

Kohlenqualität ganz frei zu sein (nur mumelige Braunkohle ist nicht verwendbar), wird jeder Praktiker leicht erkennen. Besonders Bayern und Österreich, die keine Steinkohlenlager besitzen, werden ein Verfahren begrüßen, das sie vom Bezuge weithergebrachter Gas- oder Kokskohlen unabhängig macht.

Daß die Verbilligung der Wärmeeinheit in Gasform bei Anwendung der restlosen Vergasung eine beträchtliche ist, kann aus folgenden Zahlen ersehen werden.

Bei der gewöhnlichen Entgasung der Steinkohle in Retorten und Kammeröfen werden aus 100 kg Kohle 25–28 cbm Gas von 5200–5600 Cal./cbm mit einem Heizwert von 130000–157000 Calorien in Gasform neben 50–60 kg verkäuflichen Koks erzeugt. Bei der restlosen Vergasung werden aus 100 kg einer Kohle vom gleichen Heizwert 120–150 cbm Gas mit 3200–3500 Cal./cbm, also 384000–525000 Calorien in Gasform gewonnen. Lagerung und Transport für Kohle und Koks verringern sich bei der restlosen Vergasung auf $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{5}$. Zur Erzeugung von 100 cbm Gas werden bei der Steinkohlengasgewinnung 350–400 kg Kohle benötigt und 170–240 kg Koks als Nebenprodukt gewonnen. Somit müssen insgesamt 520–640 kg transportiert und gelagert werden; bei der Doppelgaszeugung dagegen nur 70–80 kg. Auf 100000 Calorien gerechnet ergibt sich Transport und Lagerung von Kohle und Koks bei Steinkohlengas zu 9000–12000 kg, bei Doppelgas dagegen nur 2000–2500 kg.

Daß abgesehen von diesen Erläuterungen und abgesehen von der Verringerung des Raumbedarfes, die restlose Vergasung im allgemeinen billiger ist als die Steinkohlengaserzeugung, ist als erwiesen zu betrachten, und es bedarf darüber keiner weiteren Diskussion; nur in Ausnahmefällen, bei ungewöhnlich hohen Kokpreisen und geringen Kohlenpreisen, können die 1000 Calorien bei der Steinkohlengaserzeugung oder Kokerei billiger werden. Solche Verhältnisse sind aber selten lange andauernd, und gerade die Schwankungen der Preise von Kohlen und Koks üben bei der Kohlengaserzeugung, wo es sich um Preisdifferenzen handelt, eine bedeutend größere Wirkung auf die Sicherheit in der Preiskalkulation als bei der restlosen Vergasung, wo es sich nicht um Preisdifferenzen, sondern nur um den einfachen Preis der Kohle als Rohstoff handelt.

Auch bei Zusatzanlagen ist die verbilligende Wirkung der restlosen Vergasung auf den Gaspreis bekannt. Hier üben jedoch die doppelten Anlagekosten und der doppelte Betrieb überhaupt noch eine nachteilige Wirkung auf die Gesteuerungskosten aus. Weit billiger wird der Betrieb noch, wenn die ganze Gasversorgung von der Doppelgasanlage allein bewältigt werden kann, wie dies bereits in mehreren Städten geschieht. (Wieder-Neustadt in Österreich, Marburg, Cilli und Laibach in Jugoslawien, Fiume, Udine in Italien, Sabadka in Rumänien.)

Aber auch die Zusatzanlagen verbilligen den Betrieb schon wesentlich, wie z. B. Chemnitz, Graz, Leoben, Bologna beweisen.

Das Kapitel der Förderkosten pro 1000 Cal. erfordert eine genauere Berechnung. Es ist zu berücksichtigen, daß nicht der absolute Druck im Rohrnetz zur Gasförderung dient, sondern der Druckverlust vom Gaswerk bis zur Verbrauchsstelle. Angenommen der Druck im Gaswerk betrage 60 mm, jener beim Verbraucher 40 mm, der Druckverlust also 20 mm. Wird bei einem Gas von 5000 Cal./cbm der Heizwert auf 3300 Cal./cbm herabgesetzt, so erhöht sich der Gasdurchgang auf das $\frac{5,0}{3,3}$ fache und der Druckverlust auf das $\left(\frac{5,0}{3,3}\right)^2$ fache, das ist auf 2,3 fache, somit im obigen Beispiel von 20 mm auf 2,3 mal 20, das ist 46 mm, und somit muß der Druck ab Gaswerk 40 + 46, das ist 86 mm betragen, an Stelle der sonst verwendeten 60 mm.

Man meint nun ferner, daß durch den höheren Druck der Gasverlust im Rohrnetze gesteigert wird. Absolut genommen ist das richtig. Er steigt nämlich um das $\sqrt{\frac{86}{60}}$ fache, das ist um das 1,2 fache.

In Prozenten des Gasdurchganges gerechnet (und so rechnet man doch den Verlust immer), steigt er nicht, sondern er wird sogar im Gegenteil geringer. Der Gasdurchgang wächst nämlich auf das $\frac{5000}{3300}$, das ist 1,5 fache, während der Verlust nur auf das 1,2 fache

gestiegen ist, somit ist der Verlust in Prozenten bei dem heizärmeren Gase nur das 0,8 fache oder anders ausgedrückt in Prozenten des Verbrauches um ein Fünftel geringer.

Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, daß im gegenwärtigen Zeitpunkte die vorhandenen Rohrnetze genügend weit dimensioniert sind. Aber auch etwaige Ergänzungen durch einige Hochdruckleitungen, um gleichmäßigeren Druck im Rohrnetze zu erzielen, sind nicht so teuer, wie die höheren Kosten der Lagerung und des Transportes und der Kohlenqualität bei dem hochwertigen Gase. Auch betreffs der Berechnung der Kosten der Gasverteilung an die Verbraucher werden

häufig Irrtümer begangen. Man darf nicht die Verteilungskosten auf den Kubikmeter rechnen und dann nach Maßgabe des höheren Verbrauches in Kubikmetern höher einschätzen. Ein Abnehmer macht die gleichen Spesen, wenn er die gleiche Wärmemenge braucht, einerlei ob er etwa 3,3 cbm zu je 5000 Cal./cbm oder 5 cbm zu je 3300 Cal./cbm verbraucht. Der gleiche Wärmeabsatz für einen Gasverbraucher verursacht die gleichen Spesen.

Der befürchtete Angriff der Rohrleitungen und Gasmesser bei hohem Wassergaszusatz kann dadurch vermieden werden, daß man dem Gasgemisch den gleichen Teergehalt beläßt, wie ihn das Gas ohne Wassergaszusatz hatte.

Die wichtigste Frage beim Übergange auf einen geringeren Heizwert ist zweifellos die Behandlung der Brenner. Eine Änderung der Luftzufuhr bei den Bunsendüsen ist erforderlich und wird häufig übersehen, außerdem ist die Erhöhung des Druckes zweckmäßig oder geringes Autobohren der Gasausströmungsdüsen. Allmählicher Übergang vom hochwertigen Gas auf geringeren Heizwert ist zweckmäßig. Sobald aber die einmal festgesetzte Grenze erreicht ist, soll sie dauernd gleichmäßig beibehalten werden und nicht sprunghaft einmal Gas von höherem Heizwert abgegeben werden und ein anderes Mal von niedrigem. Unter diesen Umständen ist der Abnehmer zufrieden, namentlich dann, wenn man ihm höheren Druck gibt.

