

# MITTHEILUNGEN

DER

## NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN ZÜRICH.

N<sup>o</sup> 103.

1855.

### G. Städeler. — Ueber die Verbindungen des Traubenzuckers mit Kochsalz.

(Schluss.)

Die Krystalle, welche ich bei langsamer Verdunstung des mit Kochsalz gesättigten Harnes erhielt, zeigten sich bei den verschiedenen Krystallisationen nicht vollkommen gleich; sie waren grösstentheils sehr gut ausgebildet, die Flächen aber hatten nicht hinreichenden Glanz, um eine genaue Messung zuzulassen. Durch einige Kochsalzbestimmungen überzeugte ich mich indess bald, dass ausser der bekannten Kochsalzverbindung noch eine andere, vielleicht sogar zwei Verbindungen existiren, und diess ist wahrscheinlich der Grund, dass Pasteur's Messungen mit früheren nicht übereinstimmen.

Bei weitem der grösste Theil der gewonnenen Krystalle enthielt durchschnittlich 23 Proc. Kochsalz, nahe übereinstimmend mit dem Verhältniss 1 Aeq. Kochsalz: 4 Aeq. Traubenzucker. Die Analyse gab folgende Resultate.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

I. 0,5963 Grm. gaben 0,6277 Grm. Kohlensäure und 0,2833 Grm. Wasser.

II. 0,735 Grm. gaben 0,7792 Grm. Kohlensäure und 0,352 Grm. Wasser.

Kochsalzbestimmung.

I.	1,569 Grm.	gaben	0,353 Grm.	NaCl =	22,50 Proc.
II.	1,5835	»	»	0,3605	»
III.	0,8924	»	»	0,2073	»
IV.	2,037	»	»	0,479	»

Mittel: 23,01 Proc.

Wasserbestimmung.

I.	1,569 Grm.	verloren bei	130°	
	0,052 Grm.	Wasser =	.	3,31 Proc.
II.	1,5835 Grm.	verloren bei	140°	
	0,0625 Grm.	Wasser =	.	3,95 »
III.	2,037 Grm.	verloren bei	130°	
	0,069 Grm.	Wasser =	.	3,39 »

Mittel: 3,55 Proc.

Die bei 140° getrocknete Verbindung hatte sich etwas gebräunt und roch nach Caramel.

Diese Analysen führen zu der Formel: NaCl + C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub> + aq.

	berechnet:		I	II
1 Aeq. Chlornatrium	58,5	23,64	23,01	23,01
12 » Kohlenstoff	72,0	29,09	28,71	28,91
13 » Wasserstoff	13,0	5,25	5,28	5,32
13 » Sauerstoff	104,0	42,02	43,00	42,76
	247,5	100,00	100,00	100,00

Beim Erhitzen auf 130°—140° verliert die Verbindung 1 Aeq. Wasser = 3,64 Proc. Gefunden wurden 3,55 Proc. Man kann sie betrachten als krystallisir-

ten Traubenzucker, in welchem ein Aeq. Krystallwasser durch Kochsalz vertreten ist:  $C_{12}H_{12}O_{12} \left\{ \begin{array}{l} NaCl \\ aq. \end{array} \right.$

Calloud<sup>1)</sup>, welcher zuerst beobachtete, dass sich Traubenzucker (aus Honig) mit Kochsalz verbinden kann, fand den Kochsalzgehalt der Krystalle wechselnd zwischen 8,3—25 Proc. Man hat auf diese Bestimmungen keinen Werth gelegt, aber gewiss mit Unrecht; denn die Krystalle mit dem höchsten Kochsalzgehalt waren ohne Zweifel die von mir analysirte Verbindung.

Ich habe aber auch solche Krystalle erhalten; deren Kochsalzgehalt zwischen der Verbindung mit 1 Aeq. und 2 Aeq. Zucker stand; beide Verbindungen scheinen demnach zusammen krystallisiren zu können. Ferner fand ich Krystalle, deren Kochsalzgehalt 23,64 Proc. bedeutend überstieg; das Verhältniss näherte sich der Formel  $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 NaCl$ . Diese Krystalle waren sehr klein, und enthielten immer etwas Wasser (1,1 — 1,5 Proc.). Leider hatte ich nicht genug davon, um den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu bestimmen; es ist daher möglich, dass sie nichts anderes waren, als die Verbindung  $C_{12}H_{12}O_{12} \left\{ \begin{array}{l} NaCl \\ aq \end{array} \right.$  mit eingeschlossenen Kochsalzkrystallen, obwohl das Auge keine heterogene Bestandtheile unterscheiden konnte.

