

### 81. Richard Willstätter und Gustav Schudel: Bestimmung von Traubenzucker mit Hypojodit.

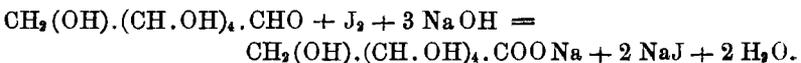
[Mitteil. aus d. Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 11. Februar 1918.)

Das Verhalten der Aldosen gegen Hypojodit ermöglicht auf Grund einer streng stöchiometrisch verlaufenden Reaktion eine quantitative Bestimmung, die rasch ausführbar und auch bei sehr kleinen Substanzmengen genau ist; darin scheint sie uns den Kupfermethoden überlegen zu sein. Für die Zuckerbestimmung im Harn ist die Methode natürlich nicht geeignet. Ihr besonderer Vorzug gegenüber den Kupfermethoden und der von R. Glaßmann<sup>1)</sup> vervollkommeneten Quecksilbermethode besteht in der Anwendbarkeit für Aldose neben Ketose, die unter den Versuchsbedingungen von Hypojodit nicht angegriffen wird.

Die quantitative Bestimmung von Glucose mit Jod in alkalischer Lösung ist schon von G. Romijn<sup>2)</sup>, dessen Bestimmung von Formaldehyd<sup>3)</sup> auf derselben Grundlage beruht, vorgeschlagen worden, aber sein Verfahren ist zu umständlich und nicht ganz exakt. Es ist Romijn nicht gelungen, mit Jod und Alkalihydroxyd die Reaktion genau im Sinne der Gluconsäure-Bildung zu leiten; deshalb wendet er nicht Hypojodit an, sondern eine Borax-Jod-Lösung, die man 18 Stunden lang bei der konstanten Temperatur (25°) eines Thermostaten einwirken läßt.

Der Verlauf der Reaktion hängt aber nur von der geeigneten Alkali-Konzentration und -Menge ab. Die Hypojoditlösung darf nicht zu stark alkalisch sein; sonst reagiert sie zu träge, während die Hexose im alkalischen Medium den bekannten Verschiebungen unterliegt und die entstehende Gluconsäure andererseits während der Dauer des Versuches weiter oxydiert wird. Die Oxydation der Aldose fällt in die Zeit der Hypojodit-Zersetzung, bei beträchtlicher Alkalikonzentration läßt sich aber der Zeitpunkt für das Ende der Reaktion nicht angeben. Die Alkalimenge soll auch nicht zu gering sein, sie muß mindestens zur Neutralisation der entstehenden Gluconsäure hinreichen. Die Reaktion verläuft mit großer Geschwindigkeit und glatt mit  $\frac{1}{10}$ -Lösungen und bei Anwendung von Jod und Natronlauge in dem Verhältnis beider Reagenzien zu einander, das der Gleichung entspricht:



<sup>1)</sup> B. 39, 503 [1906].    <sup>2)</sup> Fr. 36, 349 [1897].    <sup>3)</sup> Fr. 36, 19 [1897].

Ausführung. Die Glucoselösung wird mit ungefähr dem Doppelten (mit dem Anderthalb- bis Vierfachen) der erforderlichen Menge Jod in  $\frac{1}{10}$ -Lösung versetzt; man läßt bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln das Anderthalbfache von  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge (aus alkoholfreiem Natriumhydroxyd) zutropfen und 12—15 Minuten lang, bei sehr geringer Zuckermenge besser 20 Minuten, stehen. Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titriert mit Thiosulfat bei Gegenwart von Stärke zurück.

Bei der Konzentration von 1 Proz. Glucose und Mengen von beispielsweise 100 mg war der größte Fehler 0.1 mg, der durchschnittliche betrug einige hundertstel Prozent der Substanz; bei 0.1-prozentiger Glucose und Mengen von 10 mg blieb der Fehler in den einzelnen Bestimmungen unter  $1\frac{1}{2}$  ‰.

Angewandte Glucose Konzentration	Glucose Menge mg	Verbrauchtes Jod ccm ( $\frac{1}{10}$ )	Gefundene Glucose mg	Fehler ‰
1-proz. Lös.	100.00	11.11	100.00	0.00
»	»	11.12	100.10	+ 0.10
»	»	11.11	100.00	0.00
»	»	11.10	99.96	- 0.04
0.1-proz. Lös.	10.00	1.109	9.99	- 0.1
»	»	1.097	9.88	- 1.2
»	»	1.107	9.97	- 0.3
»	»	1.095	9.86	- 1.4
0.01-proz. Lös.	1.00	0.111	1.00	0
»	»	0.101	0.91	- 9
»	»	0.106	0.96	- 4
»	»	0.104	0.94	- 6
»	»	0.111	1.00	0

Unter den angegebenen Verhältnissen verbraucht Rohrzucker gar kein Hypojodit, während er nach Romijn durch Borax-Jod-Lösung stark oxydiert wird. Ebenso wird unter den Versuchsbedingungen Fructose, die auch gegen Borax-Jod nahezu beständig ist, nicht angegriffen.

Eine 0.5-prozentige Lösung von Invertzucker wurde hergestellt durch Kochen von 4.750 g Rohrzucker in 50 ccm 2-proz. Salzsäure während einiger Minuten und Verdünnen auf 1 l. 20-ccm-Proben dieser Lösung verbrauchten nach der Neutralisation mit Natriumbicarbonat 5.59, 5.59 und 5.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jod, entsprechend 0.0503, 0.0503 und 0.0507 g Glucose, statt ber. 0.0500 g.

Die Hypojodit-Methode ist daher zur Bestimmung von Aldehydzucker neben Fructose oder Saccharose geeignet.