Unsere Fabrikanten der Gasverbrauchsapparate haben schon so Außerordentliches in Anpassungsfähigkeit der von ihnen gelieferten Apparate geleistet, daß sie es auch auf sich nehmen werden, die Apparate einem Gase von noch weiter herabgesetztem Heizwert anzupassen. Es ist ihr allergrößtes Interesse, die Verteilung eines Gases zu ermöglichen, das die Wärmeeinheit auf billigste Weise zu erzeugen gestattet. Es ist unrichtig zu sagen, es müsse das Gas verteilt werden, welches in den vorhandenen Brennern den besten Effekt gibt. Es müssen vielmehr die Brenner so ausgebildet werden, daß sie den besten Effekt für das Gas liefern, das am billigsten erzeugt und abgegeben werden kann.

Gerade die Wärmekonzentration in der Flamme kann durch einen hohen Wassergaszusatz viel vollkommener erzielt werden, als durch ein Gas von hohem Heizwert. Denn ein solches enthält schwere Kohlenwasserstoffe, die langsam, das heißt mit langer und daher weniger heißer Flamme verbrennen. Das Wassergas mit seiner hohen Entzündungsgeschwindigkeit gibt wegen seiner raschen Verbrennung eine kurze Flamme mit sehr hoher Temperatur. Gerade deshalb wird es ja in allergrößtem Maße aber zum Schweißen verwendet.

Kohlensäure und Stickstoff sollen allerdings im Gase so wenig wie möglich vorhanden sein, denn diese verringern nicht nur den Heizwert, sondern auch die Flammentemperatur, so daß der Nutzeffekt, mit dem die Wärme von der Flamme auf andere Gegenstände übertragen werden kann, geringer wird.

Auch die Aufspeicherungskosten des Gases müssen nicht notwendigerweise bei Gasen von geringerem Heizwert größer werden. Generatoren, welche zur Erzeugung solcher Gase dienen, sind stets betriebsbereit, und eine größere Reserve in Generatoren ist billiger, als eine große Reserve im Behälterraum. Dabei brauchen Kondensation und Reinigung keine großen Reserven, da diese immer betriebsbereit sind.

Der Vorwurf, den man der restlosen Vergasung macht, daß sie nämlich noch keine langjährigen Erfahrungen hinter sich hat, ist nicht das Schlimmste. Wenn in so kurzer Zeit nach Einführung der restlosen Vergasung auf den Gaswerken bereits 10 Städte darauf übergegangen sind, so ist dies nur ein gutes Zeugnis. Übrigens dürften die vier Jahre, welche die Stadt Graz in dieser Beziehung hinter sich hat, auch sehr konservativen Fachmännern genügen. [A. 160.]

Zur Bestimmung von Glucose durch Oxydation mit Jod.

Von Dr. FRIEDRICH AUERBACH und Dr. EMMA BODLÄNDER.

Aus dem Chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamts.

(Eingeg. 30.6. 23.)

Die quantitative Bestimmung verschiedener Zuckerarten nebeneinander ist von jeher eine schwierige Aufgabe der analytischen Chemie gewesen. Und doch ist, namentlich für die Untersuchung von Lebensmitteln, wie Honig, Marmelade, Fruchtsirup, Schokolade u. a., die Kenntnis der Menge der darin enthaltenen einzelnen Zuckerarten oft von Bedeutung für die Beurteilung des Ursprungs, der Herstellungsart, Reinheit und Unverfälschtheit der untersuchten Probe. Die Ursache dieser Schwierigkeit liegt darin, daß es an analytisch brauchbaren, charakteristischen Reaktionen für die einzelnen Zucker fehlt. Vorschläge, die Verbindungen der Zucker mit Phenylhydrazin

oder dergleichen für diesen Zweck heranzuziehen, sind von anderer Seite namentlich mit Rücksicht auf die Gesundheitsschädlichkeit jener Reagenzien abgelehnt worden. So beruhen fast alle empfohlenen Untersuchungsverfahren auf der Abstufung zweier Eigenschaften der Zuckerarten: ihres optischen Drehungsvermögens und ihres Reduktionsvermögens gegenüber verschiedenen Oxydationsmitteln (Kupfersalze, Quecksilbersalze, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Jod, Brom usw.), zum Teil in Verknüpfung mit der Aufspaltbarkeit der zusammengesetzten Zucker durch Mineralsäuren oder Hefe. Der Gehalt einer Mischung mehrerer Zuckerarten an den einzelnen Bestandteilen ergibt sich danach immer nur aus Differenzen, und zwar aus Differenzen von Zahlen, die an sich nicht die sonst in der analytischen Chemie gewohnte Genauigkeit besitzen. Denn weder die optische Drehung noch die Reduktion folgen genau stöchiometrischen Gesetzen; aus den dabei abgelesenen, abgemessenen oder abgewogenen Werten müssen die entsprechenden Substanzmengen durch empirische Tabellen ermittelt werden, die jeweils nur für eine in allen Einzelheiten innenzuhaltende Ausführungsform der Analyse gelten.

Eine wenigstens für eine oder wenige Zuckerarten genau stöchiometrisch verlaufende Reaktion würde daher einen wesentlichen Fortschritt bedeuten.

Als solche ist von verschiedenen Seiten die Oxydation der Glucose — allerdings auch der übrigen Aldosen — mit alkalischer Jodlösung vorgeschlagen worden.

Als erster hat G. Romijn¹⁾ versucht, durch eine frisch bereitete Mischung von Jod-Jodkaliumlösung mit alkalischen Lösungen und das sich darin bildende Hypojodit lediglich die Glucose zu Gluconsäure zu oxydieren und durch Rücktitration des unverbrauchten Jods eine quantitative Bestimmung der Glucose zu erreichen. Weil in zu stark alkalischer Lösung neben der Glucose auch Fructose und Saccharose angegriffen werden, wandte er als schwach alkalische Flüssigkeit Boraxlösung an, erhielt aber trotz 18stündiger Einwirkungsdauer keine genauen Resultate.

In neuerer Zeit haben eine Reihe von Autoren, auf deren Abhandlungen wir zum Teil noch zurückkommen, diese Methode aufgenommen, unter andern R. Willstätter und G. Schudel²⁾. Diese verwenden 0,1 normale Jod-Jodkaliumlösung und 0,1 normale Natronlauge und setzen zur Zuckerlösung das eineinhalb- bis vierfache der erforderlichen Menge Natronlauge und das eineinhalb- bis vierfache der erforderlichen Menge Jod, lassen 12—20 Minuten stehen und titrieren nach Ansäuern das freie Jod mit Thiosulfat bei Gegenwart von Stärke zurück. Die Brauchbarkeit ihres Verfahrens wurde nach kleinen Abänderungen von Baker und Hulton³⁾, von A. Behre⁴⁾, zum Teil auch von Cajori⁵⁾ und — nach Abschluß unserer eigenen Untersuchungen — von J. M. Kolthoff⁶⁾ bestätigt, während K. Zablinsky⁷⁾, H. M. Judd⁸⁾ und G. Bruhns⁹⁾ ungünstige Ergebnisse damit hatten.

