

wirken lassen und hier, wie in vielen anderen ähnlichen Fällen, scheint Salzsäure vor der Schwefelsäure einen Vorzug zu haben. Berücksichtigt man die ebenerwähnten Erfahrungen nicht, so können die Bestimmungen der vorliegenden Kohlehydrate äusserst ungenau werden. Man wird durch Secundairzeretzung grössere Mengen von Glycose (20—30 %) verlieren können.

Ueber die Titirung der Glycose siehe in §§ 83 und 84.

Ueber Dextrin siehe auch §§ 200, 201, 202.

Glycosen, Saccharosen etc.

§ 200. Zur qualitativen Erkennung des Traubenzuckers (§§ 70, 83 bis 88) benutzt Mulder¹⁾ dessen Vermögen, Indigblau zu reduciren. Man macht die Glycoselösung mit einigen Tropfen Indigblauschwefelsäure schwach blau und giebt dann, tropfenweise bis alkalische Reaction eingetreten, eine Lösung von Natriumcarbonat hinzu, mit der man einige Secunden kocht. Ist Traubenzucker vorhanden, so muss Violettfärbung und darauf Entfärbung eintreten, man darf aber nicht umschütteln, weil Einwirkung von Luft schnell das Indigblau restituiert²⁾. Lackmustinctur, welche A. Vogel statt der Indigolösung anwendet³⁾, ist weniger empfindlich.

Braun macht⁴⁾ auf das Verhalten der Glycose gegen Pikrinsäure aufmerksam und empfiehlt zum Unterschied von Traubenzucker und Rohrzucker die Fähigkeit des ersteren, bei Gegenwart von etwas Natronlauge und Kochen Pikrinsäure in die blutroth gefärbte Pikraminsäure umzuwandeln. Wie Traubenzucker wirken auch Frucht- und Milchzucker, nicht aber Mannit und Rohrzucker.

Ueber das Verhalten des Traubenzuckers gegen Ferridcyankalium siehe Gentele⁵⁾, desgl. Lenssen⁶⁾, wo auch die von Knapp empfohlene Reduction des Cyanquecksilbers durch Glycose⁷⁾ (§ 84) besprochen und darauf aufmerksam gemacht wird, dass beide Methoden zur exacten Unterscheidung der Glycosen von Saccharosen, Dextrin etc. nicht gebraucht werden können.

Zur Unterscheidung von Traubenzucker und Rohrzucker empfiehlt O. Schmidt Zusatz von Bleiessig und Ammoniak zu der betr. Lösung. Namentlich leicht beim Erwärmen soll sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag röthlich färben, falls

¹⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 176 aus Scheik. Onderz. D. 3 p. 25.

²⁾ Conf. Neubauer in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 1 p. 378 (1862).

³⁾ N. Repert. f. Pharm. B. 11 p. 62 (1862).

⁴⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 185 (1865).

⁵⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 91 und Stahlschmidt in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1861 p. 141.

⁶⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 453 (1870).

⁷⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 154 p. 252.

Traubenzucker vorhanden ist, nicht aber bei Abwesenheit desselben und bei Gegenwart von Rohrzucker ¹⁾).

§ 201. Im Falle, dass Traubenzucker neben Dextrin mittelst Fehling'scher Flüssigkeit titirt werden soll, rathen Rumpf und Heinzerling, den Versuch so schnell als möglich zu beenden. In diesem Falle soll Dextrin nur sehr kleine Fehler bewirken ²⁾).

Um Traubenzucker neben Dextrin zu erkennen, benutzt Barfoed eine Lösung von 1 Th. kryst. Kupferacetat in 15 Th. Wasser, welcher 1 % freier Essigsäure zugesetzt wurde. Mit wenigen Tropfen dieser Solution wird die zu untersuchende Flüssigkeit versetzt, einen Augenblick gekocht und dann kalt gestellt. Ist Traubenzucker vorhanden, so scheidet sich nach einiger Zeit Kupferoxydul ab ³⁾. Wie Dextrin verhalten sich auch Rohr- und Milchzucker, desgl. Gummi. Auch Müller bestätigt ⁴⁾ diese Angaben.

§ 202. Ueber die Nachweisung von Dextrin neben Rohrzucker siehe Scheibler ⁵⁾, welcher zeigt, dass auch hier das in § 76 angegebene Verhalten des Dextrins gegen Alkohol verwendet werden kann und dass Lösungen eines dextrinhaltigen Rohrzuckers, welche auf 100 Th. Wasser ca. 26 Th. des letzteren enthalten, auf Zusatz von 4 Vol. Alkohol von 90—95 % noch dann eine milchige Trübung zeigen, wenn auf 100 Th. Rohrzucker 0,5 Th. Dextrin vorhanden sind. Auf eine Probe, bei welcher S. Jod als Reagens angewendet, gehe ich hier nicht weiter ein, weil sie nur bei unreinem Dextrin gelingt. Dagegen kann man auf eine gleichzeitige Anwesenheit von Dextrin und Rohrzucker in manchen Fällen schliessen, wenn man, nach einer Ermittlung der Rechtsdrehung durch den Polarisationsapparat, invertirt, und das Resultat der Titirung mit Fehling'scher Flüssigkeit geringer ausfällt, wie man nach der Polarisation erwarten durfte, oder wenn bei erneuerter optischer Untersuchung nach der Inversion die Linksdrehung schwächer ausfällt, wie man für den Fall, dass reiner Rohrzucker vorhanden, berechnet hatte. (Siehe § 207.)

