resultaten.

Reaction III mit Resorcin.

Bedingungen: 0.05 g jeder Zuckerart, 5 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 5 ccm Alkohol, 96-procentig, 0.2 ccm 5-procentige Resorcinlösung.

Im Wasserbade von 95—98° erhitzt

Zuckerart	Erhitzungs- dauer in Minuten	Wellen- länge in μ
Arabinose	35	—
Rhamnose	35	—
Dextrose	32	4875
Mannose	35	—
Galactose	35	—
Lävulose	1	4875
Sorbose	1	4875
Rohrzucker	1	4875
Milchzucker	32	4875
Maltose	32	4875
Raffinose	1	4875

Wie diese Versuche zeigen, reagiren Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose schon nach einer Minute. Die Lösung nimmt eine dunkelrothe Farbe an und zeigt ein breites Absorptionsband, ähnlich wie bei der Seliwanoff'schen Probe. Ausserdem jedoch findet Beschattung des grünen Theiles des Spectrums statt, was bei der Seliwanoff'schen Probe nicht der Fall ist. Nach halbstündigem Erhitzen reagiren auch noch Dextrose, Milchzucker und Maltose. Hierdurch ist also die Möglichkeit gegeben, in vielen Fällen die drei letztgenannten Zuckerarten in Gemischen zu unterscheiden.

Aus allen bisher beschriebenen Untersuchungen geht hervor, dass die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel für die Reactionen der Zuckerarten mit Pbenolen ein Mittel ist, um die Reactionsgeschwindigkeit zu verringern. Hierdurch ist es gelungen, durch genaue Beobachtung der Zeit, bei welcher die Reactionen eintreten, verschiedene

¹⁾ Diese Berichte 20, 181 [1887].

Zuckerarten in Gemischen mit anderen zu unterscheiden. Handelt es sich um nur eine Zuckerart, so ist es auf Grund der erwähnten Reactionen möglich, die Zuckerart genau zu identificiren; liegen jedoch Gemische verschiedener Zucker vor, so ist es wenigstens möglich, gewisse Gruppen zu unterscheiden.

Trotz vieler Versuche, charakteristischere Reactionen für einige Zucker zu finden, wenn dieselben mit anderen gleichzeitig vorkommen, ist dies nicht gelungen. Der Grund hierfür liegt in dem allzu gleichmässigen Verhalten der verschiedenen Zuckerarten gegen Mineralsäuren, die für das Zustandekommen der Phenolreactionen unumgänglich nöthig sind. Mineralsäuren nämlich zersetzen die Zuckerarten zu leicht und führen die eine in die andere über, wie es z. B. bei Rohrzucker und Raffinose der Fall ist, die Lävulose liefern, sodass stets Lävulose, Rohrzucker und Raffinose gleichzeitig reagiren (vergl. Reaction Ia, IIa und III).

Da es unmöglich ist, die einzelnen Zuckerarten in ähnlicher Weise wie bei der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe in Verbindungen abzuscheiden, so versuchte ich, die leichter zersetzlichen Körper durch langes Erhitzen mittels der erwähnten Phenole aus Gemischen fortzuschaffen, um dann auf die übrig bleibenden, weniger zersetzlichen zu prüfen. Dies ist allerdings nicht ausgeschlossen, wenn man lange genug erhitzt und dann die stark gefärbten Lösungen durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, jedoch werden hierbei die anderen Zuckerarten auch angegriffen, wodurch die Unterscheidung unsicher wird.

Hieraus folgt, dass man mittelst der oben beschriebenen Reactionen wohl auf leichte Weise die verschiedenen Zuckerarten erkennen kann, wenn keine Gemische vorliegt. Sind jedoch mehrere Zuckerarten vorhanden, so lässt sich nur die Anwesenheit gewisser Gruppen nachweisen. Wenn auch diese Eigenschaften obiger Reactionen in den meisten Fällen genügen werden, da doch höchst selten eine grosse Anzahl von Zuckern in Gemischen vorliegt, so unternahm ich es doch, auf einem anderen Wege zu versuchen, charakteristische Reactionen für einige Zuckerarten zu finden. Ich benutzte hierzu die Eigenschaft der Zucker, Metallsalzlösungen unter eigener Zersetzung zu reduciren. Während man bis jetzt nur Versuche gemacht hat mit stark alkalischen Lösungen der Metallsalze, wie z. B. der Fehling'schen Lösung, stellte ich Versuche mit neutralen Salzlösungen an, um eine allzu schnelle Zersetzung der Zuckerarten zu vermeiden.