Für die Verbindung des Kochsalzes mit 2 Aeq. Traubenzucker haben Erdmann und Lehmann<sup>2)</sup> die Formel  $2 (C_{12}H_{12}O_{12}) + NaCl + 2 aq.$  berechnet, da sie im luftleeren Raume oder bei  $100^{\circ}$  2 Aeq. Wasser verliert. Peligot<sup>3)</sup> fand indess, dass gegen  $160^{\circ}$  noch ein drittes

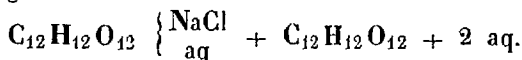
1) Journ. de pharm. XI. 562.

2) Journ. f. pr. Chem. XIII. 411.

3) Ebendas. XV. 89.

Aequivalent Wasser ausgetrieben wird, was von Erdmann <sup>1)</sup> bestätigt wurde.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die Verbindung nicht zwei, sondern drei Aeq. Wasser enthält; sie ist nichts anderes, als eine Verbindung des von mir analysirten Traubenzucker-Kochsalzes mit wasserhaltigem Traubenzucker:



Erdmann erhielt bei der Verbrennung von 1,192 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung 1,491 Grm. Koblenensäure und 0,627 Grm. Wasser = 34,11 Proc. Kohlenstoff und 5,85 Wasserstoff.

Die Formel  $C_{12}H_{12}O_{12} \begin{cases} NaCl \\ aq \end{cases} + C_{12}H_{12}O_{12}$  fordert 33,68 Proc. Kohlenstoff und 5,85 Proc. Wasserstoff. Um die Abweichung von 0,43 Proc. im Kohlenstoffgehalt zu erklären, brauche ich nur darauf aufmerksam zu machen, dass Calloud einen Kochsalzgehalt von 8,3 Proc. und ich selbst von 11,64 und 12,41 Proc. in gut ausgebildeten Krystallen beobachtete. Solche Krystalle geben natürlich bei der Analyse einen Ueberschuss an Kohlenstoff, während der Wasserstoff nicht merklich vergrößert wird.

### G. Städeler und W. Krause. — Ueber die Zusammensetzung des Milchzuckers und sein Verhalten gegen Kupferoxyd.

Für den wasserfreien Milchzucker nimmt man die Formel  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , für den krystallisirten:  $C_{12}H_{10}O_{10}$

<sup>1)</sup> Ebendas. XVI. 247.

+ 2 aq. an. Nach Versuchen von Berzelius soll der letztere, wenn er über  $100^{\circ}$  erhitzt wird, 11,9 Proc. Wasser verlieren, ein Verlust, der zwei Proc. mehr beträgt, als der Formel  $C_{12}H_{10}O_{10} + 2 \text{ aq.}$  entspricht. Von einigen Chemikern ist daher für den krystallisirten Zucker die Formel  $C_{24}H_{19}O_{19} + 5 \text{ aq.}$ , von andern  $C_{10}H_8O_8 + 2 \text{ aq.}$  aufgestellt worden. Beide Formeln stimmen besser mit dem gefundenen Wassergehalt überein, als die gewöhnlich angenommene; dessenungeachtet ist aber Grund vorhanden ihre Richtigkeit zu bezweifeln, und wir sahen uns daher veranlasst, den Milchzucker einer neuen Analyse zu unterwerfen.

Wir reinigten käuflichen Milchzucker durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässriger Lösung, und analysirten sowohl die lufttrockenen, wie die über Chlorcalcium getrockneten Krystalle.

I. 0,537 Grm. gaben bei der Verbrennung mit granulirtem Kupferoxyd und Sauerstoff 0,779 Grm. Kohlensäure und 0,325 Grm. Wasser.

