

Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten.

Von J. Habermann und M. Hönig.

I. Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

In der Sitzung vom 20. Jänner 1881 haben wir in einer vorläufigen Mittheilung die Resultate einer grösseren Arbeit über die Einwirkung des Kupferoxydhydrates auf Zuckerarten markirt. Durch Umstände mancherlei Art wurde die Veröffentlichung der angekündigten Publication bis zum heutigen Tage verzögert, und war es insbesondere die Auflösung des im Punkte 3 der vorläufigen Mittheilung erwähnten amorphen Restes, welche die Verzögerung verursachte, ohne uns, wie wir gleich mittheilen wollen, durch ein befriedigendes Resultat zu entschädigen, so zwar, dass der erwähnte Punkt auch heute noch nicht von uns erledigt werden kann und wir uns vielmehr begnügen müssen, das unzweifelhaft Sichergestellte zu bringen.

Die Tendenz, welche wir bei der ganzen Arbeit verfolgten, war, die der Trommer'schen Zuckerprobe zu Grunde liegenden chemischen Vorgänge und die sich bildenden Producte nach Thunlichkeit festzustellen, ein Unternehmen, welches durch die Arbeit von Soxhlet,¹ sowie jene von Worm-Müller und J. Hagen,² wie uns scheint, keineswegs gegenstandslos geworden ist. Der Erstere hat durch eine sehr sorgfältige Arbeit mit Bestimmtheit dargethan, dass jeder der von ihm untersuchten Zuckerarten ein anderes Reductionsvermögen zukommt, dass aber in keinem Falle das Reductionsverhältniss zwischen Kupferoxyd und Zucker ein constantes, sondern vielmehr nach Concentration der

¹ Journ. f. p. Ch. (Neue Folge) 21, 227.

² Pflüger's Archiv f. Physiol. 22, 349.

Lösungen und Mengenverhältniss der aufeinander reagirenden Substanzen veränderliches ist. Gestützt auf seine Wahrnehmungen stellt Soxhlet die Bedingungen fest, unter welchen man mit Hilfe der Fehling'schen Methode der Zuckerbestimmung zu befriedigenden und unter einander vergleichbaren Resultaten gelangen kann.

In Beziehung auf Mengen- und Concentrationsverhältnisse kommen Worm-Müller und Hagen zu ähnlichen Resultaten wie Soxhlet, doch ist die Art, in welcher ihre Arbeit durchgeführt ist, von der des letzteren wesentlich verschieden und nähert sich vielmehr derjenigen, welche die Grundlage unserer eigenen Untersuchung bildet, wozu wir bemerken wollen, dass wir, wie sich leicht nachweisen lässt, zu der von uns eingeschlagenen Methode in allen Details in ganz unabhängiger Weise gelangt sind. Aus der citirten Abhandlung sei im Hinblick auf das, was von uns gesagt werden wird, noch angeführt, dass nach Worm-Müller und J. Hagen bei der Trommer'schen Probe erstens die Oxydation des Zuckers allein durch Kupferoxyd geschieht, zweitens dass aber das Alkali die Einwirkung des Kupferoxydes befördert. Nach ihnen gibt es kaum einen directen Beweis dafür, dass die Oxydationsproducte mittelst Kupferoxyd Säuren sind, und sie fanden, dass bei der Reduction des Kupferoxydes mittelst Zucker in neutraler Lösung die Reaction der Flüssigkeit neutral blieb, gerade wie bei Gegenwart von Alkali die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction behielt. Allerdings wurde von ihnen beobachtet, dass bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf eine neutrale Zuckerlösung eine beträchtliche Menge des ersteren in Lösung ging, bei welchem überschüssiger Zucker keine weitere Reduction bewirkte. Die Erklärung, welche sie für diese Thatsache aufstellen, glauben wir vorderhand nicht weiter berücksichtigen zu sollen.

Auch bei unserer Arbeit liessen wir uns von dem Gesichtspunkte leiten, dass es nothwendig sei, um über den Chemismus der Trommer'schen Probe Klarheit zu erlangen,

1. die Einwirkung von Kupferoxydhydrat in neutraler Lösung,
2. die Einwirkung von Kupferoxydhydrat in alkalischer Lösung und

3. die Einwirkung von ätzendem Alkali für sich auf die Zuckerarten zu studieren.

Die Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden auf Zuckerarten haben Peligot, Heller u. A. m. vor längerer Zeit und in neuerer Zeit Hoppe - Seyler,¹ Scheibler² und Kiliari³ untersucht. Peligot constatirte die Bildung von Glucinsäure und nach neueren Untersuchungen neben dieser die des Saccharins bei der Einwirkung von Kalk auf Dextrose, Lävulose und Invertzucker, welche Angaben Scheibler bestätigt. Hoppe-Seyler constatirte zuerst die Entstehung von Milchsäure bei der Behandlung von Traubenzucker mit Alkalilaugen und Kiliari stützt auf diese Reaction eine Darstellung von Milchsäure aus Trauben- und Invertzucker. Letzterer wies auch die Bildung von Milchsäure neben Saccharin bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker nach.