Bei der Wichtigkeit einer genauen Glucosebestimmungsmethode schien es daher geboten, eine nochmalige Nachprüfung vorzunehmen. Wir richteten uns zunächst genau nach der Vorschrift von Willstätter und Schudel und prüften nach deren Angaben, bei alleiniger Variation der Einwirkungsdauer der alkalischen Jodlösung und der Zuckermenge, die Oxydierbarkeit von Glucose, Fructose und Saccharose. Von den zahlreichen Versuchsreihen seien nur einige typische hier wiedergegeben.

Glucose, die von Kahlbaum bezogen und aus 90%igem Alkohol ein- bis zweimal umkristallisiert worden war — bei gravimetrischer Analyse nach Allihn ergaben die einzelnen Präparate 99,8 und 99,4% Reingehalt — zeigte einen mit der Länge der Einwirkungsdauer nicht unbeträchtlich anwachsenden Jodverbrauch. Z. B. wurden bei Anwendung von 99,5 mg reiner Glucose für jeden Versuch bei einer Einwirkungsdauer

nach 5 Minuten	99,0 mg
" 10 "	99,9 "
" 20 "	100,3 "
" 40 "	101,2 " Glucose wiedergefunden.

Ähnlich war der Befund bei Anwendung von 200 mg und von 40 mg Glucose, während bei kleineren Zuckermengen der Anstieg mit

der Oxydationsdauer geringer oder kaum merklich war. Dementsprechend ließ sich durch Vermehrung des Jodüberschusses und durch Verdünnung, d. h. Vergrößerung des Oxydationsvolumens, auch bei größeren Zuckermengen eine kleine Verbesserung erzielen.

Jedenfalls zeigen die Versuche, daß unter diesen Bedingungen die Oxydation nicht bei der Gluconsäure stehenbleibt, sondern langsam weitergeht.

Fructose, von Kahlbaum bezogen und aus absolutem Alkohol in lockeren, fast reinweißen Kristallen erhalten, verbrauchte stets etwas Jod. So wurde z. B. in einer Versuchsreihe bei Anwendung von je 100 mg Fructose nach verschiedener Einwirkungsdauer so viel Jod verbraucht, als den angegebenen Mengen Glucose entsprochen hätte:

nach 5 Minuten	0 mg
" 15 "	3,8 "
" 20 "	4,7 "
" 1 Stunde	7,6 "
" 3 "	8,4 "

Diese Mengen würden also bei der Analyse fructosehaltiger Zuckergemische als Glucose vorgetäuscht.

Saccharose, die nahezu 100%ig uns vom Institut für Zuckerindustrie freundlichst überlassen worden war, zeigte bei Anwendung von je 200 mg einen Jodverbrauch, der den angegebenen Mengen Glucose entsprechen würde:

nach 10 Minuten	1,5 mg
" 1 Stunde	3,5 "
" 3 "	5,5 "

Auch durch Saccharose kann also bei der Analyse zuckerhaltiger Mischungen nach Willstätter und Schudel Glucose vorgetäuscht werden.

Auch nach Clerget invertierter Rohrzucker ergab bei Innehaltung der Vorschrift von Willstätter und Schudel einen zu hohen Glucosebefund, eine Folge des Jodverbrauchs durch die Fructose.

Diese Ergebnisse bestätigen also die Befunde von Zablinsky, Judd und Bruhns, die ebenfalls die Vortäuschung von Glucose durch Fructose und Saccharose festgestellt haben, und ließen den Versuch geboten erscheinen, die Bedingungen der Oxydation so auszugestalten, daß die Glucose vollständig — und zwar nur bis zur Gluconsäure — oxydiert, Fructose und Saccharose aber möglichst gar nicht angegriffen werden. Dies sollte sich durch eine Verringerung der Alkalität der Oxydationslösung, also Verminderung ihrer OH⁻, d. h. Vermehrung ihrer H⁺-Konzentration erreichen lassen. Allerdings genügt hierzu nicht eine bloße Verdünnung der Lösung mit Wasser, vielmehr müssen solche Salze zugesetzt werden, die die Alkalität automatisch auf der gewünschten Stufe halten. Aus dieser Überlegung heraus hatte schon Romijn¹⁰⁾ Boraxlösung als Medium für die Oxydation gewählt, die aber unter diesen Umständen zu langsam und unvollständig verlief. Andererseits arbeitete Bougault¹¹⁾ mit Soda-lösung, und als diese noch zu alkalisch befunden wurde, mit einer gemischten Lösung, die 15% Na₂CO₃ und 5% NaHCO₃ enthielt; die dabei noch auftretenden Ungenauigkeiten schiebt er auf Nebenreaktionen und sucht sie durch rechnerische Korrekturen zu beseitigen. H. Colin und O. Liévin¹²⁾ ersetzten die Carbonat-Bicarbonatmischung durch eine solche von Dinatriumphosphat und Natronlauge.

Wir versuchten auf dem von Bougault, Colin und Lié eingeschlagenen Wege noch etwas systematischer vorzugehen. Wen Boraxlösung mit einer [H⁺]-Konzentration von etwa 10^{-9,2} mol./Lit. oder in der jetzt verbreiteten Ausdrucksweise — mit einem „Wassersäure exponenten“ p_H=9,2 noch etwas zu schwach alkalisch war, so man Puffermischungen wählen, deren p_H in der Nähe von 10 liegt. Dies trifft nach den Feststellungen von Fr. Auerbach und H. Pick¹³⁾ für Alkalicarbonat-Hydrocarbonatlösungen zu, und zwar beträgt bei Mischung je 0,2 molarer Lösungen der beiden Salze für

70 ccm NaHCO ₃ + 30 ccm Na ₂ CO ₃	p _H 9,6—9,7
50 " " + 50 " "	p _H 10,1—10,2
30 " " + 70 " "	p _H 10,4—10,5

Derartige Mischungen wurden daher als Ersatz der Natronlauge bei der Jod-Alkalilösung geprüft.

Zu jeder Analyse wurden 100 ccm der Puffermischung dem vorher bereiteten Gemisch von Zuckerlösung und Jod-Jodkaliumlösung zugesetzt; es wurde so viel Jod in etwa 0,1 normaler Lösung angewandt, als dem 1 $\frac{1}{3}$ —2 fachen der zur Oxydation notwendigen Menge ent-

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 36, 349 [1897].

²⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 51, 780 [1918].

³⁾ Biochemical Journ. 14, 754 [1920].

⁴⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahrsg.- u. Genußm. 41, 226 u. 42, 242 [1921].

⁵⁾ Journ. of Biolog. Chem. 54, 617 [1922].

⁶⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahrsg.- u. Genußm. 45, 131 [1923].

⁷⁾ Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zuckerind. 1919, Techn. Teil, S. 159.

⁸⁾ Biochemical Journ. 14, 255 [1920].

⁹⁾ Chem. Ztg. 1923, S. 333 u. S. 358.

¹⁰⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 36, 349 [1897].

¹¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 16, 97 [1917].

¹²⁾ Bull. Soc. Chim. [4] 23, 403 [1918].

¹³⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Ges.-Amt 38, 243 [1912].

sprach. Nach einer für die Parallelversuche verschieden gewählten Einwirkungsdauer wurde mit 10–12 ccm einer etwa 25%igen H_2SO_4 schwach angesäuert, und mit 0,1 normaler Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indikator das freie Jod zurücktitriert. Die Thiosulfatlösung wurde täglich gegen die Jodlösung eingestellt, und zwar nicht unmittelbar, sondern in blinden Versuchen unter Anwendung der gleichen Mengen Natronlauge und Schwefelsäure wie bei den Hauptversuchen.