§ 203. Zur quantitativen Nachweisung von Glycosen neben Rohrzucker hatte Mulder empfohlen, mit überschüssiger alkalischer Kupferlösung eine Stunde lang auf 60° zu erhitzen und dann das entstehende Kupferoxydul abzufiltriren und dessen Menge gewichtsanalytisch (siehe § 83) zu bestimmen. Ueber

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 119 p. 102 (1861).

²⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 358 (1870). Vergl. auch Barfoed ib. B. 12 p. 29 (1873).

³⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 27 (1872).

⁴⁾ ibid. B. 18 p. 601.

⁵⁾ ibid. B. 10 p. 372 (1871).

die Fehler dieser Methode, die jedenfalls nur annähernd richtige Resultate giebt, siehe Fresenius¹⁾ und Gratama²⁾.

§ 204. Will man mit Hülfe der Gährung (§ 85) über das Vorhandensein von Glycosen sich Aufschluss verschaffen, so kann man kleine Portionen der Flüssigkeiten, in denen Glycose vermuthet wird, soweit eindampfen, dass die letztere mindestens 5% vom Gewichte der Lösung ausmacht. Man lässt dann erkalten, setzt einige Tropfen Weinsäurelösung und eine kleine Menge guter Hefe, welche man einmal mit dest. Wasser abgewaschen hatte, hinzu und bringt 1—2 CC. dieser Mischung in ein Eudiometer über Quecksilber. Ist Glycose vorhanden, so muss schon nach kurzer Zeit die Entwicklung von Kohlensäure beginnen und es muss nach einigen Stunden durch letztere ein beträchtlicher Antheil des Quecksilbers aus der Röhre verdrängt sein (§ 61). Fürchtet man, dass die Hefe selbst etwas Kohlensäure abgeben werde, so kann man einen Parallelversuch mit destillirtem Wasser und der gleichen Hefenmenge anstellen.

Sollte bei einem solchen Versuche auf Glycose die erwartete Kohlensäure-Entwicklung nicht beobachtet werden, so ist das nicht immer ein Beweis für Abwesenheit von Glycose. Mitunter muss der Grund des Ausbleibens in dem gleichzeitigen Vorhandensein solcher Pflanzenbestandtheile gesucht werden, welche wie Salicylsäure, Thymol etc. die alkoholische Gährung störend beeinflussen³⁾.

In diesem Falle ist natürlich von einer quantitativen Bestimmung der Glycose mittelst Gährung abzusehen. Tritt aber die Kohlensäure-Entwicklung schnell ein und war dieselbe einigermassen reichlich, so kann man auch auf dem Wege der Gährung die Glycose quantitativ ermitteln. Zu der betreffenden Probe wird die Glycoselösung ähnlich wie für den qualitativen Versuch vorbereitet. Eine bekannte Menge der Hefenmischung wird dann in die Flasche *A* des beistehend abgebildeten Apparates Fig. 9 gebracht, dessen zweite Flasche *B* wie bei der Kohlensäurebestimmung nach Fresenius-Will conc. Schwefelsäure enthält. Der ganze Apparat wird, nachdem

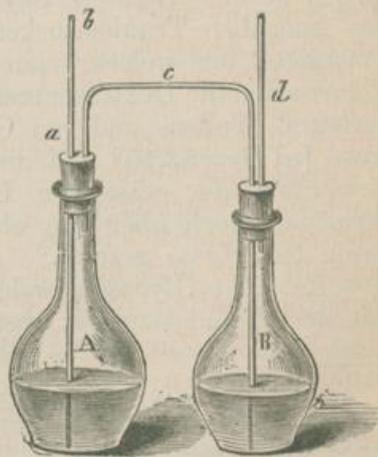


Fig. 9.

¹⁾ Anleit. z. quant. Analyse. 5. Aufl. p. 833.

²⁾ Ztschr. für anal. Chem. B. 17 p. 185 (1878).

³⁾ Vergl. Werneke, „Ueber die Wirkung einiger Antiseptica auf Hefe.“ Diss. Dorpat 1879.

er gut abgetrocknet worden, auf die Wage gebracht und genau tarirt, dann einer Temperatur von 20—30° ausgesetzt. Die in *A* entwickelte Kohlensäure soll durch das Rohr *c*, welches nur durch den Kork von *A* geht, aber bis an den Boden von *B* reicht, zunächst in die Schwefelsäure geleitet und hier getrocknet werden, bevor sie durch *d* den Apparat verlässt. Wenn nach Ablauf von etwa zwei Tagen keine weitere Kohlensäure-Entwicklung bemerkt wird, saugt man durch *d* die noch vorhandene Kohlensäure aus dem Apparat und wägt nun wieder. Die Gewichts-differenz zwischen den beiden Wägungen des Apparates entspricht der entstandenen Kohlensäure und 100 Th. dieser sind gleich 204,54 Th. vorhandenen gewesener Glycose ¹⁾.