Mit Rücksicht auf die vorstehend verzeichneten Arbeiten haben wir daher nur die unter Punkt 1 und 2 angegebene Reactionen des Eingehenden studirt, und werden sich unsere heutigen Mittheilungen auch diesbezüglich nur auf Dextrose, Lävulose, Saccharose, und Invertzucker erstrecken.

Das von uns bei den Versuchen verwendete Kupferoxydhydrat wurde in allen Fällen nach dem von Böttger⁴ angegebenen Verfahren dargestellt, und zeichnet sich dieses Präparat im ganz reinen Zustande gegenüber dem gewöhnlichen Kupferoxydhydrat durch ausserordentliche Haltbarkeit aus; es konnte wochen-, ja monatelang mit Wasser aufgeschlämmt in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

Die Methode, welche wir bei der Einwirkung des Kupferoxydhydrates auf Zucker eingehalten haben, wurde im Verlaufe der Untersuchung vielfach abgeändert, und es scheint uns nicht ohne Interesse, wenn wir einige dieser Abänderungen hier, wenn auch nur flüchtig, anführen.

¹ Berl. Ber. 1871 4, 346.

² " " 1880 13, 2212.

³ " " 1882 15, 136, 699, 701.

⁴ Gmelin Kraut, Handb. d. Chem. 6. Aufl., 3. Bd., 599.

Bei den ersten Versuchen, bei welchen Rohrzucker das Versuchsmaterial bildete, wurden Champagnerflaschen mit je 300 Ctm. einer etwa 25procent. Saccharoselösung und aufgeschlämmten Kupferoxydhydrat beschickt, die Flasche mit dem von Hlasiwetz und Habermann¹ beschriebenen Verschluss versehen und durch mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Kupferoxydhydrat zeigte sich wenig verändert, und es wurde deshalb das Erhitzen in einem Kochsalzbade von 105—106° Siedepunkt durch etwa 15 Stunden fortgesetzt; die Reduction zu Kupferoxydul war sodann eine vollständige. Der Flaschenverschluss wurde nach dem Erkalten gelüftet, wobei das Entweichen von Gas zunächst nicht beobachtet werden konnte und neuerlich Kupferoxydhydrat eingetragen, hierauf im Kochsalzbade wieder erhitzt und nach erfolgter Reduction in dieser Art so lange fortgeföhren, bis die Menge des zugesetzten Kupferoxydhydrates etwa fünf Moleküle auf je ein Molekül Zucker betrug. Bei den später erfolgten Zusätzen an Kupferoxydhydrat zeigte sich nach beendigter Reduction beim Lüften der Flasche ein merklicher Gasdruck, und wurde das entweichende Gas als Kohlensäure erkannt.

Der Flascheninhalt wurde schliesslich filtrirt und war das Filtrat in der Regel grün gefärbt. Es wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, das in mässiger Menge abgeschiedene Kupfersulfid durch Filtration entfernt und die Lösung in einem Glaskolben unter Erneuerung des verdampfenden Wassers destillirt. Das Destillat zeigte schwach saure Reaction. Es wurde mit kohlen saurem Blei bei Kochhitze abgesättigt, die vom überschüssigen Bleicarbonat durch Filtration getrennte, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es bildeten sich nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte, lebhaft glänzende Krystalle, welche durch Umkrystallisiren ganz farblos erhalten werden konnten, und die sich bei der Analyse als ameisensaures Blei erwiesen.

In dem braungelb gefärbten Destillationsrückstand konnte weder durch Bleizucker, noch auch durch Bleiessig ein irgendwie erheblicher Niederschlag erhalten werden, obgleich die Flüssigkeit zwar schwach, aber deutlich sauer reagirte. Sie wurde mit

¹ Annal. d. Ch. u. Ph. 159, 304.

kohlensaurem Baryt abgesättigt, der überschüssige kohlensaure Baryt durch Filtration entfernt, das Filtrat auf dem Wasserbade stark concentrirt und mit Alkohol vorsichtig versetzt. Hierbei bildete sich ein wenig reichlicher, flockiger, isabellgelb gefärbter, barythaltiger Niederschlag, dessen Reinigung in der verschiedensten Weise versucht wurde, ohne dass ein befriedigendes Resultat erhalten werden konnte. Es gelang nicht, weder durch oft wiederholtes Auflösen in wenig Wasser, Behandeln mit Blutkohle und Fällen mit Alkohol, noch durch Abscheiden der Säure mittelst des Bleisalzes und Schwefelwasserstoff und neuerliches Absättigen mit kohlensaurem Baryt oder Calciumcarbonat ein krystallisirtes oder überhaupt nur ein Product zu erhalten, welches bei der Analyse brauchbare Zahlen geliefert hätte.