D. Versuche mit Metallsalzlösungen.

Die Versuche wurden wie bei den beschriebenen Reactionen in Reagentgläsern ausgeführt und die Proben im Wasserbade von 95 — 98° erhitzt. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Erhitzungsdauer gerichtet.

a) Verhalten der Zuckerarten gegen 10-procentige
Eisenchloridlösung.

Bei Anwendung von 0.05 g jeder Zuckerart und 10 ccm 10-procentiger Eisenchloridlösung geben alle Zuckerarten einen gelben Niederschlag innerhalb von 20 Minuten — die leichter zersetzlichen schon einige Minuten früher. Das Ausscheidungsproduct hat keine constante Zusammensetzung, es enthält Eisen und organische Substanz und ist für eine Reaction auf Zucker nicht verwendbar. Es findet nur Erwähnung, weil Rohrzucker und Raffinose — im Gegensatz zu ihrem sonstigen Verhalten gegenüber neutralen Metallsalzlösungen — auf Eisenchloridlösung reducirend wirken. 10-procentige Lösungen von Ferrocyankalium und Ferricyankalium, sowie 5-procentige Bleiacetat-lösung werden von allen Zuckerarten, ausser Raffinose und Rohrzucker, reducirt.

Brauchbar für charakteristische Reactionen der Zuckerarten in Gemischen erwiesen sich nur Kaliumbichromat mit Ammoniumchloridlösung und Ammoniummolybdatlösung.

b. Reaction IV

mit Kaliumbichromat und Ammoniumchloridlösung.

Bedingungen: 0.1 g jeder der 11 Zuckerarten, 5 ccm 5-procentige Kaliumbichromatlösung, 5 ccm 5-procentige Ammoniumchloridlösung.

Die Untersuchungen wurden im Wasserbade von 95—98° ausgeführt. Erhitzungsdauer $\frac{1}{2}$ Stunde.

Bei dieser Reaction reagiren nur Sorbose und Lävulose¹⁾, indem ein gelber Niederschlag entsteht. Bei Sorbose tritt die Reaction nach 12 Minuten ein, bei Lävulose dagegen erst nach 20 Minuten. Es ist durch diese Reaction möglich, ganz einwandfrei Sorbose und Lävulose in Gemischen zu erkennen, und es ist sogar möglich zu unterscheiden, ob Sorbose oder Lävulose vorhanden ist.

Der sich bildende Niederschlag stellt in getrocknetem Zustande ein braunes, amorphes Pulver dar, das sich in Essigsäure nach längerem Kochen mit dunkelgrüner Farbe löst. Diese Lösung zeigt 2 Spectralstreifen, einen ganz dünnen im Roth und einen breiten, der einen Theil des Gelbs und des Grüns bedeckt. Der Niederschlag enthält ca. 50 pCt. organische Substanz. Die Annahme, dass vielleicht eine Verbindung von Chrom mit Lävulose resp. Sorbose vorliegt, hat sich nicht bewahrheitet, da sich aus diesem Niederschlag durch Fällen des Chroms mit Schwefelammonium keine Spur Lävulose resp. Sor-

¹⁾ Arabinose, Rhamnose, Dextrose, Mannose, Galactose, Rohrzucker, Milchsucker, Maltose und Raffinose bleiben unverändert.

Lose isoliren liess. Zur quantitativen Analyse der Lävulose oder Sorbose eignet sich diese Reaction leider nicht, da die Menge des ausgeschiedenen Chroms im Verhältniss zur angewandten Zuckermenge zu gering ist. Bei Anwendung von 0.1 g Sorbose ergaben sich nach dem Veraschen des Niederschlages und nach dem Glühen nur 7 Milligramm Chromoxyd. Wohl scheidet sich, wenn man länger als $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, ein bedeutenderer Niederschlag aus, jedoch darf man die Erhitzungsdauer nicht weiter als 40 Minuten ausdehnen, weil sonst auch bei Arabinose eine geringe Abscheidung eintritt.

Jedenfalls eignet sich die Reaction vorzüglich zur Diagnose von Sorbose und Lävulose, wenn man die oben beschriebenen Bedingungen genau einhält. Sehr viele Versuche haben ergeben, dass man stets zu denselben Resultaten gelangt, denn es tritt jedesmal zur angegebenen Zeit die Ausscheidung des Niederschlages bei Sorbose sowohl wie bei Lävulose ein.

c. Reaction V mit Ammoniummolybdatlösung.