§ 205. Wenn ich in dem voraufgehenden Paragraphen von Glycosen gesprochen habe, so hatte ich vorzugsweise den Trauben- und Fruchtzucker, sowie die Verbindung beider, welche wir als Invertzucker bezeichnen, im Auge. Zur näheren Charakteristik dieser bemerke ich, dass der Traubenzucker (Dextrose) allmählig aus seinen Lösungen in prismatischen Krystallen ²⁾ mit 1 At. Krystallwasser gewonnen werden kann (conf. § 89), dass er in frisch und kalt bereiteter wässriger Solution, in welcher er in krystallinischer Modification vorliegt, für $[\alpha]_D$ eine Ablenkung von +91,81° (p. = 1) zeigt, während er in heissbereiteter Lösung als amorphe Substanz für $[\alpha]_D$ +49,54—50,00° (p. = 1) und 46,34° (p. 12) besitzt ³⁾. Hoppe Seyler ⁴⁾ fand für $[\alpha]_D$ die spec. Drehung des amorphen Traubenzuckers zu 56,4°, woraus er die Drehungs-constante, aus welcher man, im Falle man aus dem Resultat der Polarisation die Dextrosenmenge berechnen wollte, zu $A^1 D = 1773,0$ herleitet. Tollens und von Grote ⁵⁾ ermittelten für wasserfreie Dextrose $[\alpha]_D = 53,10^\circ$ und die Constante 1883,3. Dass bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösungen die Dextrose ihr Drehungsvermögen noch über die obenangegebene Winkelgrösse verringern kann, hat Hesse gezeigt.

Es giebt Glycosen, welche in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Traubenzucker übereinstimmen und nur in Bezug auf die

¹⁾ Man hat auch proponirt, durch die Ermittlung des spec. Gewichtes der Flüssigkeit vor und nach der Gährung die Glycose zu bestimmen, wobei man für je 0,001 Differenz im spec. Gew. 0,219% Glycose in Anrechnung brachte, vorausgesetzt, dass die Gährung bei 20—24° verlief. Für glyucosehaltigen Harn hat Manassein bewiesen, dass die Bestimmung gute Resultate ergibt. (Med. Ctrblt. Jg. 1872 p. 551.)

²⁾ Derartige Krystallisationen, namentlich Sphärokrystalle, hat man auch mitunter in getrockneten Drogen mikroskopisch darthun können. Vergl. Braun in der Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 16 p. 337 (1878).

³⁾ Vergl. Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 89 (1875).

⁴⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 303 (1875).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876 p. 487, p. 616 und p. 1531. Siehe auch Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 169 (1879).

Grösse des Drehungswinkels von diesem differiren. Letzteres hat schon Biot behauptet und Hesse bewiesen. Zu ihnen gehört z. B. der Salicinzucker (Populinzucker soll der gewöhnlichen Dextrose entsprechen), welcher für die krystallinische Modification und p. 1 $[\alpha]D = 100^\circ$ und für die amorphe und p. 1 $[\alpha]D = 50^\circ$ ergab, desgl. die Phlorose aus Phloricin, welche $\frac{5}{6}$ des Drehungswinkels der Glycose ¹⁾ zeigt.

Der Fruchtzucker (Laevulose) konnte bisher nur als syröse Flüssigkeit erhalten werden, welche in frischbereiteter wässriger Lösung für $[\alpha]D$ eine Ablenkung $= -106^\circ$ zeigt (Constante 943,4. Siehe auch Anmerk. zu § 209). Auch diese Lösung verringert beim Erwärmen ihre Drehkraft, aber langsam, wie die der Dextrose auf -56° . In Alkohol ist die Laevulose leichter wie die (krystallinische) Dextrose löslich, die sich demnach durch Abspülen mit Alkohol einigermassen von Laevulose befreien lässt. Sehr charakteristisch ist ferner für den Fruchtzucker seine Neigung, mit Kalk eine schwerlösliche Verbindung zu bilden, mit Hülfe welcher er gleichfalls vom Traubenzucker getrennt werden kann. Fruchtzucker ist zwar ebenso wie Dextrose geneigt, der alkoholischen Gährung zu verfallen, man beobachtet aber, dass in Gemengen von Dextrose und Laevulose erstere früher wie die letztere vergäht.

Auch für den Fruchtzucker wird man wahrscheinlich in einzelnen Pflanzen noch Verwandte finden, welche nur durch die Grösse des Drehungswinkels von ihm differiren (Topinamburs. etc. Siehe auch § 199).