Da alle Bemühungen, die fragliche Säure, welche wohl nur ein Gemenge repräsentirte, nach dem angegebenen Verfahren in reichlicheren Quantitäten zu erhalten, vergeblich waren und auch stets nur geringe Mengen von Ameisensäure erhalten werden konnten, während sich Kohlensäure beim fortgesetzten Oxydiren in grösseren Mengen bildete und ferner mit Rücksicht auf die Umständlichkeit und Schwerfälligkeit des ganzen Verfahrens wurde die Untersuchungsmethode zunächst dahin abgeändert, dass Zuckerlösung mit Kupferoxydhydrat in einem Kolben, an einem Rückflusskühler, welcher mit einem Quecksilberventil versehen war, so dass der Druck im Innern des Kolbens und damit die Siedetemperatur der Flüssigkeit sich etwas erhöhte, zum Sieden gebracht wurde. Wir liessen uns nämlich noch immer von der Ansicht leiten, dass die Reduction von Kupferoxydhydrat in neutraler Lösung durch Zucker bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur wesentlich rascher erfolgen müsse, überzeugten uns indessen bald, dass diese Ansicht nicht begründet war, liessen sodann das Quecksilberventil weg und operirten bei allen folgenden Untersuchungen, gleichviel, ob dabei Rohr-, Invert-, Trauben- oder Fruchtzucker zur Anwendung kamen, in der Art, dass die wässerige Lösung der Zuckerart, in einem Kolben am Rückflusskühler nach Zusatz von Kupferoxydhydrat im gelinden Sieden erhalten wurde, und dass nach jedesmaliger Reduction des Kupferoxydhydrates neuerliche Mengen hinzugefügt und damit so lange fortgeföhren wurde, bis die Reduction sich wesentlich verlangsamte,

was bei den verschiedenen Zuckerarten in sehr verschiedenen Zeiträumen erfolgte.

In vielen Fällen wurde das sich in grossen Quantitäten ansammelnde Kupferoxydul wohl auch durch Filtration abgeschieden und das Filtrate sodann weiter oxydirt. Es gewährt dies den Vortheil, dass das Stossen, welches mit den zunehmenden Kupferoxydulmengen immer heftiger wurde, vermieden werden konnte. In keinem Falle indessen wurde die Oxydation bis zum totalen Aufhören der Bildung von Kupferoxydul geführt. War das Kochen mit Kupferoxydhydrat beendigt, so wurde die siedend heisse Flüssigkeit filtrirt, das mehr oder minder stark grün gefärbte Filtrat mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausscheidung des Kupfers behandelt und wie früher zunächst unter steter Erneuerung der abdampfenden Wassermengen so lange destillirt, als die übergelassenen Dämpfe sauer reagirten, der Destillationsrückstand nach dem Erkalten mit reichlichen Mengen Äther 8—10mal geschüttelt, vom Ätherauszug der Äther abdestillirt, die mit Äther geschüttelte wässrige Flüssigkeit durch Erwärmen vom Äther befreit und in der Regel mit kohlen saurem Kalk abgessätigt, auf dem Wasserbade concentrirt und mit Alkohol gefällt. In dem beim Absättigen mit kohlen saurem Kalk durch Filtration getrennten Kalkschlamme wurden geringe Mengen von Oxalsäure nachgewiesen.

In der vom Niederschlage getrennten alkoholischen Flüssigkeit wurde der Weingeist abdestillirt, der wässrige Rückstand auf dem Wasserbade concentrirt und in der Regel noch ein zweites Mal mit Alkohol gefällt, wobei indessen die Mengen des erzielten Niederschlages meistens sehr geringfügige waren. Nach der zweiten Fällung enthielt die durch Alkohol nicht fällbare Substanz stets nur geringe Mengen von Kalk.

Noch muss erwähnt werden, dass das obere Ende des Rückflusskühlers während der ganzen Dauer des Kochens mit Kupferoxydhydrat mit einem oder auch mit zwei untereinander verbundenen Peligot'schen Apparaten, welche mit klarem Barytwasser beschickt waren, versehen wurde, und dass dadurch stets die continuirliche Entwicklung von reichen Mengen an Kohlensäure beobachtet werden konnte. Durch diese Aufeinanderfolge von Operationen wurde bei allen der genannten Zuckerarten erhalten:

A. Kohlensäure, *B.* ein saures Destillat, *C.* ein sauer reagirender Ätherauszug, *D.* ein durch Alkohol fällbares Kalksalz, *E.* ein durch Alkohol nicht fällbarer, kalkfreier Rest.