II. 0,640 Grm. des anhaltend über Chlorcalcium getrockneten Zuckers gaben 0,934 Grm. Kohlensäure und 0,383 Grm. Wasser.

Diese Resultate stimmen sehr genau mit Liebig's Analyse überein; er erhielt von 1,53 Grm. Zucker 2,216 Grm. Kohlensäure und 0,928 Grm. Wasser.

Da indess sämmtliche Analysen etwas weniger Kohlenstoff gaben, als dem Verhältniss  $CHO$  entspricht, so unterwarfen wir den Milchzucker noch einer weiteren Reinigung, indem wir ihn einige Male aus der concentrirten wässrigen Lösung mit Weingeist fällten. Er wurde dadurch von einer kleinen Menge milchsauren Kalks, der ihm hartnäckig anhing, befreit.

III. 1,0243 Grm. gaben 1,505 Grm. Kohlensäure und 0,6175 Grm. Wasser.

Diess führt zu dem Verhältniss:

	berechnet	I	II	Liebig.	III
1 Aeq. Kohlenstoff:	40,00	39,56	39,80	39,50	40,07
1 » Wasserstoff:	6,67	6,73	6,65	6,74	6,70
1 » Sauerstoff:	53,33	53,71	53,55	53,76	53,23
	<hr/>				
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der lufttrockene Milchzucker verändert sein Gewicht weder über Chorcacium noch bei 100°. Gegen 130° entweicht Wasser; zwischen 140—150° sintern die zerriebenen Krystalle etwas zusammen, ohne sich zu färben. Bei etwa 160° beginnt die Zersetzung; der Zucker bräunt sich, und entwickelt einen caramelartigen Geruch.

Zu den Analysen I und II wurde der Milchzucker bei 140°, zu III bei 155° getrocknet.

I. 0,945 Grm. gaben 1,457 Grm. Kohlensäure und 0,5517 Grm. Wasser.

II. 0,4074 Grm. gaben 0,627 Grm. Kohlensäure und 0,2415 Grm. Wasser.

III. 0,4776 Grm. gaben 0,7325 Grm. Kohlensäure und 0,2767 Grm. Wasser.

Diese Resultate führen zu der Formel  $C_{12}H_{11}O_{11}$ , wie aus der folgenden Vergleichung hervorgeht:

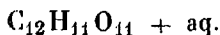
	berechnet:	I	II	III
12 Aeq. Kohlenstoff	72 42,11	42,05	41,97	41,83
11 » Wasserstoff	11 6,43	6,49	6,59	6,44
11 » Sauerstoff	88 51,46	51,46	51,44	51,73
	<hr/>			
	171	100,00	100,00	100,00

Zur Austreibung des Wassers ist ein anhaltendes Erhitzen erforderlich; am raschesten entweicht es zwischen

140—145°. Wir fanden den Verlust bei vier Bestimmungen =

4,97    4,96    5,07    5,3

oder im Mittel = 5,08 Proc. Demnach wird die Zusammensetzung des krystallisirten Milchzuckers durch die Formel:



ausgedrückt, welche einen Verlust von 5 Proc. Wasser fordert.

An feuchter Luft nimmt der entwässerte Milchzucker langsam sein Krystallwasser wieder auf; übergiesst man ihn mit Wasser, so verwandelt er sich augenblicklich in eine feste Masse.

Unserer Untersuchung zufolge ist also der wasserfreie Milchzucker isomer dem Rohrzucker, und im krystallisirten Zustande isomer dem wasserfreien Traubenzucker.

Da sich Rohrzucker und Traubenzucker mit Kochsalz zu krystallinischen Verbindungen vereinigen, so haben wir versucht, eine entsprechende Verbindung des Milchzuckers hervorzubringen. Wir lösten Milchzucker und Kochsalz in dem Aequivalentverhältniss 2: 1 in siedendem Wasser, und liessen die Lösung freiwillig verdunsten. Die zuerst anschliessenden Krystalle erwiesen sich als reiner Milchzucker, die folgenden Krystallisationen bestanden vorwiegend aus Kochsalz. Eine Verbindung erhielten wir nicht.