Versuchsreihe 1

70 ccm 0,2 mol. Na_2CO_3 + 30 ccm 0,2 mol. NaHCO_3 pH 10,4–10,5

a) Glucose.

Glucose angewandt mg	Einwirkungs- dauer	Glucose gefunden mg	Differenz mg
99,4	$\frac{1}{4}$ Std.	98,1	– 1,3
99,8	$\frac{1}{4}$ "	98,2	– 1,6
99,8	$\frac{1}{2}$ "	98,3	– 1,5
99,4	1 "	99,5	+ 0,1
99,8	1 "	99,9	+ 0,1
99,6	1 "	99,8	+ 0,2
99,6	2 "	99,8	+ 0,2
99,6	3 "	100,3	+ 0,7
99,8	3 "	100,4	+ 0,6
99,4	3 "	100,2	+ 0,8

b) Fructose.

Angewandt 100,9 mg Fructose, nach $\frac{1}{2}$ Std. 0,6 mg Glucose vorgetauscht
 " 100,9 " " " 2 " 1,3 " " "

c) Saccharose.

Angewandt 200,0 mg Saccharose, nach 1 Std. 0,7 mg Glucose vorgetauscht
 " 200,0 " " " 1 " 0,7 " " "

d) Glucose + Fructose.

Angewandt je 99,6 mg Glucose + 100,0 mg Fructose.

Einwirkungs- dauer	Glucose gefunden mg	Differenz mg
1 Std.	100,8	+ 1,2
2 "	101,3	+ 1,7
3 "	101,8	+ 2,2
4 "	103,0	+ 3,4

e) Glucose + Saccharose.

Angewandt je 99,6 mg Glucose + 200,0 mg Saccharose.

wirkungsdauer	Glucose gefunden mg	Differenz mg
1 Std.	100,2	+ 0,6
2 "	100,7	+ 1,1
3 "	101,0	+ 1,4
4 "	101,6	+ 2,0

Aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe muß der Schluß gezogen werden, daß in der gewählten Mischung die Alkalität zu stark war, da Fructose und Saccharose für sich und in Gemischen mit Glucose in nicht unerheblicher Menge angegriffen wurden.

Versuchsreihe 2.

30 ccm 0,2 mol. Na_2CO_3 + 70 ccm 0,2 mol. NaHCO_3 pH 9,6–9,7

Angewandt je 99,6 mg Glucose.

Einwirkungs- dauer	Glucose gefunden mg	Differenz mg
1 Std.	98,8	– 0,8
2 "	99,2	– 0,4
3 "	100,1	+ 0,5

Die Ergebnisse sind besser als in Versuchsreihe 1, doch erschien ein etwas rascherer Verlauf wünschenswert.

Versuchsreihe 3.

50 ccm 0,2 mol. Na_2CO_3 + 50 ccm 0,2 mol. NaHCO_3 pH 10,1–10,2

a) Glucose.

Glucose angewandt mg	Einwirkungs- dauer	Glucose gefunden mg	Differenz mg
99,6	1 Std.	99,6	0
99,5	1 "	99,8	+ 0,3
99,4	1 "	98,5	– 0,9
99,4	1 "	98,4	– 1,0
99,4	1 "	99,1	– 0,3
99,4	1 "	99,0	– 0,4
99,4	2 "	98,7	– 0,7
99,4	2 "	99,1	– 0,3
99,4	2 "	99,9	+ 0,5
99,4	2 "	99,2	– 0,2
99,6	3 "	99,5	– 0,1
99,5	3 "	99,9	+ 0,4
99,4	3 "	99,0	– 0,4
99,4	3 "	99,2	– 0,2
99,4	3 "	99,9	+ 0,5
99,4	3 "	99,8	+ 0,4
99,5	4 "	100,1	+ 0,6
99,4	4 "	99,3	– 0,1
99,4	4 "	99,2	– 0,2

b) Fructose.

Angewandt je 100,0 mg Fructose.

Einwirkungs- dauer	Glucose vorgetauscht mg	Einwirkungs- dauer	Glucose vorgetauscht mg
1 Std.	0	3 Std.	1,5
1 "	0	3 "	1,2
1 "	0,4	3 "	1,8
2 "	1,3	4 "	2,1
2 "	0,7	4 "	1,7
2 "	1,1		

c) Saccharose.

Angewandt je 100,0 mg Saccharose; vorgetauscht Glucose.

nach 1 Std.	0 mg
" 2 "	0 "
" 3 "	0,3 "
" 4 "	0,5 "

d) Glucose + Fructose.

Angewandt je 99,4 mg Glucose + 100,0 mg Fructose.

Einwirkungs- dauer	Glucose gefunden mg	Differenz mg
1 Std.	100,4	+ 1,0
1 "	100,0	+ 0,6
1 "	99,5	+ 0,1
2 "	100,3	+ 0,9
2 "	100,6	+ 1,2
2 "	99,5	+ 0,1
3 "	101,0	+ 1,6
3 "	101,5	+ 2,1
3 "	100,9	+ 1,5
4 "	101,2	+ 1,8
4 "	102,1	+ 2,7

e) Glucose + Saccharose.

Angewandt je 99,4 mg Glucose + 100,0 mg Saccharose.

Einwirkungs- dauer	Glucose gefunden mg	Differenz mg
1 Std.	99,9	+ 0,5
1 "	99,2	– 0,2
1 "	99,1	– 0,3
2 "	99,9	+ 0,5
2 "	99,7	+ 0,2
2 "	100,3	+ 0,9
3 "	100,4	+ 1,0
3 "	100,0	+ 0,6
4 "	100,8	+ 1,4

Angewandt je 100,0 mg Saccharose + 9,9 mg Glucose.		
Einwirkungs- dauer	Glucose gefunden mg	Differenz mg
1 Std.	9,8	- 0,1
2 „	10,1	+ 0,2
3 „	10,4	+ 0,5

Das Ziel, die Oxydationsbedingungen so zu gestalten, daß Glucose quantitativ und nicht darüber hinaus oxydiert wird, ist also erreicht, nicht vollkommen aber die zweite Forderung, daß die anderen Zuckerarten überhaupt nicht oxydiert werden. Immerhin lassen sich doch die Bedingungen übersehen, unter denen die Fehler möglichst gering werden. Für Glucose allein würde man in einem Medium von dieser Alkalität eine Einwirkungsdauer von 2—3 Stunden zu wählen haben. Da aber in dieser Zeit Fructose und Saccharose doch schon merklich angegriffen werden, ist es zweckmäßiger, die Zeit der Jodeinwirkung auf 1—2 Stunden zu beschränken. Der durch die Anwesenheit von Fructose — in einer Menge von etwa 100 mg — verursachte Fehler ist dann nur in der Größenordnung von 1 mg, und der durch die gleiche Menge Saccharose verursachte ist ganz zu vernachlässigen. Dies wird besonders durch den letzten Versuch bewiesen, bei dem kleine Mengen Glucose neben viel Saccharose — ein praktisch häufig vorkommender Fall — mit befriedigender Genauigkeit wiedergefunden wurden.