Die weitere Untersuchung dieser einzelnen Antheile war die folgende:

B. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze neutralisirt, vom überschüssigen Bariumcarbonat durch Filtration getrennt, auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines Krystallhäutchens concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es entstanden nach kurzer Zeit durchsichtige, lebhaft glänzende, säulenförmige Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und analysirt wurden. Das Resultat der Analyse war bei allen Zuckerarten dasselbe, d. h. es wurden die Krystalle stets als ameisensaurer Baryt erkannt.

1. Aus Rohrzucker.

0·3500 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3571 Grm. schwefelsauren Baryt.

2. Aus Invertzucker.

0·3130 Grm. bei 100° getrockn. Substanz lieferten 0·3213 Grm. schwefelsauren Baryt.

3. Aus Traubenzucker.

0·3005 Grm. Salz gaben 0·3075 Grm. schwefelsauren Baryt.

4. Aus Fruchtzucker.

0·4210 Grm. Salz gaben 0·4282 Grm. schwefelsauren Baryt.

Daraus berechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	$\text{Ba}(\text{COOH})_2$
Barium.	60·01%	60·35%	60·17%	59·8%	60·35%

Ausser Ameisensäure konnte in dem wässrigen Destillat keine andere Säure gefunden werden, obwohl der beim Absättigen mit kohlensaurem Baryt erhaltene Schlamm stets auf Oxalsäure etc. untersucht wurde. Es ist dieser Umstand insbesondere im Hinblick auf die Natur des Ätherauszuges *C.*, welcher wie wir zeigen werden, fast ausschliesslich aus Glycolsäure besteht, bemerkenswerth, und es erhält damit die Angabe von

Fittig,¹ dass die Glycolsäure mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig ist, ihre volle Bestätigung.

C. Der Ätherauszug reagirte stark sauer und erstarrte bei längerem Stehen blättrig krystallinisch. Er zeigte sich im Wasser, Alkohol und Äther löslich und wurde zur weiteren Reinigung mit Wasser verdünnt, die wässrige Lösung von einer Spur eines braunen Öles durch Filtration getrennt, mit kohlensaurem Kalk bei Siedhitze neutralisirt, der Überschuss von kohlensaurem Kalk abgeschieden und das Filtrat concentrirt. Aus der concentrirten Flüssigkeit schieden sich meist schon nach kurzer Zeit sternförmig gruppirte, ungefärbte Krystallnadeln aus, welche sich bei längerem Stehen reichlich vermehrten, durch Abnutschen von der Mutterlauge getrennt und durch Behandeln mit Wasser, Thierkohle und neuerlicher Krystallisation gereinigt wurden. Die Krystallaggregate gaben bei der Analyse die dem glycolsäurem Kalke entsprechenden Zahlen.

1. Aus Rohrzucker.

1·6077 lufttrockn. Substanz gaben beim Trocknen 0·4507 Grm. Wasser.

0·3369 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0981 Grm. Kalk.

2. Aus Invertzucker,

1·0565 Grm. lufttrockener Substanz lieferten beim Trocknen 0·2972 Grm. Wasser.

0·1313 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0390 Grm. Calciumoxyd.

Aus 0·2570 Grm. bei 100° getrockneter Substanz resultirten bei der Verbrennung 0·2359 Grm. Kohlensäure und 0·0760 Grm. Wasser.

3. Aus Traubenzucker.

0·2335 Grm. bei 100° getrockn. Substanz gaben 0·0683 Grm. Calciumoxyd.

4. Aus Fruchtzucker.

0·3005 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·0870 Grm. Calciumoxyd.

Hieraus berechnen sich:

¹ Beilstein, Handb. d. org. Ch. 414.

	1	2	3	4	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
C.	—	25·04 ⁰ / ₀	—	—	25·26 ⁰ / ₀
H.	—	3·32 „	—	—	3·15 „
Ca.	20·8 ⁰ / ₀	21·21 „	20·89 ⁰ / ₀	20·68 ⁰ / ₀	21·05 „
H ₂ O.	28·1 „	28·13 „	—	—	29·50 „

Nach den von uns mit aller Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen enthält auch der Ätherauszug keine andere Säure als Glycolsäure.