Der Milchzucker reducirt bekanntlich das Kupferoxyd in alkalischer Lösung beim Erhitzen mit gleicher Leichtigkeit zu Oxydul, wie der Traubenzucker, und man benutzt diese Reaction, um den Milchzucker quantitativ zu bestimmen. Als Probestoffigkeiten sind Lösungen von Kupfervitriol, Weinstein und Kali in verschiedenen

Verhältnissen vorgeschlagen worden, die aber sämmtlich, wie bereits von anderer Seite beobachtet worden ist, zu fehlerhaften Bestimmungen führen können. Die Weinsäure in diesen Lösungen erleidet allmählig eine Zersetzung, und veranlasst dann beim Aufkochen die Abscheidung von Kupferoxydul. Wird eine solche Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt die Abscheidung oft schon nach wenigen Stunden, ohne Anwendung von Wärme, ein. Dieser leichten Zersetzbarkeit wegen ist es angemessener, statt des Weinstein's freie Weinsäure anzuwenden, und die Mischung der Kupfer-, Kali- und Weinsäurelösung erst kurz vor dem Versuch vorzunehmen. Wir haben uns damit beschäftigt, die günstigsten Verhältnisse auszumitteln, bei welchen vollständige Zersetzung erfolgt, und die Fehler kennen zu lernen, welche bei Abweichung von dem gefundenen Verhältniss entstehen können.

1) Eine frisch bereitete Lösung von Weinsäure reducirt bei Siedhitze nicht das Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Eine Weinsäurelösung, die längere Zeit aufbewahrt worden ist, veranlasst dagegen Reduction. Je verdünnter sie ist, um so rascher erfolgt die Zersetzung.

2) Um das Kupferoxyd in Kali löslich zu machen, ist auf 2 Aeq. des Oxyds 1 Aeq. Weinsäure ( $2 \text{HO. C}_3 \text{H}_4 \text{O}_{10}$ ) erforderlich. Wird eine solche Lösung mit überschüssigem Kali gekocht, so scheidet sich schwarzes Oxyd ab. Erst wenn auf 2 Aeq. Kupferoxyd 3 Aeq. Weinsäure vorhanden sind, bleibt die Lösung bei anhaltendem Kochen klar. Anderen Tages aber findet man in der Regel einen Absatz von lebhaft rothem Kupferoxydul, dessen Bildung einer Zersetzung der Weinsäure durch Kali zuzuschreiben ist.

3) Wird eine Lösung von 2 Aeq. Kupferoxyd und 3 Aeq. Weinsäure, mit 8 Aeq. Kali vermischt (also alle



Säure an Kali gebunden), so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, die bei Siedhitze weder für sich noch auf Zusatz von Milchzucker getrübt wird.

4) Enthält die mit Zucker vermischte Lösung auf 1 Aeq. Kupferoxyd 1 Aeq. freies Kali, so erfolgt bei etwa 60° Trübung, und es entsteht allmählig ein gelblicher Niederschlag, der nach längerem Kochen schmutzig orangefarben wird. Enthält die Lösung auf 8 Aeq. Kupferoxyd 1 Aeq. Milchzucker, so wird nach dem Kochen ein kupferhaltiges Filtrat erhalten; sind auf 1 Aeq. Milchzucker 7 Aeq. Kupferoxyd vorhanden, so ist das Filtrat gelblich, und enthält unzersetzten Zucker. In beiden Fällen verschwindet die alkalische Reaction der Flüssigkeit nicht.

5) Eine Lösung, welche auf 1 Aeq. Kupferoxyd 2 Aeq. freies Kali enthält, verhält sich ganz ähnlich; enthält sie dagegen 3 Aeq. freies Kali, so entsteht beim Kochen sogleich ein schön rother, schwerer Niederschlag, der sich leicht absetzt.

6) Bei diesem Verhältniss ist zur Reduction von 7 Aeq. Kupferoxyd genau 1 Aeq. Milchzucker erforderlich. Verdoppelt man die Menge des Kalis, so ist keine erhebliche Abweichung zu hemerken.

7) Eine Lösung, welche neben Kupferoxyd nur Milchzucker enthält, wird durch Kali nur dann bleibend klar, wenn auf 5 Aeq. Kupferoxyd 2 Aeq. Milchzucker vorhanden sind. Die Lösung setzt bei tagelangem Stehen kein Kupferoxydul ab, beim Erhitzen dagegen erfolgt sogleich Reduction.