Wir haben daher alle weiteren Versuche in einer Mischung gleicher Raumteile 0,2 molarer Natriumcarbonat- und 0,2 molarer Natriumhydrocarbonatlösung bei zweistündiger Einwirkungsdauer angestellt. Der Jodüberschuß wurde stets so groß gewählt, daß mindestens die Hälfte der vorgelegten Menge zurückeritriert wurde.

Zunächst war noch zu prüfen, wie sich die neben Saccharose wichtigsten anderen zusammengesetzten Zucker — Lactose und Maltose — unter diesen Bedingungen gegen alkalische Jodlösung verhalten.

Käuflicher Milchzucker (von Riedel) wurde in kochendem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen durch Zusatz von etwas Alkohol zur langsamen Kristallisation gebracht, abfiltriert, mit 80 prozentigem Alkohol gewaschen und bei 50° 1 Stunde getrocknet. Die gravimetrische Bestimmung mit Fehlingscher Lösung nach Soxhlet ergab einen Gehalt von 94,5% wasserfreier oder 99,5% kristallwasserhaltiger Lactose ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$). Bei der jodalkalischen Titration verbrauchten je 100,0 mg des Präparates in 2 Parallelversuchen 5,51 und 5,49 ccm 0,1 normaler Jodlösung. Dies beweist, daß eine Molekel Lactose, obwohl sie aus 2 Aldosemolekeln, Galactose und Glucose kondensiert ist, nur ebensoviel Jod in Anspruch nimmt, wie eine Molekel Glucose, daß also nur die eine Aldehydgruppe der Lactose oxydiert wird; denn unter dieser Voraussetzung berechnet sich aus dem Mittel der beiden Titrations 99,1% $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$. Mit dieser Maßgabe wird also Milchzucker bei der Glucosebestimmung quantitativ mitbestimmt.

Von Maltose wurde eine Reihe verschiedener Präparate zunächst gravimetrisch mit Fehlingscher Lösung nach Wein auf ihren Reingehalt geprüft. Dabei ergaben sich recht schwankende Werte, sämtlich in der Nähe von 92% $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$. Da dieser Befund auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus 80 prozentigem Alkohol nicht zunahm, weist dies auf eine Fehlerhaftigkeit der allgemein benützten Weinschen Reduktionsvorschrift oder seiner Tabelle hin. Auch Brown, Morris und Millar¹⁴⁾ haben bei Benutzung der Weinschen Arbeits- und Rechnungsweise für die Bestimmung von Maltose Fehler von 5–6% gefunden, ebenso Ling und Baker¹⁵⁾ 4,5% zu wenig*).

Wir mußten daher auf die genaue Kenntnis des Reingehalts unserer Maltosepräparate verzichten. Bei der jodalkalischen Titration verbrauchten in 2 Parallelversuchen je 100,0 mg 5,36 und 5,34 ccm 0,1 normale Jodlösung, was unter der Annahme der Oxydation nur einer Aldehydgruppe 96,4 mg $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ entspricht.

Es folgt daraus, daß auch Maltose mindestens annähernd quantitativ in der gleichen Weise wie Milchzucker mit der Glucose mitbestimmt wird. Somit empfiehlt sich die von uns angewandte Arbeitsweise zur Bestimmung der Glucose mit der Einschränkung, daß dabei Lactose und Maltose (wie auch etwaige andere Aldosen) mitbestimmt werden.

Bei der praktischen Ausführung wird folgendermaßen verfahren. Der Zuckerlösung, die zweckmäßig nicht mehr als etwa 100 mg Glucose in etwa 25 ccm enthalten soll, wird 0,1 normale Jod-Jodkaliumlösung in solcher Menge zugegeben, daß mindestens ein Drittel oder die Hälfte davon unverbraucht bleibt. Sodann werden

100 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile 0,2 molarer Na_2CO_3 - und 0,2 molarer $NaHCO_3$ -Lösung zugefügt und die Mischung im Dunkeln 1½ bis höchstens 2 Stunden stehengelassen. Danach wird mit 12 ccm 25% iger Schwefelsäure angesäuert und das freie Jod mit 0,1 normaler Thiosulfatlösung unter ständigem Umschütteln bei Stärkezusatz zurücktitriert. Der Verbrauch an Thiosulfat wird von demjenigen abgezogen, der am gleichen Tage in blinden Versuchen für die gleiche Menge Jodlösung unter Anwendung derselben Mengen Carbonatgemisch und Schwefelsäure verbraucht wurde. Von der Differenz entspricht 1 ccm 0,1 normaler Lösung 9,005 mg Glucose (oder 18,01 mg kristallwasserhaltiger Lactose oder Maltose).

Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch die folgenden Versuchsreihen erprobt.

1. Stärkezucker (von Schering). 1,500 g wurden zu 250 ccm gelöst und für jede Analyse 25 ccm angewandt.

Bei der gravimetrischen Bestimmung der direkt reduzierenden Zucker mit Fehlingscher Lösung nach Allihn

gaben 150,0 mg 200,5 mg Cu = 102,9 mg Glucose = 68,6%
 „ 150,0 „ 201,3 „ „ = 103,4 „ „ = 68,9%

Bei der jodalkalischen Titration wurden verbraucht, auf genau 0,1 normale Lösung berechnet:

für 150,0 mg 11,23 ccm = 101,1 mg Glucose = 67,4%
 „ 150,0 „ 11,24 „ = 101,1 „ „ = 67,4%

2. Stärkesirup (vom Institut für Zuckerindustrie freundlichst überlassen). 2,1536 g wurden zu 250 ccm gelöst und für jede gravimetrische Bestimmung je 25 ccm, für die beiden ersten jodalkalischen Bestimmungen je 50 ccm angewandt, während für die dritte und vierte jodalkalische Bestimmung je 25 ccm einer Lösung angewandt wurden, die in 100 ccm 1,1908 g enthielt.

Bei der gravimetrischen Bestimmung der direkt reduzierenden Zucker mit Fehlingscher Lösung nach Allihn

gaben 215,4 mg 138,7 mg Cu = 70,7 mg Glucose = 32,8%
 „ 215,4 „ 139,2 „ Cu = 70,9 „ „ = 32,9%

Bei der jodalkalischen Titration wurden verbraucht, auf genau 0,1 normale Lösung berechnet:

für 430,7 mg 15,15 ccm = 136,4 mg Glucose = 31,5%
 „ 430,7 „ 15,15 „ = 136,4 „ „ = 31,5%
 „ 297,7 „ 10,50 „ = 94,6 „ „ = 31,8%
 „ 297,7 „ 10,50 „ = 94,6 „ „ = 31,8%

Der kleine Mehrbefund nach dem gravimetrischen Verfahren ist hier wie auch beim Stärkezucker darauf zurückzuführen, daß während der Kochdauer mit Fehlingscher Lösung auch die reichlich vorhandenen Dextrose ein wenig reduzierend wirken.