Invertzucker (siehe übrigens weiter in § 209 ff.) zeigt in der Regel einen Drehungswinkel $[\alpha]D = -18^\circ$. Gegenüber der Ansicht der meisten Chemiker, derzufolge man ihn als Gemenge gleicher Molecüle Trauben- und Fruchtzucker anzusehen hat, behauptet Mauméné ²⁾, in ihm ausser diesen beiden Bestandtheilen noch eine optisch inactive, wenig beständige Zuckerart aufgefunden zu haben.

Arabinose (vergl. § 195) hat nach den Untersuchungen von Scheibler ³⁾ in frisch bereiteter Lösung eine spec. Drehkraft $= +121^\circ$, nach dem Erhitzen $+116^\circ$. Sie krystallisirt weit leichter als die Dextrose in rhombischen Formen, ist aber nicht direct gährungsfähig. Gegen Fehling's Solution wirkt sie wie Traubenzucker. Wie schon bemerkt, hält Kiliani die Arabinose, von der er auch behauptet, dass sie mit Salpetersäure Schleimsäure bilde, für identisch mit der Lactose (Claësson widerspricht).

Ueber den Caraghenzucker vergl. Bente ⁴⁾. Diese Gly-

¹⁾ Vergl. Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 173 (1878).

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 22 p. 47 (1875). Den linksdrehenden Bestandtheil des Invertzuckers nennt M. Chylarose.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 612 (1873).

⁴⁾ ib. B. 9 p. 1157 (1876).

cose soll gleichfalls auf alkal. Kupferlösung wirken, aber optisch inactiv sein.

Auch die Galactose, welche Fudakowski¹⁾ für ein Gemenge von Lactose (siehe oben) mit einer zweiten Glycose erklärt, gehört hierher. Zu ihrer Charakteristik kann dienen, dass der neben Dextrose vorkommende Gemengtheil mit Salpetersäure nicht wie die meisten anderen Glycosen Oxal-, sondern Schleimsäure liefert. (Siehe auch § 195.)

§ 206. Ihrer Zusammensetzung nach gehören ferner noch der Sorbin, Inosit und das Eucalin zu den Glycosen, dieselben entfernen sich aber in ihren wesentlichen Eigenschaften schon bedeutend von den ebenbesprochenen Zuckern.

Sorbin ist in farblosen 2 gl. Krystallen zu erhalten, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Weingeist, dreht die Polarisationssebene nach links $[\alpha]_j = 46,9^\circ$, es reducirt alkalische Kupferlösung, ist aber nicht gährungsfähig. Das Sorbin ist nicht mit dem mannitartigen Sorbit zu verwechseln. (§ 212.)

Inosit oder Phaseomannit bildet farblose rhombische Tafeln, welche bei 210° schmelzen, löst sich bei 19° in 6 Th. Wasser, ist unlöslich in kaltem abs. Alkohol und Aether, gährt nicht, reducirt auch alkal. Kupferlösung nicht und ist optisch inactiv²⁾. Inosit, mit Salpetersäure erwärmt und wieder ausgetrocknet, soll einen Rückstand liefern, welcher nach Behandlung mit Ammoniak und Chlorcalcium sich purpurroth bis blau färbt.

Eucalin hat man bisher nur als nicht gährungsfähigen Syrup erhalten, welcher ohne Wirkung auf Kupferlösung ist und die Polarisationssebene nach rechts $[\alpha]_r = +65^\circ$ ablenkt³⁾.

§ 207. Rohrzucker unterscheidet sich von den Glycosen schon durch seine Zusammensetzung $= C^{12}H^{22}O^{11}$, welche er aber mit einigen Kohlehydraten aus der Gruppe des Pflanzenschleimes, dem Triticin etc., theilt. Er kann ziemlich leicht in monoklinoëdrischen Krystallen ohne Krystallwasser erhalten werden, löst sich leicht in kaltem Wasser, nicht in kaltem abs. Alkohol und in Aether und nur in kleiner Menge (ca. 1,25 %) in kochendem abs. Alkohol. In Wasserlösung wirkt er rechtsdrehend, nach Hesse⁴⁾

¹⁾ ib. B. 8 p. 599 (1875) u. B. 9 p. 42.

²⁾ Ueber Inosit im Pflanzenreiche (Traubensaft) siehe Hilger in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 160 p. 333 (1871), ferner Neugebauer in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 39 (1873). N. hat gleichfalls den Inosit im Weinlaub aufgefunden und bespricht bei dieser Gelegenheit auch den Nachweis von Quercetin, Quercitrin etc. in diesem Material. Sehr ähnlich dem Inosit scheint der Nucit zu sein, welcher in Nussblättern aufgefunden worden ist. (Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 167.)

³⁾ Ueber einige bisher wenig untersuchte zuckerartige Körper, wie Dambose etc. siehe Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 1314 (1873).

⁴⁾ a. a. O. — Calderon fand $[\alpha]_D = 67,09^\circ$ (Journ. de Pharm. et de Chim. T. 24 p. 437 (1876)).