Bedingungen: 0.1 g jeder Zuckerart, 10 ccm 4-procentige Ammoniummolybdatlösung, 10 ccm Wasser, 0.2 ccm Eisessig.

Die Lösungen wurden im Wasserbade von 95—98° erhitzt.

Nach 3 Minuten schon giebt Lävulose eine schöne Blaufärbung, während die Lösungen der anderen Zuckerarten vollkommen farblos bleiben. Erst nach einer halben Stunde färben sich die Lösungen von Arabinose, Rhamnose, Galactose, Mannose, Sorbose schwach grünlich (nicht blau). Diese grossen Zeitunterschiede zeigen, wie leicht man auf diese Weise Lävulose, die man ja bis jetzt in Gemischen mit anderen Zuckerarten nicht eindeutig bestimmen konnte, nachzuweisen vermag. Es ist auch möglich, wenn nur sehr wenig Lävulose vorhanden ist, genaue Resultate zu erzielen, indem man etwas länger erhitzt, um eine starke Blaufärbung zu erhalten. Hat man z. B. von der zu untersuchenden Substanz weniger genommen, als 0.1 g Lävulose entspricht, so kann man 10—25 Minuten erhitzen; tritt dann eine Blaufärbung auf, so darf man mit Sicherheit auf Lävulose schliessen.

Da die Stärke der Blaufärbung abhängig ist von der Menge der angewandten Lävulose, so liesse sich vielleicht eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Lävulose in Gemischen darauf gründen. Erwähnt sei hier noch, dass die meisten Zuckerarten Molybdänlösung, die mit einer Mineralsäure versetzt ist, beim Erhitzen blau färben. Deshalb ist auf's peinlichste darauf zu achten, dass sich in der zu untersuchenden Lösung keine Spur freier Mineralsäure befindet. Es ist deshalb, wenn keine festen Substanzen vorliegen, die Lösung vor Anstellung der Reaction zu neutralisiren.

Ferner muss man darauf achten, dass das Gesamtvolumen der zur Untersuchung gelangenden Lösungen nicht mehr als 10 ccm beträgt, weil sonst die Gesamtconcentration der für die Versuche nöthigen Molybdänlösung und Essigsäure geringer wird und so die Reaction später als vorgeschrieben eintreten würde.

Die Bedingungen wären also bei Anwendung lävulosehaltiger Lösungen folgende:

10 ccm Zuckerlösung, enthaltend ca. 0.1 g Zucker, 10 ccm 4-procentige Ammoniummolybdatlösung, 0.2 ccm Eisessig.

Aus dem Verhalten der Zuckerarten gegenüber Ammoniummolybdatlösung geht hervor, dass bei Anwesenheit von Essigsäure¹⁾ nur Lävulose innerhalb der vorgeschriebenen Zeit reagirt. Somit ist diese Reaction ein sicheres Mittel, um Lävulose in Gemengen mit anderen Zuckerarten einwandfrei zu erkennen.

574. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Wir haben in einer früheren Mittheilung²⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Titantrichlorid zur volumetrischen Bestimmung von Ferri-Verbindungen, sowie von Azo-, Nitroso- und Nitro-Körpern eignet. Die beschriebenen Methoden haben sich besonders bei Azofarbstoffen auch anderweitig bewährt, indem sich an die angeführten Beispiele noch eine Anzahl anderer anreihen. Ausserdem fanden wir, dass sich die Methode zur quantitativen Bestimmung von auf Baumwolle gefärbten, directen Azofarbstoffen³⁾ verwenden lässt, wobei hinreichend genaue Resultate erhalten werden.

Es ist uns nun ferner gelungen, die stark reducirende Wirkung des Titantrichlorids zur volumetrischen Bestimmung anderer Körper, besonders gefärbter, organischer Verbindungen, welche farblose Lenk Körper bilden, zu verwenden. Bei solchen Körpern tritt bekanntlich

¹⁾ Anstatt Essigsäure kann man auch Borsäure verwenden, wodurch man zu denselben Resultaten gelangt. Dagegen verhindert Oxalsäure die Reaction vollkommen. Es zeigt sich bei Anwendung von 0.1 g Lävulose 10 ccm 4-procentiger Ammoniummolybdatlösung, 5 ccm Wasser, 5 ccm „1-Oxalsäure nach einstündigem Erhitzen keine Reaction.

²⁾ Diese Berichte 36, 1549 [1903].

³⁾ Journ. Soc. Dyers and Colourists 1904, 3.