3. Kunsthonig. In einer Reihe aus dem Handel bezogener Kunsthonige, deren Trockenmasse in diesem Laboratorium (nach einem neuen direkten, demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Verfahren von Auerbach und Borries) bestimmt worden war, wurden die direkt reduzierenden Zucker gravimetrisch mit Fehlingscher Lösung als Invertzucker nach Meißl und die Glucose durch jodalkalische Titration — nach unserer Arbeitsweise — bestimmt. Die Kunsthonigproben wurden, sofern sie nicht flüssig und klar waren, in zugestöpselten Glasflaschen im Wassertrockenschrank bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur geschmolzen und gut durchgeschüttelt. Nach dem Abkühlen wurden je etwa 2 g genau abgewogen, zu 250 ccm gelöst und je 25 ccm zu den einzelnen Analysen verwandt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Nimmt man an, daß der reduzierende Zucker nur aus Glucose und Fructose besteht, so muß sich durch Abzug des titrimetrisch gefundenen Glucosegehalts der Fructosegehalt ergeben.

Tabelle 1.

Probe- Nr.	Trocken- masse direkt %	Reduz.Zucker gravimetr. %	Glucose jodometr. %	Fructose aus d. Differenz berechnet %	Glucose:Fruc- tose
1	80,9	73,7	39,4	34,3	1:0,87
2	79,0	73,5	38,9	34,6	1:0,89
3	79,3	69,1	36,1	33,0	1:0,91
4	78,4	71,8	37,8	34,0	1:0,90
5	80,7	71,7	38,9	32,8	1:0,84

Die für Fructose in der Tabelle berechneten Werte sind, wie man sieht, sämtlich viel niedriger als die für Glucose, im Verhältnis von 84–91 Teilen Fructose auf 100 Teile Glucose.

Als Erklärung dafür bietet sich die bei der technischen Inversion von Rohrzucker eintretende Kondensation der — zunächst in der gleichen Menge wie Glucose entstehenden — Fructose zu polymeren Verbindungen, wie sie ja jetzt auf Grund der Beobachtungen von

¹⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 94 [1897].

¹⁵⁾ ebenda S. 508.

*) Herr Geheimrat Herzfeld, der Leiter des Instituts für Zuckerindustrie, den wir auf diese Unstimmigkeit aufmerksam machten, hat ihre Nachprüfung in Aussicht gestellt.

G. Bruhns¹⁶⁾ allgemein angenommen wird. Dazu stimmt auch der große Unterschied zwischen der gesamten Trockenmasse der Kunsthonige und ihrem Gehalt an reduzierenden Zuckern.

Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß von den angeführten Werten nur die direkt bestimmte Trockenmasse und der jodometrisch gefundene Glucosegehalt sicher und eindeutig sind, während der Befund an „reduzierenden Zuckern“ in Wirklichkeit mit der Summe von Glucose und Fructose nicht genau übereinstimmt, weil nach Bruhns auch die entstandenen dextrinartigen Verbindungen auf Kupferlösung, wenn auch sehr unvollständig, reduzierend wirken. Daher wird der wahre Fructosegehalt noch geringer sein, als er sich scheinbar ergab, der Fehlbetrag an Fructose gegenüber Glucose also entsprechend größer. Die Menge der aus Fructose entstandenen Kondensationsprodukte (nach Bruhns wahrscheinlich im wesentlichen Lävulosin $C_6H_{10}O_5$) berechnet sich aus diesem Fehlbetrag durch Multiplikation mit 0,9. Nimmt man an, daß bei der Kunsthonigherstellung auch ein Teil der Glucose sich zu Dextrinen polymerisiert, so würde der Fehlbetrag an Fructose noch größer. In Unkenntnis dieser Verhältnisse muß man sich zunächst mit dem scheinbaren Fehlbetrag begnügen; die daraus berechnete Menge an Fructosekondensationsprodukten bleibt durchweg hinter dem Unterschiede „Trockenmasse — reduzierender Zucker“ noch etwas zurück, so daß neben den Fructosekondensationsprodukten entweder noch gewisse Mengen solcher aus Glucose oder etwas nicht invertierter Rohrzucker oder beides angenommen werden muß.

Um dies zu prüfen, wurde wenigstens in zwei Kunsthonigproben der Saccharosegehalt zu bestimmen versucht. Daß die Rohrzuckerbestimmung bei Kunsthonig durch Ermittlung des Kupferreduktionsvermögens vor und nach der Inversion zu hoch ausfällt — weil bei der analytischen Inversion nach Clerget außer der Saccharose auch die Kondensationsprodukte zum Teil wieder in reduzierenden Zucker umgewandelt werden — haben sowohl Bruhns als Behre festgestellt. Bei der jodalkalischen Titration aber, vorausgesetzt, daß diese in der hier ausgearbeiteten Form vorgenommen wird, ist die Differenz des Jodverbrauchs vor und nach der analytischen Inversion lediglich auf die bei der Inversion neu entstehende Glucose zu verrechnen, die dabei entweder aus Rohrzucker oder aus Dextrinen gebildet wird, während die Kondensationsprodukte der Fructose auch nach ihrer Aufspaltung kein Jod verbrauchen.

Kunsthonig Nr. 1.

Glucose nach d. Inv. 40,90%, oben war gefunden für:

„ vor „ „ 39,36%

Differenz = 1,54%, entspr. Rohrz. 2,9% od. Dextrine > 1,4%.

Ferner war gefunden:

Glucose vor d. Inv. 39,4%

Fructose „ „ 34,3%

scheinbar. Fehlbetrag an Fructose = 5,1%

entspr. Kondens.-Prod. 4,6% 4,6%

zusammen = 7,5% > 6,0%

Dagegen war gefunden Trockenmasse = 80,9% } Differenz = 7,2%
reduzierende Zucker = 73,7%

Kunsthonig Nr. 2.

Glucose nach d. Inv. 39,71%, oben war gefunden für

„ vor „ „ 38,92%

Differenz = 0,79% entspr. Rohrz. 1,5% od. Dextrine > 0,7%.

Ferner war gefunden:

Glucose vor d. Inv. = 38,9%

Fructose „ „ = 34,6%

scheinbar. Fehlbetrag an Fructose = 4,3%

entspr. Kondens.-Prod. 3,9% 3,9%

zusammen = 5,4% > 4,6%

Dagegen war gefunden Trockenmasse = 79,0% } Differenz = 5,5%
reduzierende Zucker = 73,5%

In diesen Beispielen ist zunächst angenommen, daß bei der analytischen Inversion nur Saccharose gespalten und daher der nach der Inversion jodometrisch gefundene Glucosemehrgesamtgehalt nur auf diese zu verrechnen sei. Da aber hierbei auch Dextrine aufgespalten werden können, so ist in der letzten Spalte unter Voraussetzung der Abwesenheit von Saccharose der Mehrbefund an Glucose als von — unvollständiger — Spaltung von Glucosekondensationsprodukten herrührend verrechnet worden. Beide Annahmen stimmen annähernd zu dem Gesamtgehalt an Trockenmasse.

Berücksichtigt man bei diesen Rechnungen, daß die Menge der reduzierenden Zucker wegen des Kupferreduktionsvermögens der Kondensationsprodukte vielleicht um wenige Prozent zu hoch angegeben ist, so würde sich der errechnete Gehalt an Fructosekondensationsprodukten nahezu (0,9fach) um denselben Betrag erhöhen, wie der Unterschied zwischen Trockenmasse und reduzierenden Zuckern, so daß an den Endergebnissen der obigen Rechnung sich nicht viel ändern würde. Sie sprechen dafür, daß die Hauptmenge der neben Glucose und Fructose im Kunsthonig vorhandenen Kohlehydrate aus Kondensationsprodukten der Fructose besteht neben wahrscheinlich geringen Mengen von solchen der Glucose, während für die Gegenwart von nicht invertierter Saccharose in wesentlichen Mengen ein sicherer Beweis nicht erbracht ist.