$[\alpha] D = +67,95^\circ$ für p. 1 ($66,50^\circ$ für p. 10)¹⁾, Tollens²⁾ fand für p. 10 $[\alpha] D = +66,475^\circ$ und Schmitz $+66,55^\circ$. Bei 160° längere Zeit erwärmt, wandelt sich Rohrzucker in Dextrose und Levulosan ($=C^6H^{10}O^5$), bei höherer Temperatur in Caramel u. a. Zersetzungsproducte um. Rohrzucker reducirt in der Kälte nicht, sondern erst nach längerem Kochen alkalische Kupferlösung, gährt auch nicht direct, wird aber allmähig durch das Invertin der Hefe in Glycose umgewandelt (§ 230). Dass letztere Veränderung leicht unter Einfluss verdünnter Säuren vor sich geht, wurde schon früher (§§ 86, 88 etc.) gesagt; ebenso sind bereits in den §§ 200—204 und 206 die wesentlicheren Unterscheidungsmittel zwischen Rohrzucker und den wichtigeren Glycosen angegeben worden.

Zu den mit dem Rohrzucker isomeren Saccharosen rechnet man ferner

den Milchzucker, dessen Vorkommen im Pflanzenreiche noch nicht sicher festgestellt ist. Derselbe krystallisirt rhombisch mit 1 Mol. Krystallwasser, ist löslich bei 10° in 7 Th. kalten Wassers, rechtsdrehend $[\alpha] D = +53,63^\circ$ für p. 2, d. h. in Lösungen, welche erwärmt waren. In frischen kaltbereiteten Lösungen ermittelte Hesse³⁾ für p. 2 $[\alpha] D = +80,68^\circ$. Er ist nicht direct gährungsfähig, kann aber gleichfalls durch Hefe allmähig invertirt werden. Bei Einwirkung verdünnter Säuren giebt er die schon in § 205 erwähnte Galactose, mit Salpetersäure oxydirt, reichliche Mengen von Schleimsäure. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, auch alkalische Kupferlösung schon in der Kälte, zeigt aber beim Erwärmen mit letzterer geringeres Reductionsvermögen als Dextrose⁴⁾. Erst wenn er (§ 86) in Galactose umgewandelt worden, wirkt diese dem Invertzucker gleich, so dass für 10 CC. Fehling'scher Lösung 0,0475 g Milchzucker berechnet werden kann.

Die Maltose, welche bei Einwirkung von Diastase aus dem Stärkemehl neben Dextrin hervorgeht, hat nach Schulze⁵⁾ gleichfalls die Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Ihr Verhalten gegen alk. Kupferlösung entspricht dem des Milchzuckers, auch bei ihr ist es zweckmässig, vor der Titrirung nach Fehling zunächst durch Kochen mit verd. Säuren zu invertiren, wobei sie nur Dextrose bildet. Ihr Polarisationsvermögen ist grösser als das der Dextrose = $149,5—150,6^\circ$. Maltose gilt für gährungsfähig (ob direct?). Mit Salpetersäure giebt sie keine Schleimsäure.

¹⁾ Ueber die Verminderung des Drehungsvermögens durch gewisse Salze vergl. Müntz in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 9 p. 962 (1876).

²⁾ ib. B. 10 p. 1403 (1877) und B. 11 p. 1800 (1878). Siehe auch Schmitz ib. B. 10 p. 1414.

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ Vergl. Rodewald u. Tollens ib. B. 11 p. 2076 (1878).

⁵⁾ ib. B. 7 p. 1047 (1874) und Journ. f. Landwirthsch. B. 26 p. 67 (1878). Siehe auch O'Sullivan im Monit. scientif. 4. März 1874 und Ber. d. d. chem. Ges. B. 9 p. 281 (1876).

Die Melitose krystallisirt in nadelförmigen Krystallen mit 3 Mol. Wasser; sie ist löslich in 9 Th. kalten Wassers, rechtsdrehend (+102°). Durch Kochen mit verd. Säuren zerfällt sie zu Glycose und Eucalin, welches letztere nicht gährt. Auch durch Einwirkung von Hefe wird Eucalin (conf. § 206) gebildet, wobei abgespaltene Glycose vergäht. Melitose giebt mit Salpetersäure viel Schleimsäure.

Die Melezitose krystallisirt klinorhombisch mit 1 Mol. Wasser. Sie löst sich in Wasser leicht, nicht in abs. Alkohol und Aether, wirkt in Wasserlösung rechtsdrehend (94,48°), ist gegen Fehling's Lösung indifferent, giebt beim Kochen mit verd. Säuren Dextrose, mit Salpetersäure keine Schleimsäure und wird durch Hefe sehr langsam zersetzt.