D. Das mit Alkohol gefällte amorphe Kalksalz wurde zunächst durch oft wiederholtes Auflösen in wenig Wasser, Kochen mit Thierkohle und fractionirtes Fällen der concentrirten Flüssigkeit mit Alkohol gereinigt. Hiebei wurde meistens in den ersten Antheilen ein Rest von glycolsauem Kalk erhalten, während die zweiten und dritten Fractionen sich stets frei von Glycolsäure erwiesen und niemals zur Krystallisation gebracht werden konnten. Der Kalkgehalt dieser schwach gelb gefärbten, amorphen Massen war stets ein erheblicher, doch wechselnder, so dass diese Substanzen mit Bestimmtheit als variable Gemenge verschiedener chemischer Individuen angesehen werden konnten. Um die einzelnen Bestandtheile derselben zu isoliren, wurden die mannigfaltigsten Versuche gemacht, und gerade die hierauf gerichteten, sehr zeitraubenden Bemühungen sind eine Hauptursache der Verzögerung dieser Publication. Leider waren alle unsere Anstrengungen bisher vergeblich, was nicht sonderlich überraschen wird, wenn wir mittheilen, dass die Mengen der in Rede stehenden Körper stets nur sehr geringfügige waren. Bei einem der hier erwähnten Versuche wurde in folgender Weise operirt: Die nach der Abscheidung der letzten Reste von glycolsauem Kalk erhaltenen Laugen wurden nach dem Abdestilliren des Alkohols und hinlänglicher Concentration mit Bleiessig, so lange als ein Niederschlag entstand, versetzt, filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, gepresst, im Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei getrennte, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des vorhandenen Schwefelwasserstoffs aufgeköcht, mit kohlen-sauem Kalk abgesättigt, filtrirt, concentrirt, die heisse Lösung des Kalksalzes mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, der dabei sich abscheidende, braune Syrup

entfernt, die Lösung hierauf auf dem Wasserbade concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Dieselbe trocknete gummiartig ein und konnte trotz wiederholten AuflöSENS, Hineinwerfens einzelner Kryställchen von glycolsauem Kalk etc. nicht in anderer Form erhalten werden.

Im trockenen Zustande zerrieben, bildet diese Substanz ein fast rein weisses Pulver. Der Calciumgehalt der so gereinigten Producte schwankte von 13·5⁰/₀ bis ungefähr 16⁰/₀ und war in mehreren Fällen von 14·5⁰/₀ wenig verschieden.

Das vom Bleiessigniederschlage getrennte Filtrat wurde mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung versetzt, wobei ein nicht sehr reichlicher, flockiger Niederschlag sich bildete, der nach dem Auswaschen, Pressen, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Absättigen mit kohlen-sauem Kalk etc. Substanzen lieferte, die sich in nichts von den mittelst des Bleiessigniederschlages erhaltenen unterschieden. Die Kalkverbindungen zeigten denselben wechselnden Gehalt an Calcium u. s. w., so dass sie unfraglich nur einen letzten Rest des durch Bleiessig Fällbaren repräsentiren, weshalb sie in dem Folgenden nicht mehr besonders erwähnt werden sollen.

Die von diesen amorphen Kalkverbindungen erhaltenen analytischen Daten sind dadurch bemerkenswerth, dass der Calciumgehalt sich innerhalb von Grenzen bewegt, welche durch den Calciumgehalt des Kalksalzes der Erythroglucinsäure einerseits und der Glycerinsäure andererseits markirt sind, wie die folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

	Erythroglucin- saurer Kalk.	Glycerin- saurer Kalk.
Calcium	12·9 ⁰ / ₀	16·0 ⁰ / ₀

Man wird diesem Umstande im Hinblick auf die beobachtete Bildung von Glycolsäure, Milchsäure und Glucosäure aus den Kohlehydraten bei verschiedenen Oxydationsprocessen einerseits, sowie bei dem nachgewiesenen Zusammenhange der zwischen Glycerin und gewissen Kohlehydraten, aus welchen sich leicht Dextrose bildet, besteht, andererseits durchaus nicht alle Bedeutung absprechen dürfen, indem es wohl zulässig erscheint, anzunehmen, dass bei der gemässigten Oxydation der Zuckerarten sich

nach und nach von der Gluconsäure ausgehend, kohlenstoffärmere, einbasische und mehratomige Säuren in ähnlicher Weise bilden, wie sich durch Oxydation bei kohlenstoffreicheren Fettsäuren mit Braunstein und Schwefelsäure allmählig immer kohlenstoffärmere Fettsäuren bilden, oder wie bei der Oxydation der Zuckerarten mit Salpetersäure der Reihe nach die Bildung von Zuckersäure, resp. Schleimsäure, von Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure mit Sicherheit beobachtet wurde. Es ist demnach die Möglichkeit durchaus vorhanden, dass man es in der fraglichen amorphen Substanz mit variablen Gemischen der Kalksalze von Erythroglucin- und Glycerinsäure etc. zu thun hat, eine Annahme, die auch darum zulässig erscheint, da die bekannten, wenig untersuchten Salze der ersteren ¹ und darunter auch das Barytsalz — als amorphe, nicht krystallinische Substanzen beschrieben werden, während auch das Kalksalz der Glycerinsäure ² allem Anscheine nach nur schwierig und nur im Zustande völliger Reinheit krystallisirt erhalten werden kann.