Bei einer dritten Kunsthonigprobe — Nr. 3 der Übersicht — mit einem besonders großen Unterschied zwischen Trockenmasse und reduzierendem Zucker wurde ebenfalls die Glucose auch nach der Inversion bestimmt und eine entsprechende Rechnung angestellt.

Kunsthonig Nr. 3.

Glucose nach d. Inv. 37,55%, oben war gefunden für

„ vor „ „ 36,13%

Differenz = 1,42% entspr. Rohrz. 2,7% od. Dextrine > 1,3%.

Ferner war gefunden

Glucose v. d. Inv. = 36,13%

Fructose „ „ = 32,96%

scheinbar. Fehlbetrag an Fructose = 3,17%

entspr. Kondens.-Prod. 2,9% 2,9%.

zusammen = 5,6% > 4,2%.

Dagegen war gefunden Trockenmasse = 79,3% } Differenz = 10,2%
reduzierende Zucker = 69,1%

Hier wird also der gesamte Unterschied zwischen Trockenmasse und reduzierendem Zucker durch den aus dem Fehlbetrag an Fructose errechneten Gehalt an Fructosekondensationsprodukten und die Menge der bei der analytischen Inversion aufgespaltenen Stoffe nur etwa zur Hälfte gedeckt; die andere Hälfte muß zu etwa gleichen Teilen aus Glucosekondensationsprodukten und Fructosekondensationsprodukten bestehen.

Schließlich kann man noch folgende Überlegung anstellen. Glucose entsteht bei der Inversion zunächst in gleicher Menge wie Fructose. Die gesamte Trockenmasse sollte daher das Doppelte der gefundenen Glucose um denjenigen Betrag übersteigen, der in Form von kondensierter Glucose (Dextrine und Saccharose) vorhanden ist, unter Abzug des bei der Bildung der Kondensationsprodukte, auch derjenigen aus Fructose, entstandenen Wassers. Das Doppelte der nach der analytischen Inversion gefundenen Glucose darf die Trockenmasse höchstens um dieses Kondensationswasser übersteigen, selbst wenn — was unwahrscheinlich ist — etwaige Dextrine bei der analytischen Inversion vollständig aufgespalten werden. Wie man sich leicht an den obigen Zahlen für die Kunsthonige 1 und 2 überzeugen kann, sind diese Schlußfolgerungen besonders dann sehr annähernd erfüllt, wenn man von der Abwesenheit wesentlicher Mengen Saccharose ausgeht.

Dies zeigt die Überlegenheit unserer Ausführungsform der Glucosebestimmung gegenüber der von Behre, der bei der Verdoppelung des Glucosebefundes viel zu hohe Werte im Vergleich zur Trockenmasse erhielt¹⁷⁾.

Mag in diesen Überlegungen noch manche Unsicherheit stecken, so darf keinesfalls an der empirisch festgestellten Tatsache vorbeigegangen werden, daß nach unserer Ausführungsform der jodometrischen Glucosebestimmung sich in sämtlichen untersuchten Kunsthonigen ein scheinbares Verhältnis Fructose zu Glucose von nur 84 — 91 : 100 ergibt. Das ist besonders wichtig beim Vergleich mit Naturhonig.

Weiter wurde ein stärke-siruphaltiger Kunsthonig untersucht:

Trockenmasse	= 79,1 %	} Unterschied = 15,9 %
reduzierende Zucker, gravimetrisch	= 63,2 %	
Glucose, jodometrisch	= 42,5 %	
Fructose	= 20,7 %	
scheinbarer Fehlbetrag an Fructose =	21,8 %	} Glucose : Fructose = 1 : 0,49

Glucose nach der Inversion = 42,89 % } Rohrzucker 0,7 % oder
„ vor „ „ = 42,53 % } Dextrine > 0,3 %

Der auffallend niedrige Anteil an Fructose — nur 49% der Glucose statt der sonst beobachteten 84 — 91% — spricht sofort für einen Zusatz von Glucose bei der Herstellung des Kunsthonigs. Tatsächlich enthielt dieser nach den Angaben des Herstellers 15 % festen Stärkezucker und 15 % Stärkesirup. Nimmt man die Glucosegehalte

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 1921, S. 661, 681, 685, 711; daselbst 1923, S. 333, 358. Ztschr. f. angew. Chem. 35, S. 61, 70, 97 [1922]. Vgl. auch A. Behre, Ztschr. f. Unters. d. Nahrsgs.- u. Genußm. 43, 30 [1922].

¹⁷⁾ A. Behre, Ztschr. f. Unters. d. Nahrsgs.- u. Genußm. 43, 40 [1922].

dieser beiden Erzeugnisse entsprechend den obigen Analysen zu etwa 68 % oder 32 % an, so würde dieser Zusatz einen Mehrbefund von 15 % Glucose in der fertigen Mischung erklären, so daß $42,5 - 15 = 27,5\%$ von dem Glucosegehalt des unvermischten Kunsthonigs herrühren würden; dies entspräche einem Verhältnis von Glucose : Fructose = 1 : 0,75. Dieser immer noch etwas niedrige Fructosegehalt läßt vermuten, daß entweder ungewöhnlich viel Kondensationsprodukte der Fructose vorhanden waren, oder dem Kunsthonig in Wirklichkeit noch etwas mehr Stärkepräparate als angegeben oder solche von höherem Glucosegehalt zugesetzt waren.

Jedenfalls gibt die Glucosebestimmung in Kunsthonig in unserer Ausführungsform wertvolle Anhaltspunkte für den qualitativen Nachweis und die quantitative Schätzung eines Zusatzes von Stärkesirup und Stärkezucker.

4. Honig. Es wurde nun noch eine Reihe von Naturhonigen, an deren Unverfälschtheit nicht zu zweifeln war — sämtlich aus der Ernte 1922 —, in der gleichen Weise auf ihren Glucosegehalt untersucht und durch Abzug dieser Zahl von dem in der üblichen Weise bestimmten Gesamtgehalt an reduzierendem Zucker der Fructosegehalt errechnet.

Tabelle 2.

Herkunft	reduz. Zucker gravimetr. %	Glucose jodometr. %	Fructose aus der Differ. %	Glucose : Fructose
Deisenhofen . .	73,3	34,9	38,4	1 : 1,10
Flaumersbach . .	67,6	32,9	34,7	1 : 1,06
Mecklenburg- Brandenburg . .	71,4	34,6	36,8	1 : 1,06
Erfurt	73,7	35,3	38,4	1 : 1,09
Ichenhausen I (hell)	73,8	34,6	39,2	1 : 1,13
Ichenhausen II (dunkel)	62,7	28,9	33,8	1 : 1,17
Lichterfelde . .	72,6	34,8	37,8	1 : 1,09

Es fällt sofort auf, daß bei allen untersuchten Honigproben — im Gegensatz zu Kunsthonig — der Fructosegehalt den Glucosegehalt erheblich übersteigt; er beträgt 106—117 % des Glucosegehalts¹⁹⁾. Ob dieses Verhältnis bereits in dem Nektar der Blüten vorliegt, oder ob es erst durch die Tätigkeit der Bienen — sei es durch eine stärkere Aufzehrung oder eine enzymatische Kondensation der Glucose — hervorgerufen wird, müßte erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Als Beitrag dazu haben wir eine Reihe (ausländischer) Naturhonige untersucht, die im Jahre 1909 geerntet, im Jahre 1912 von J. Fiehe und Ph. Stegmüller¹⁹⁾ analysiert und seitdem in zugestöpselten Glasflaschen in der Sammlung des Reichsgesundheitsamts aufbewahrt worden waren.