Die Mycose (Trehalose) bildet rhombische Krystalle mit 2 Mol. Wasser. Sie ist in siedendem Weingeist ziemlich leichtlöslich, in Wassersolution stark rechtsdrehend (+220°), wird durch Hefe nur langsam und unvollständig in Gährung versetzt und durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Säure in Dextrose umgewandelt. Auf alkal. Kupferlösung wirkt sie nicht reducirend und mit Salpetersäure giebt sie keine Schleimsäure.

§ 208. Will man die Polarisation einer Glycose oder Saccharose zu deren quantitativer Bestimmung benutzen, so ist das in Fällen, wo nur ein derartiges Kohlehydrat vorhanden, wo man weiter in Begleitung desselben keine auf polarisirtes Licht wirkende Substanzen (Asparagin etc.) in Lösung hat, oder wo man solche Begleiter durch Aufkochen (Eiweiss) oder Fällung mit basischem Bleiacetat (Pflanzensäuren, Schleim etc.) völlig entfernen kann (§ 210) und wo endlich die Brechungsconstante des betr. Kohlehydrates bekannt ist, zulässig. Die Berechnung des Resultates geschieht in der Regel nach der Formel

$$C = A \frac{a}{L},$$

in welcher C die Gewichtsmenge der Substanz, welche in 1 l Lösung vorhanden ist, A die Drehungsconstante der zu bestimmenden Substanz, a den beobachteten Drehungswinkel, L die Länge der Beobachtungsröhre in Millimetern bedeutet. Für den Fall, das bei dem betreffenden Kohlehydrate ausserdem ein Einfluss der Concentration auf das Resultat des optischen Versuches ermittelt würde, wäre natürlich die Formel derart zu ändern, dass der Werth von p, d. h. der Gewichtsmenge Substanz in Grammen, welche in 100 CC. Flüssigkeit vorhanden ist, dabei Berücksichtigung findet¹⁾. Ebenso muss auch bei Zuckern, welche in ihrem Polarisations-

¹⁾ Siehe Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 95 (1875) u. Tollens in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1800.

verhalten durch die Temperatur beeinflusst werden (Invertzucker), diese berücksichtigt werden. (Vergl. § 199.)

Für die Berechnung eines Versuches mit Traubenzuckerlösung, bei welcher in 1 dm langer Röhre $+3^\circ$ Ablenkung beobachtet wurden, wäre demnach der Ansatz unter Benutzung der von Tollens und Grote ermittelten Constante

$$C = 1883,2 \cdot \frac{3}{100}$$

für eine Fruchtzuckerlösung von -3° Ablenkung

$$C = 943,4 \cdot \frac{3}{100}$$

für eine Rohrzuckerlösung von $+3^\circ$ Ablenkung, unter Benutzung der von Wild gegebenen Constante

$$C = 1505,6 \cdot \frac{3}{100}$$

Wir hätten im ersteren Falle demnach pro Liter Lösung 56,496 g Dextrose, im zweiten Falle 28,302 g Lävulose, im dritten 45,168 g Rohrzucker gefunden. Siehe auch § 210.

§ 209. Man kann weiter auch in dem Falle, dass zwei Zucker von bekanntem Polarisationsverhalten in einer Flüssigkeit anwesend sind, genaue Resultate erlangen, falls die sonstigen in § 208 angegebenen Bedingungen erfüllt sind. Das ist z. B. häufiger der Fall, wenn Dextrose und Lävulose in ein und derselben Flüssigkeit gelöst sind. Für diesen Fall rath Neubauer¹⁾, den Zuckergehalt nach Fehling zu ermitteln und dann mit einem anderen Theile der Flüssigkeit den Polarisationsversuch auszuführen. Hätte die titrimetrische Bestimmung 15 % Zucker gegeben, so hätte, falls Lävulose allein vorhanden wäre, die Drehung (Natronlicht, Röhre von 100 m) -15° verlangt werden müssen ($= 15 \times 1,0^2$), dagegen für den Fall, dass reine Dextrose vorhanden $+7,96^\circ$. Denken wir uns nun, der Drehungswinkel sei zu $-5,202^\circ$, d. h. um $(-15^\circ) - (-5,202) = -9,798^\circ$ kleiner wie im Falle nur Lävulose anwesend, bestimmt worden, so ergibt sich die Menge der Lävulose vermittelst der Rechnung

$$2883,3 : 1883,3 = 9,798 : x,$$

wobei 2883,3 = der Differenz der Drehungsconstanten des Trauben- und Fruchtzuckers $[(+1883,3) + (-1000)]$ und 1883,3 die Constante der Dextrose bedeutet.

Führen wir letztere Rechnung aus, so erhalten wir

$$x = 0,65317 \times 9,798,$$

$x = 6,4$ % Lävulose, demnach $15 - 6,4 = 8,6$ % Dextrose.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 827 (1877).

²⁾ Berechnet nach Formel $a = \frac{10}{10,0}$. Neubauer nimmt die Drehung der Lävulose nicht zu -106° sondern zu -100° an.