Aus unseren Versuchen geht also hervor, dass zur Reduction von 14 Aeq. Kupferoxyd 2 Aeq. Milchzucker erforderlich sind; dass dieses Verhältniss aber nur dann zutrifft, wenn die Lösung auf 1 Aeq. Kupferoxyd min-

destens 3 Aeq. freies Kali enthält. Nur in diesem Fall wird reines Kupferoxydul gebildet, und die aus dem Zucker entstehenden Produkte sind nicht im Stande das Kali zu sättigen, selbst wenn seine Menge dem Kupferoxydul äquivalent ist. Es zeigt sich ferner, dass bei einem mässigen Ueberschuss von Kali die Reaction dieselbe bleibt, dass aber erhebliche Abweichungen eintreten können, wenn zu wenig Kali oder eine zersetzte Weinsäurelösung angewandt wird. Scheidet sich nicht beim Kochen, sondern erst nach längerem Stehen einer gekochten Lösung Kupferoxydul ab, so rührt dieses nicht von zersetztem Zucker, sondern von einer Zersetzung der Weinsäure durch Kali her. — Nach Vers. 6 und 7 scheint das Aequivalent des Milchzuckers doppelt so gross zu sein, wie wir oben angenommen haben.

Wir bereiten unsere Probeflüssigkeit, indem wir 10 Grm. reinen Kupferdraht in etwa 50 CC concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure in einem Kolben auflösen, und kochen, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Ueberschüssige Säure entfernen wir durch vorsichtigen Zusatz von Kali, und verdünnen die erkaltete Lösung auf 1000 CC. — Wir ziehen das metallische Kupfer dem Kupfervitriol vor, weil der käufliche zu häufig mit Eisen verunreinigt ist. — 10 CC. unserer Lösung enthalten 0,1 Grm. Kupfer oder 0,1252 Grm. Kupferoxydul.

Unsere Weinsäurelösung enthält in 40 CC. 15 Grm. Weinsäure, unsere Kalilösung in 1000 CC. 150 Grm. käufliches Kalihydrat, das aber nicht mehr als etwa 10 Proc. durch Schmelzen abscheidbares Wasser enthalten darf.

Wir bewahren diese Lösungen in cylindrischen Gefässen mit durchbohrten Pfropfen auf, durch welche Pipetten, die mit einer Marke versehen, gesteckt sind.

Die Pipetten müssen 10 CC Kupferlösung, 10 CC Kali und 2 CC Weinsäure ausfliessen lassen.

Vor jedem Versuch werden diese drei Flüssigkeiten in dem angegebenen Verhältniss vermischet, wobei wir die Weinsäure auf das Kupfer folgen lassen. Trübt sich die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Mischung nicht beim Kochen, so wird ohne Weiteres die zu prüfende Zuckerlösung hinzugesetzt; im anderen Fall muss vorher die Weinsäurelösung erneuert werden.

Bei dem angegebenen Verhältniss sind zur Reduction des Kupferoxyds 0,0811 Grm. Milchzucker ( $C_{12}H_{11}O_{11} + aq.$ ) erforderlich. Zahlreiche vergleichende Versuche haben uns sehr gut übereinstimmende Resultate gegeben, wenn wir die zu prüfende Zuckerlösung sogleich in dem annähernd richtigen Verhältniss (das sich in wenigen Minuten durch einen vorläufigen Versuch ausmitteln lässt) zusetzen.

Um die Milch auf ihren Zuckergehalt zu prüfen, erhitzt man 20 Grm. in einer Porzellanschale, coagulirt das Casein durch einige Tropfen Essigsäure, und verdünnt das mit Kali schwach übersättigte Filtrat auf 500 CC. Durchschnittlich werden zur Entfärbung der Kupferlösung 40 CC dieser Flüssigkeit erforderlich sein.

### **Prof. Melchior Ulrich. — Die Ersteigung des Glärnisch.**

In der Gebirgskette, die von Zürich aus sichtbar ist, macht sich besonders ein Gebirgsstock bemerkbar, weniger durch die Höhe, als durch die Massenhaftigkeit seiner Bildung; es ist diess der äusserste gegen Osten der Glärnisch. Auch dadurch zeichnet er sich vor seiner