

Undersøgelser over Sukkerarternes Forhold mod alkaliske Kobberopløsninger.

Af

J. Kjeldahl.

(Meddelt i Mødet den 27. April 1894.)

Den tidligere Antagelse, at Processen ved Indvirkning af alkaliske Kobberopløsninger paa Druesukker skulde foregaa saaledes, at et Molekyle Sukker reducerede nøjagtig 5 Molekyler Kobberilte, blev, som bekendt, omstyrtet ved Soxhlets indgaaende Undersøgelser over dette Spørgsmaal¹⁾. Soxhlet benyttede den af Fehling angivne Sammensætning af den alkaliske Kobberopløsning, en Recept, der med ringe Variationer er bleven fulgt af de fleste Analytikere. Soxhlet paaviste nu, at 1 Molekyle Druesukker er i Stand til at affarve saa megen Fehlings Vædske, som svarer til 5,05—5,26 Molekyler Kobberilte, eftersom man anvender Kobberopløsningen fortyndet med 4 Maal Vand eller ufortyndet. Ved Titration med Fehlings Vædske maatte man altsaa tage Hensyn til Koncentrationen og, i Stedet for det simple Forhold: 1 Molekyle Druesukker = 5 Molekyler Kobberilte, regne med de af Soxhlet indførte Værdier.

Af endnu større Betydning var det dog, hvad Soxhlet paaviste, at Druesukkerets Reduktionsevne forøges meget kendelig,

¹⁾ Chem. Centralblatt IX, Nr. 14—15, og Journal f. prakt. Chemie, XXI, S. 227.

naar der tilsættes et Overskud af Kobberopløsningen, og da dette altid maa være Tilfældet ved Vægtbestemmelser, forkastede Soxhlet i sin første Afhandling ganske denne Fremgangsmaade og henviste til den af ham heri angivne Titrermethode, der dog baade var langvarig og besværlig.

Det er Maerckers¹⁾ Fortjeneste at have givet Vægtanalysen en Form, hvorved der blev taget tilbørligt Hensyn til de af Soxhlet paaviste Fakta. Maercker tager 25^{ccm} Fehlings Vædske, tilsætter en Sukkeropløsning, som ikke indeholder mere end 110^{mgm} Glucose og fylder op med Vand til 100^{ccm}. Blandingen opvarmes 20 Minutter i kogende Vand. Paa denne Maade vil altsaa den samme Mængde Sukker i forskellige Forsøg altid paavirkes af det samme Overskud af Kobberopløsning, i samme Koncentration, i samme Tid og under samme Forløb af Temperaturen og vil derfor ogsaa udskille den samme Mængde Kobberforilte, der efter Reduktion i Brint vejes som Kobber. Maercker bestemte den til 3 forskellige Sukkermængder svarende Kobbermængde og beregnede deraf Ligningen:

$$Cu = -19,26 + 2,689 G - 0,006764 G^2.$$

Ved at optrække denne Kurve med Kobbermængderne som Ordinater og Sukkermængderne som Abscisser, kunde man nu let opsøge den til en funden Vægt af Kobber svarende Mængde Sukker.

Soxhlet anfører nogle Bestemmelser, han har gjort efter dette Princip med Indførelse af nogle Korrektioner. Af disse Forsøg beregnes Ligningen:

$$Cu = -19,5 + 2,748 G - 0,007125 G^2,$$

som er meget nær ved Maerckers.

Allihn²⁾ har beregnet en lignende Kurve, hvis 3 Konstanter dog ere bestemte ved 11 Forsøg og Udjevningsregning. Hans

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie, XVIII, S. 348.

²⁾ Journal f. prakt. Chemie, XXII, S. 46.

Forsøgsbetingelser ere noget forskellige fra Maerckers, idet han tager 60^{ccm} Fehlings Vædske + 60^{ccm} Vand, der bringes i Kog over aaben Ild, hvorefter der tilsættes 25^{ccm} Sukkeropløsning med højst 250^{mgm} Sukker. Kobberopløsningens Koncentration, der ved Maerckers Forsøg var 1:4 (25^{ccm} Fehlings V. = 100^{ccm}) bliver altsaa her 1:2,42 (41,4^{ccm} F. = 100^{ccm}). Allihns Ligning er

$$Cu = - 2,56 + 2,0522 G - 0,0007576 G^2.$$

Da Maerckers og Soxhlets Ligninger ikke kunne benyttes for meget smaa Sukkermængder, bør de helst beregnes saaledes, at Koefficienten til G° udelades; Overensstemmelsen med Forsøgene ved Kurvens øvre Grænse vil da være bedre. Ogsaa ved Allihns Forsøg vil en Ligning af denne Form vise lige saa god Overensstemmelse, som den ovenfor givne, naar G ikke tages mindre end 50^{mgm}. De 3 saaledes ændrede Ligninger ere