§ 210. In analoger Weise würde man wohl noch in anderen Fällen gleichzeitiger Anwesenheit zweier Zucker verfahren können. Speciell in dem Falle, wo Rohr- und Invertzucker in einer Lösung, z. B. im Rübensafte, vorhanden sind, verfährt man in der Regel so, dass man zuerst einen Theil der Flüssigkeit polarisirt, dann aber diesen Versuch mit einer zweiten Portion der Flüssigkeit wiederholt, nachdem man diese durch Erwärmen mit Säure invertirt hat und beide Resultate vergleicht, wobei man, im Falle dass Invertzucker schon früher mit dem Rohrzucker gemeinschaftlich vorlag, bei der Bestimmung mehr des ersteren finden wird, wie man nach dem Resultate der ersten Polarisation berechnen konnte.

In Gemischen von Invert- und Rohrzucker wird übrigens nach Haughton die optische Probe ungenau, falls man nicht den Ueberschuss des zur Klärung angewendeten Bleiessigs wieder beseitigt¹⁾. H. glaubt, dass das Blei eine Verbindung mit der Lävulose eingehe, welche rechtsdrehend ist. Auch die Bestimmung der Probe nach Fehling soll in solchen Gemischen, welche Bleiacetat enthalten, ungenau werden.

Kann man für die optische Probe Rübensäfte etc. mit Bleiessig allein nicht klar und farblos genug erhalten, so combinirt man denselben mitunter auch mit Aluminiumsolutionen. Nicht zweckmässig ist es in vielen Fällen, mit Kohle zu entfärben, weil diese auch etwas Zucker zurückhalten kann.

Bedeutende Fehler bei der Polarisation von Zuckerlösungen kann das Asparagin bedingen, zunächst deshalb, weil es selbst optisch activ ist und weil es, je nachdem es in alkalischer oder saurer Lösung vorliegt, sein Drehungsvermögen ändert. In ersterer ist es linksdrehend, in letzterer rechtsdrehend. Weiter aber kommt noch in Betracht, dass es durch Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure umgewandelt wird, welche gleichfalls in alkalischer Solution linksdrehend, in saurer rechtsdrehend ist. Asparagin wird durch Bleiessig, Kalkhydrat, Barythydrat aus seinen Lösungen nicht gefällt, und wenn die Asparaginsäure auch zwar durch Bleilösungen präcipitirt werden kann, so löst der Niederschlag sich doch im Ueberschuss derselben wieder auf. (Vergl. § 191)²⁾.

¹⁾ Chem. Soc. Journ. B. 9 p. 85 u. Ztschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 490 (1871).

²⁾ Ueber Saccharometrie, namentlich auch Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker, in Zuckersäften, Rohrzuckern etc. siehe Ventzke im Journ. f. pr. Chem. B. 25 p. 65 u. B. 28 p. 101, Kleinschmidt in Dingler's polyt. Journ. B. 181 p. 306 (1867), Anders ibid. B. 182 p. 331, Bodenbender in d. Ztschr. f. Chem. N. F. B. 2 p. 222 (1867) und Sostmann ibid. p. 480. Letztere machen namentlich auf den Einfluss des Kalkes auf das Resultat der optischen Bestimmung des Rohrzuckers aufmerksam. Dass Asparagin und Asparaginsäure letztere beeinflussen können, haben Dubrunfaut (Dingler's polyt. Journ. B. 121 p. 305) und Scheibler (ib. B. 181 p. 415) bemerkt. Letzterer schrieb ferner

§ 211. Die Bestimmung von Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker in ein und derselben Flüssigkeit haben Dupré¹⁾ und Apjohn²⁾ zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht. Da bei diesen Methoden eine Combination der optischen und der titrimetrischen (Fehling'schen) Probe benutzt wird, bei welcher namentlich auch durch Titriren die Menge des Frucht- und Traubenzuckers genau ermittelt werden muss, so muss ich befürchten, dass man nach ihrem Untersuchungsverfahren vorläufig nur annähernd richtige Resultate gewinnen wird. Ich habe schon in § 85 gezeigt, dass die Titrirung der Glycosen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rohrzucker noch an Genauigkeit zu wünschen übrig lässt.

§ 212. Ueber den Mannit (vergl. § 91) bemerke ich hier noch, dass er sich bei 15° in 6,14—6,21 Th., bei 20° in 5,12 bis 5,38 Th. Wasser löst. Bei 17° bedarf er 1515 Th. abs. Alkohol, um gelöst zu werden. Wenn ich ihn als an und für sich optisch inactiv erklärte, so ist noch hinzuzufügen, dass er, in conc. Boraxsolution gelöst, rechtsdrehend wird. Bei 166° schmilzt er, bei 200° verliert 1 Mol. Wasser und wird zu sog. Mannitan. Mit mässig conc. Salpetersäure liefert er vorzugsweise Zucker- und Schleimsäure, mit stärkster Säure sog. Nitromannit. Alkalische Kupferlösung soll er bei kurzem Erwärmen nicht, wohl aber (nach Riegel) Gold- und Silbersalzlösungen reduciren. Mannit verhindert übrigens die Fällung des Kupferoxydes durch Kalihydrat.