Tabelle 3.

Sorte	reduz. Zucker gravimetr. %	Glucose jodometr. %	Fructose aus der Differ. %	Glucose : Fructose
Russ. Linden- blütenhonig . .	63,4	29,0	34,4	1 : 1,19
Span. Rosmarin- honig	71,9	33,1	38,8	1 : 1,17
Österr. Akazien- honig	71,7	30,1	41,6	1 : 1,38
Österr. Esparsette- honig	71,9	28,9	43,0	1 : 1,49
Ungar. Akazien- honig	72,4	28,9	43,5	1 : 1,50

Bei diesen etwa 14 Jahre alten Honigproben tritt also die Glucose zum Teil noch wesentlich mehr hinter der Fructose zurück, als bei den oben angeführten, ein Jahr alten; in zwei Fällen ist um die Hälfte mehr Fructose als Glucose vorhanden. Daß es sich dabei um eine zeitliche Veränderung handelt, wird dadurch bestätigt, daß der Gesamtgehalt an reduzierenden Zuckern in diesen Honigproben jetzt fast durchweg um mehrere Prozente niedriger gefunden wurde, als seinerzeit von Fiehe und Stegmüller. Daraus muß man folgern, daß während der zehnjährigen Lagerzeit durch die Enzyme der Honige in erheblichem Maße Glucose zu dextrinartigen Stoffen kondensiert worden ist.

¹⁹⁾ Vgl. auch A. Behre, Ztschr. f. Unters. d. Nabrgs.- u. Genußm. 43, S. 29 [1922], dessen Zahlen aber infolge der Ungenauigkeit seiner Glucosebestimmung bei weitem nicht so eindeutig sind, wie die unsrigen.

¹⁹⁾ Arbeiten aus d. Kaiserl. Ges.-Amt 44, 78 [1913].

Jedenfalls gibt das Überwiegen der Fructose im Naturhonig, das anscheinend durch Lagern nur noch verstärkt wird, ein neues analytisches Hilfsmittel zu einer Unterscheidung von Kunsthonig, bei dem umgekehrt die Glucose erheblich überwiegt. Verfälschungen von Naturhonig, sei es durch künstlich invertierten Rohrzucker, durch Stärkesirup oder Stärkezucker wirken immer erhöhend auf den Glucosegehalt der Mischung und müssen sich also in einem für Naturhonig auffallend hohen Verhältnis von Glucose : Fructose kundtun.

Zusammenfassung.

1. Das wiederholt vorgeschlagene Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Glucose mit alkalischer Jodlösung wurde durch geeignete Abstufung der Alkalität der Lösung (mittels Puffermischungen) und der Einwirkungsdauer so ausgestaltet, daß die Glucose quantitativ oxydiert wird, Fructose und Saccharose aber nur in zu vernachlässigendem Maße angegriffen werden.

2. Unter diesen Bedingungen wird auch Lactose quantitativ oxydiert, wobei eine Molekel zwei Äquivalente Jod verbraucht. Das gleiche gilt mindestens annähernd von Maltose.

3. Die allgemein benutzte Tabelle für das Kupferreduktionsvermögen der Maltose bedarf der Nachprüfung.

4. Die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Bestimmung von Glucose wurde durch Analysen von Stärkezucker, Stärkesirup, Kunsthonig und Honig erprobt.

5. Rechnet man bei der Analyse von Kunsthonig die Differenz zwischen reduzierendem Zucker und Glucose als Fructose, so bleibt der Fructosegehalt erheblich hinter dem Glucosegehalt zurück; in den untersuchten Proben betrug er nur 84—91 % der Glucose. Ein Zusatz von Stärkezucker oder Stärkesirup verrät sich durch einen noch viel größeren Überschuß an Glucose.

6. Bei Honig ergibt sich auf die gleiche Weise ein Fructosegehalt, der den Glucosegehalt beträchtlich übersteigt; in den untersuchten Proben betrug er 106—117 % der Glucose, in einer Reihe ausländischer Honige, die etwa 14 Jahre gelagert hatten, sogar 117 bis 150 % der Glucose.

7. Verfälschungen von Honig durch künstlichen Invertzucker, Stärkezucker oder Stärkesirup machen sich stets durch eine Herabdrückung des Verhältnisses von Fructose zu Glucose bemerkbar.

[A. 156.]

Rundschau.

Braunkohle auf der Leipziger Messe.

Das Mitteldeutsche Braunkohlensyndikat plant eine großzügige Ausstellung der Braunkohle und der zu ihrer Gewinnung und Verarbeitung dienenden technischen Einrichtungen auf der Leipziger Messe, um das Interesse an der Braunkohle zu wecken, deren Wichtigkeit in weiten Kreisen noch nicht genügend bekannt ist. Die dazu nötigen Einrichtungen sollen bis zum Herbst 1924 auf dem Ausstellungsgelände der Technischen Messe geschaffen werden. Eine Voranstellung wird das Syndikat aber bereits zur kommenden Leipziger Frühjahrsmesse (2.—8. März 1924) in seinem Gebäude am Nordplatz einrichten.

Neue Bücher.

Leitfaden für chemische Übungen der Mediziner. Von Prof. Dr. A. Franke, Wien. Verlag von Franz Deuticke. G.-M. 1,50

Das 62 Seiten umfassende Heft hat die übliche Zweiteilung des Unterrichtsstoffes in einen anorganischen und in einen organischen Teil beibehalten, aber von nahezu gleichem Umfang. Schon daraus ergibt sich, daß der Hauptakzent auf den organischen Unterricht gelegt wird, zumal den Beschluß dieses Abschnittes ein besonderes Kapitel über den Harn bildet. Die Auslese des organischen Lehrstoffes ermöglicht dem Praktikanten, die Grundtypen unter den organischen Verbindungen, die ihm aus dem Hauptkolleg bekannt geworden sind, an Hand des eigenen Experiments in ihren wichtigsten Eigenschaften zu rekapitulieren. Die Auswahl berücksichtigt unter richtiger Betonung der physiologisch wichtigen Substanzen den Interessenkreis des Mediziners in geschickter Weise.

Der anorganische Teil macht den Praktikanten zunächst mit den wichtigsten Reagenzien bekannt und bietet in seinem qualitativen Teil im wesentlichen nur den Gang der Analyse. Dies ist recht zu bedauern, denn dem Praktikanten wird dadurch nicht die Möglichkeit gegeben, einen Einblick in die Beziehungen der wichtigsten chemischen Elemente untereinander im Sinne des periodischen Systems zu gewinnen. Der anorganisch quantitative Teil hingegen bringt neben zwei gravimetrischen Bestimmungen des Bariums und Chlors die Titrationsmethoden mit dankenswerter Ausführlichkeit.