E. Die Menge des nach dem Absättigen mit kohlen saurem Kalke durch Alkohol nicht fällbaren Theiles war je nach dem Grade, bis zu welchem die Oxydation mit Kupferoxydhydrat getrieben wurde, bei allen Zuckerarten sehr verschieden. Sie betrug in einigen Fällen kaum mehr als einige Procente, während sie in anderen Fällen sehr erheblich war. Ihre qualitative Untersuchung ergab in keinem Falle etwas Anderes, als das Vorhandensein von den unter *D* beschriebenen Substanzen und noch unangegriffenem Zucker; der letztere bildete stets den Hauptbestandtheil. War die Menge des amorphen Rückstandes reichlich, so wurde derselbe neuerlich mit Kupferoxydhydrat oxydirt und dann stets die im Vorstehenden beschriebenen Producte wieder erhalten.

In weiterer Verfolgung des von uns aufgestellten Programmes wurden die mehrfach erwähnten Zuckerarten mit Kupferoxydhydrat bei Gegenwart von Ätzbaryt behandelt. Der Ätzbaryt

¹ Annal d. Ch. u. Ph. 134, 260, Zeitschrift f. Chem. 1866, 12.

² " " " " 106, 95.

wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus käuflichem dargestellt und in Form von heiss gesättigtem Barytwasser zur Anwendung gebracht. Er wurde in solcher Menge angewendet, dass die Flüssigkeit bis zum Schlusse der Oxydation alkalische Reaction zeigte, und kam die erforderliche Menge bei einigen Versuchen auf einmal, bei anderen partienweise zur Anwendung. In allem Übrigen blieb die Ausführung des Experimentes unverändert; ebenso erfolgte auch die Scheidung der einzelnen Zersetzungsproducte genau nach der oben beschriebenen Methode, und es wurden dann auch schliesslich keine anderen, als die oben aufgezählten Stoffe, also neben Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Glycolsäure und ein amorphes Kalksalz von den früher angegebenen Eigenschaften und der gleichen Zusammensetzung, sowie ein Rest von unverändertem Zucker erhalten.

Von den auf diese Angaben bezüglichen analytischen Daten sollen nur einige derjenigen, welche sich auf die amorphen, durch Alkohol fällbaren Kalkverbindungen beziehen, hier angeführt werden.

Aus Invertzucker.

1. 0·2515 Grm. bei 100° getrockn. Subst. gaben 0·0543 Grm. CaO
2. 0·3102 " " " " " " 0·0647 " "
3. 0·2465 " " " " " " 0·0488 " "

Aus Traubenzucker.

4. 0·3288 Grm. b. 100° getrockn. Subst. gaben 0·0653 Grm. CaO.

Aus Fruchtzucker.

5. 0·2967 Grm. b. 100° getrockn. Subst. gaben 0·0557 Grm. CaO.

Daraus berechnen sich:

	1	2	3	4	5
Ca.	15·42 ⁰ / ₁₀₀	14·9 ⁰ / ₁₀₀	14·16 ⁰ / ₁₀₀	14·19	13·41 ⁰ / ₁₀₀

Sind demnach die Producte der Zersetzung der Zuckerarten durch Kupferoxydhydrat bei Gegenwart von Ätzbaryt vollständig identisch mit denjenigen, welche wir ohne Zuhilfenahme von Ätzbaryt erhalten haben, so müssen wir doch anführen, dass erstens die Mengen der Zersetzungsproducte, welche im ersteren Falle erhalten wurden, grösser waren als im letzteren, und das Bariumoxydhydrat im Wesentlichen conservirend, namentlich, wie uns scheint, auf die Glycolsäure wirkte und zweitens die Reduction des

Kupferoxydhydrates in allen Fällen wesentlich rascher erfolgte. Die gleichen Beobachtungen konnten wir machen, als wir in einigen Fällen bei Traubenzucker den Ätzbaryt durch Ätzkali ersetzten. Hierbei glauben wir auch Gluconsäure wirklich beobachtet zu haben; doch war die Menge des erhaltenen Präparates zu gering, um dies mit völliger Sicherheit constatiren zu können, und es gelang uns nicht, in allen Fällen das gut krystallisirende Ammonsalz jener Verbindung wieder zu erhalten. Die Analyse des in einigen Fällen aus dem amorphen Calciumsalze gewonnenen krystallisirten Ammonsalzes ergab:

1. 0.3584 Grm. bei 100° C. getrockn. Substanz entwickelten 16.2 CC. N, bei 746 Mm. Barometerstand und der Temperatur von 23° C.
2. 0.2704 Grm. trockener Substanz lieferten 0.3440 Grm. Kohlensäure und 0.1813 Grm. Wasser.