Mit dem Mannit isomer ist der Dulcitol oder Melampyrit, der mit ersterem auch die meisten wesentlichen Eigenthümlichkeiten theilt. Während ersterer aber rhombisch krystallisirt, hat letzterer die Formen des monoklinoëdrischen Systems. Dulcitol ist schon in etwa 3 Th. kalten Wassers löslich, ebenfalls optisch unwirksam, nicht gährungsfähig, bei 182° schmelzend.

Gleichfalls isomer mit den obenerwähnten Substanzen ist weiter der Isodulcitol (Rhamnodulcitol), dessen Krystalle bei 93—94° schmelzen, der sich bei 18° in 2,09 Th. Wasser löst, auch von heissem absol. Alkohol aufgenommen wird. Er gährt nicht, reducirt aber alkal. Kupferlösung und ist rechtsdrehend $[\alpha]_D^{20} = +8,4^\circ$.

Ebenso soll der Hesperidinzucker, welcher monoklinoëdrisch krystallisirt, rechtsdrehend ist, in heissem abs. schwer, leichter in heissem Weingeist von 70% löslich ist, bei 70,5—76°

in der Ztschr. f. Chem. N. F. B. 3 p. 617 u. Ztschr. f. anal. Chem. B. 8 p. 211 (1869) über die Fehler der optischen Untersuchungsmethoden. Siehe auch Stammer in Dingler's polyt. Journ. B. 182 p. 160, Dubrunfaut ib. B. 121 p. 299 u. B. 185 p. 231, Landolt in d. Ztschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 1 (1868). Ueber Einfluss des Asparagins siehe endlich auch Champion u. Pellet ib. B. 16 p. 120 (1877).

¹⁾ Chem. News Jg. 1870 V. 21 p. 97.

²⁾ ib. p. 86. Siehe auch Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 499 und p. 501 (1870).

schmilzt, alkal. Kupferlösung langsam reducirt, mit dem Mannit isomer sein und gleiches gilt endlich von dem Sorbit, welcher (wasserfrei) bei ca. 110° schmilzt¹⁾ und alkal. Kupferlösung nicht reducirt.

§ 213. Isomer mit Mannitan und Dulcitan sind weiter einige süßschmeckende Substanzen, welchen man den Namen Quercit und Pinit gegeben hat.

Ersterer krystallisirt monoklinoëdrisch, löst sich in 8–10 Th. kalten Wassers, polarisirt rechts ($+33,5^{\circ}$) und schmilzt bei 235° .

Letzterer bildet nur undeutliche Krystalle, welche leicht löslich in Wasser, etwas löslich auch in verdünntem Weingeist sind, bei 150° schmelzen und eine Ablenkung nach rechts um $58,6^{\circ}$ zeigen.

Durch Fehlen eines weiteren Wassermoleculs unterscheidet sich endlich von diesen Körpern der Abietit, über welchen s. Z. Rochleder Mittheilungen gemacht hat²⁾.

Säuren.

§ 214. Ausser der in § 81 erwähnten Reaction der Aepfelsäure erwähnt Barfoed³⁾ noch die Umwandlung derselben in Malein- und Fumarsäure, welche bei 160 – 170° vor sich geht und bei welcher ein krystallinisches Sublimat entstehen muss. Er bespricht ferner die Kalkreaction — das Kalksalz darf erst nach Zusatz von 1–2 Raumth. Weingeist zur Lösung gefällt werden, der anfänglich entstehende Niederschlag muss beim Erwärmen erweichen und eine Masse bilden, welche beim Erkalten körnig krystallinisch wird. Als eine neue Reaction erwähnt B. diejenige der Magnesia. Auch das Magnesiumsalz, dargestellt durch Sättigung mit dem Oxyd oder Carbonat oder durch Mischung conc. Lösung äpfelsauren Alkalis mit Chlormagnesium, ist auf Zusatz von Weingeist fällbar als in der Wärme zähe gummiartige Masse, die in der Kälte hart wird. (Magnesiumcitrat verhält sich ebenso.)

Zur Trennung von Oxalsäure (§ 219), Weinsäure (§ 217) und Aepfelsäure benutzt B. die Fällbarkeit der beiden ersteren aus der Lösung neutraler Salze mittelst wässriger Chlorkaliumlösung und die Fällbarkeit der Aepfelsäure aus dem Filtrate nach Zusatz von Weingeist. Ist Weinsäure vorhanden, so muss berücksichtigt werden, dass das Calciumsalz desselben nur langsam fällt. (Siehe auch § 218.)

Zur Trennung von Citronensäure (§ 215) und Aepfelsäure benutzt er den Umstand, dass durch wenig Alkohol das Calciumcitrat vor dem Calciummalate niedergeschlagen wird.

¹⁾ Vergl. Boussingault im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 16 p. 36 (1872).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 105 p. 63 und Apoth.-Ver. Jg. 8 p. 363 (1868).

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 403 (1868).