$$\text{Maercker: } Cu = 2,2325 G - 41,463 \cdot 10^{-4} \cdot G^2,$$

$$\text{Soxhlet: } Cu = 2,2275 G - 38,75 \cdot 10^{-4} \cdot G^2,$$

$$\text{Allihn: } Cu = 2,0086 G - 6,172 \cdot 10^{-4} \cdot G^2.$$

Ved Grænsen faas:

$$\frac{Cu}{G} = \frac{219,9}{130,0} = 1,691 \text{ (Maercker)}$$

$$" = \frac{219,9}{126,6} = 1,74 \text{ (Soxhlet)}$$

$$" = \frac{527,8}{288,3} = 1,831 \text{ (Allihn)},$$

saa at Forholdet $\frac{Cu}{G}$ varierer

fra 2,23 til 1,69 (M.)

fra 2,23 til 1,74 (S.) og

fra 2,01 til 1,83 (A.).

Der er altsaa en iøjnefaldende Forskel mellem Allihn og de to foregaaende, idet Allihns Kurve er langt svagere krummet

end Maerckers og Soxhlets. Forklaringen paa denne Forskel i Kurvernes Form vil fremgaa af det følgende.

Der er givet flere andre Tabeller, mer eller mindre indbyrdes afvigende. Til Brug for Carlsberg Laboratorium har jeg for flere Aar siden ladet udarbejde en Tabel (ved Assistent Hagen-Petersen), der ej heller stemmede ganske overens med de her omtalte.

I Almindelighed tør man vistnok sige, at Sukkerbestemmelser, udførte af forskellige Analytikere paa forskellige Laboratorier, vise en ret daarlig Overensstemmelse, medens det er paafaldende let at faa to Kontrolforsøg til at falde meget nær sammen.

En hidtil ikke paaagtet Fejlkilde forklarer tilstrækkelig alt dette. Medens der ofte er bleven henpeget paa, at Luftens Ilt kunde paavirke Kobberforiltet under Filtrationen, hvad der dog ikke er synderlig Fare for, har man ikke lagt Mærke til den store Indflydelse, som Luftens større eller mindre Adgang under hele Opvarmningen har paa Mængden af det udskilte Kobberforilte. De følgende Forsøg tjene til Belysning heraf:

I en lille Erlenmeyersk Kogeflaske paa ca. 150^{ccm} bringes 30^{ccm} Fehlings Vædske og en Sukkeropløsning med 60^{mgm} Druesukker, hvorefter der fyldes op til et paa Flasken anbragt Mærke for 100^{ccm}. Flasken er forsynet med en Prop med to Rør, hvoraf det ene gaar til Bunden. Fra dette ledes der i et Par Minutter Brint igennem Vædsken, hvorefter Kogeflasken anbringes i et Bad med kogende Vand. Efter 20 Minutters Opvarmning filtreres paa Asbestfilter, Kobberforiltet udvaskes med ca. 300^{ccm} varmt Vand¹⁾, tørres med Vinaand og Æther og

¹⁾ Man træffer ofte angivet, at Vædsken bør afkøles før Filtrationen ved at stille den et Par Minutter i Is eller ved at fortynde den med koldt Vand, idet den varme Natronlud skulde virke opløsende paa Kobberforiltet. Da dette jo imidlertid længe har været i Berøring med varm Natronlud, synes den omtalte Forholdsregel temmelig uforstaaelig. Flere Forsøg baade med Fehlings og Soldaini-v. Osts Vædske (se nedenfor) have da ogsaa vist, at saadan Afkøling før Filtrationen er ganske uden Indflydelse paa Resultatet.

reduceres i Brint til Kobber, som vejes (Forsøg I). Parallele Forsøg bleve anstillede under Luftens Adgang: II i en Kogeflaske med snever Hals (en 100^{ccm}s Kolbe), III i en Erlenmeyersk Kogeflaske, lig den i I, IV i Bægerglas, V i en dyb Skaal, VI i en meget flad Skaal. Nedenfor vil man for hvert af disse Forsøg finde Størrelsen af den Vædskeoverflade, der er i Berøring med Luften, og den fundne Kobbermængde:

| | Overflade. | Kobber. | Diff. |
|---------------|------------|----------------------|--------------------|
| I | 0 □ cm | 126,3 ^{mgm} | |
| II | 2 | 126,0 | 0,3 ^{mgm} |
| III | 17 | 123,9 | 2,4 |
| IV | 21 | 121,5 | 4,8 |
| V | 65 | 114,8 | 11,5 |
| VI | 186 | 106,6 | 19,7 |

Den tredje Talrække angiver Tabet af Kobber i Sammenligning med Forsøget i Brint. Kar, som de i Forsøgene III, IV og V, anvendes sikkert oftest i Praxis, og, som man ser, ville Resultaterne blive ret indbyrdes afvigende, eftersom man vælger det ene eller det andet. To Forsøg i ligedanne Kar, hvor altsaa ogsaa Vædskeoverfladerne ere lige store, ville derimod, som jeg oftere har prøvet, give overensstemmende Resultater.