Hieraus berechnen sich:

	Gefunden	$C_6H_{11}O_1NH_4$
C	33.72%	33.80%
H	7.44 „	7.04 „
N	6.75 „	6.62 „

Nach der Auffassung, dass sich bei der Oxydation der Zuckerarten mit Kupferoxydhydrat Gluconsäure und dann weiters andere kohlenstoffärmere, einbasische, mehratomige Säuren bilden, stellt sich der ganze Oxydationsprocess als ein ziemlich complicirter Vorgang dar, indem wenigstens in den späteren Stadien der Oxydation nebst dem noch unveränderten Zucker, auch die bereits vorhandenen Oxydationsproducte unzweifelhaft fort-dauernde Veränderung erleiden. Dadurch erklärt es sich, dass die einzelnen beobachteten Derivate, die Kohlensäure ausgenommen, stets nur in geringer Menge auftraten, und dass die Glycol-säure immer in relativ reichster Menge gefunden wurde, indem uns z. B. die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenhydrate gemachten Wahrnehmungen zeigen, dass Säuren derselben Kategorie gegen Oxydationsmittel in dem Masse widerstandsfähiger werden, als ihr Kohlenstoffgehalt abnimmt. Gleichwohl mussten wir von vornherein annehmen, dass auch die Glycol-säure kein durch Kupferoxydhydrat unveränderliches Product

bildet und ein directer Versuch hat die diesbezügliche Vermuthung vollinhaltlich bestätigt. Reiner lufttrockener, glycolsaurer Kalk wurde in wässriger Lösung mittelst Kupfersulfat in glycolsaures Kupfer und Calciumsulfat umgesetzt, Kupferoxydhydrat hinzugefügt, das Kölbchen mit einem Rückflusskühler und dieser am oberen Ende mit einem System von 2 Peligot'schen Apparaten dicht verbunden, von denen der unmittelbar am Kühler befindliche mit klarem Barytwasser, der andere mit 30% Kalilauge beschickt war und der Inhalt des Kölbchens im mässigen Sieden erhalten. Das Kupferoxydhydrat änderte seine Farbe nur sehr allmählig, während das Barytwasser des Absorptionsapparates sich deutlich und continuirlich trübte, so dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Glycolsäure selbst in neutraler Lösung durch Kupferoxydhydrat allmählig zu Kohlensäure oxydirt wird. Unfraglich wird sich diese Reaction in alkalischer Lösung rascher vollziehen. Durch diese Thatsachen erklärt es sich, dass die Entwicklung der Kohlensäure in einem gewissen Theile des Processes sehr verlangsamt wird, ohne indessen jemals ganz aufzuhören, und es stehen die von uns gemachten Beobachtungen mit jenen von Soxhlet, welche er in Verfolgung wesentlich anderer Zwecke und mit verschiedenen Mitteln gemacht hat, sehr gut im Einklange.

Durch die bisher von uns mitgetheilten Beobachtungen kann es den Anschein gewinnen, dass alle vier der obgenannten Zuckerarten sich gegen Kupferoxydhydrat sowohl in neutraler, als auch in alkalischer Lösung vollständig gleich verhalten, was indessen durchaus nicht der Fall ist. Sind auch die Producte der Oxydation dieselben, und konnten wir auch nicht quantitative Verschiedenheiten mit Bestimmtheit nachweisen, so verhalten sich doch die Zuckerarten in Beziehung auf die für die Oxydation erforderliche Zeit auffallend verschieden, und es sei uns darum gestattet, unsere diesbezüglichen Wahrnehmungen mitzuthemen, wobei wir auch über den Ursprung der von uns verwendeten Zuckerarten die wünschenswerthen Aufklärungen geben wollen.

A. Rohrzucker. Verwendet wurde käuflicher weisser Candiszucker. Eine merkbare Reduction von Kupferoxydhydrat trat erst nach mehrstündigem Kochen unter gleichzeitig beginnender Ent-

wicklung von Kohlensäure ein. Die Reduction, anfangs ziemlich träge verlaufend, vollzog sich beim Zusatz einer zweiten und dritten Portion von Kupferoxydhydrat viel rascher. Die Kohlensäureentwicklung wurde lebhafter, um im weiteren Verlaufe sich wieder wesentlich zu verlangsamen. Ohne Frage wurde in dem ersten Theile des Processes der Rohrzucker zunächst invertirt und auch die späteren Stadien des Processes werden durch die folgenden Mittheilungen leicht verständlich werden. Die Concentration der Zuckerlösung scheint auf den ganzen Vorgang keinen besonderen Einfluss zu üben.

B. Invertzucker. Weisser Candiszucker wurde in Wasser gelöst und durch Kochen mit etwa 2 $\frac{0}{0}$ Schwefelsäure invertirt, in einigen Fällen die Schwefelsäure entfernt und sodann Kupferoxydhydrat hinzugefügt, während in anderen Fällen der Zusatz des letzteren ohne vorherige Ausfällung der Schwefelsäure erfolgte. Die Reduction des Kupferoxydhydrates begann schon kurze Zeit nach eintretendem Sieden der Flüssigkeit, im Übrigen verlief der Oxydationsprocess wie früher beschrieben. In alkalischer Lösung fing die Reduction mit dem Sieden der Flüssigkeit an und vollzog sich rascher als in neutraler.

C. Traubenzucker. Der in Verwendung gezogene Traubenzucker war ein nach dem Verfahren von Schwarz-Neubauer gewonnenes reines Präparat. In neutraler Lösung stellte sich die Reduction ziemlich langsam ein, und ebenso gestaltete sich auch ihr Verlauf. Mit beginnender Reduction trat auch hier sogleich Entwicklung von Kohlensäure auf. In der mit Ätzbaryt und Kaliumhydroxyd versetzten Lösung hingegen begann die Reduction sofort beim Eintragen des Kupferoxydhydrates in die warme Lösung und verlief wesentlich rascher.

D. Fruchtzucker. Derselbe war nach der bekannten Methode aus Inulin bereitet worden; die Reduction des in neutraler Lösung eingetragenen Kupferoxydhydrates trat im Gegensatz zur Dextrose so schnell ein, dass eine weitere Steigerung kaum mehr in der alkalischen Lösung wahrgenommen werden konnte. Ja in alkalischer Lösung erfolgte dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch, und dementsprechend verlief auch der ganze Process.

Lassen sich die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate, wie bereits bemerkt wurde, sehr gut mit den von Soxhlet gemachten Erfahrungen in Einklang bringen, so weichen sie andererseits in ziemlich erheblicher Weise von den Ergebnissen zweier Untersuchungen ab, welche den gleichen Gegenstand behandeln. Es sind dies die Arbeiten von Reichhardt¹ und Claus.² Der Erstere fand als Zersetzungsproducte bei der Oxydation von Traubenzucker mit essigsauerm Kupfer in alkalischer Lösung Gummisäure und Gummi als alleinige Oxydationsproducte. Wir konnten die Bildung keines dieser Producte beobachten, und es steht auch die Bildung von Gummi aus Zucker durch einen Oxydationsprocess allen Erfahrungen entgegen, die wir über Oxydationsvorgänge bei den Zuckerarten besitzen. Vielleicht ist es erlaubt anzunehmen, dass das Gummi in dem zur Anwendung gebrachten Traubenzucker schon vorhanden war, da wir wissen, wie ausserordentlich schwierig die Darstellung von reinem Traubenzucker bis vor Kurzem sich gestaltete, und dass sie auch heute noch aus käuflichem Stärkezucker nur auf sehr umständliche Weise gelingt, ein Umstand, der hervorgehoben werden muss, weil Reichhardt auf der letzten Zeile seiner Abhandlung sagt: „Der Traubenzucker war durch Alkohol gereinigter Stärkezucker“. Freilich kann diese Vermuthung nicht auch ohneweiters bezüglich des von Reichhardt gleichzeitig verwendeten Harnzuckers ausgesprochen werden. Über das andere von diesem Forscher aufgefundene Product, die Gummisäure, spricht sich Claus in der früher erwähnten Abhandlung dahin aus, dass er die für das Barium- und Calciumsalz von Reichhardt angegebenen analytischen Daten nicht bestätigt fand; die Differenz erklärt er dadurch, dass er annimmt, dass die Präparate nicht vollständig getrocknet und vielleicht auch durch geringe Mengen von Gummiverbindungen verunreinigt zur Analyse gelangten. Auf Grund der von ihm ermittelten Zahlenwerthe der Barium und Calciumverbindungen ist Claus geneigt, die fragliche Säure als Tartronsäure anzusprechen. Wir konnten auch diese Säure nicht finden, und die Eigenschaften, welche Claus von seiner Säure angibt, lassen es durchaus nicht als gewiss

¹ Annal. Chem. und Ph. 127, 297.

² „ „ „ „ 147, 114.

erscheinen, dass ihm wirklich Oxymalonsäure vorlag. Er sagt von seiner Säure zum Beispiel, dass sie in Äther ziemlich schwer löslich sei, während sie Beilstein in seinem Handbuch der organischen Chemie als leicht löslich in Äther bezeichnet. Ist nun aber diese Säure in Äther überhaupt löslich, so hätte sie unserer Beobachtung nach dem von uns eingeschlagenen Gange der Untersuchung kaum entgehen können.

Wir unterlassen es, auf Grund der bisherigen Resultate uns in weitergehende theoretische Speculationen einzulassen und finden dazu vielleicht dann Gelegenheit, wenn wir noch weitere experimentelle Daten in Bezug auf die genannten und andere von uns bereits in Untersuchung gezogene Zuckerarten gesammelt haben werden.

Brünn, Laboratorium der allgem. Chemie.