For at forskellige Analytikere kunne være sikre paa overensstemmende Resultater, er det derfor nødvendigt, at Opvarmningen foretages i en Brintstrøm¹⁾. Der maatte da til den nye Arbejdsmaade tilvejebringes nye Tabeller. Alle de hertil sigtende Forsøg bleve foretagne efter det S. 17 ved Forsøg I angivne Mønster. Total-Rumfanget var i alle Forsøg, som her, 100^{ccm}, men Mængden af Fehlings Vædske blev varieret mellem 15—

¹⁾ En langsom Strøm af Belysningsgas, vasket med pyrogallussurt Kali, kan vel ogsaa bruges. Ved Kogeflaske med snæver Hals (Forsøg II) ere Afvigelserne fra Forsøget i Brint saa ubetydelige, at de efterfølgende Tavler godt kunne benyttes her.

30—50—75 og 100^{ccm}. Den anvendte Fehlings Vædske var sammensat efter den almindelige Recept: 34,639 Gm. krystalliseret, svovlsurt Kobberilte + 65 Gm. Natronhydrat + 173 Gm. Seignettesalt pr. Liter. Da Blandingen ikke taaler længere Opbevaring og dens Virkning paa Druesukker, ifølge Soxhlet, forandres selv ved kortvarig Henstand, bleve alle tre Bestanddele først blandede i det Øjeblik, Forsøget skal gøres. Der blev derfor tilberedt en Kobberopløsning, som indeholdt $2 \times 34,639$ Gm. Kobbervitriol pr. Liter; ved Vægtanalyse sikrede man sig, at Indholdet af Kobber var nøjagtig lig det beregnede. Endvidere en Natronopløsning med 2×65 Gm. Natronhydrat pr. Liter. Af Seignettesaltet blev der i Præparatglas afvejet et Antal Portioner af det tørre Salt. Til Forsøg med 30^{ccm} Fehlings

Vædske skal saaledes tages $\frac{173 \cdot 30}{1000} = 5,2$ Gm. Seignettesalt;

en slig Portion heldes altsaa over i den til Reduktionsforsøget bestemte Kogeflaske, hvorpaa der tilsættes 15^{ccm} af den ovennævnte Kobber- og Natronopløsning, den vejede Sukkeropløsning og Vand til 100^{ccm}. For at kunne foretage Forsøg med 75 og 100^{ccm} F. V. i 100^{ccm}, var det nødvendigt, ogsaa at have en Kobberopløsning med $4 \times 34,639$ Gm. Kobbervitriol pr. Liter og en Natronlud med 4×65 Gm. Natronhydrat pr. Liter. 25^{ccm} af hver af disse Opløsninger svare da tilsammen til 100^{ccm} F. V.

Forsøg have vist, at Natronmængden indenfor vide Grænser kun har ringe Indflydelse. Saaledes fik man, ved kun at tage det halve af ovennævnte Mængde Natron, 99 i Stedet for 100 Kobber. Ved at tage det dobbelte af den normale Natronmængde, fik man ligeledes 99 for 100. Noget større Indflydelse har Forandring af Seignettesalt-Mængden; ved at forøge denne til det dobbelte, aftog Mængden af Kobber fra 100 til 96.

Den ved Forsøgene benyttede Kobbervitriol var omkrystalliseret flere Gange, ligesaa Seignettesaltet. Den anvendte Natronlud var af Natrium. Hvor rene Materialer man imidlertid end anvender, vil den alkaliske Kobberopløsning dog altid ved

længere Opvarmning give en ringe Udskilning af Kobberforilte. Denne «Egenreduktion» er stærkest ved koncentrerede Opløsninger, medens den ved stærkere Fortynding træder meget tilbage. Ved 20 Minutters Opvarmning i kogende Vand (i Brintstrøm) gav

| | | | |
|--------------------------|---|--------------------|------------------------|
| 100 ^{ccm} F. V. | = | 100 ^{ccm} | 11,3 ^{mgm} Cu |
| 75 | — | — | 10,2 — |
| 50 | — | — | 5,2 — |
| 30 | — | — | 2,7 — |
| 15 | — | — | 0,2 — |

Ved længere Tids Opvarmning tiltager Egenreduktionen i meget betydelig Grad. Saaledes gav 30^{ccm} F. V. = 100^{ccm} ved 6 Timers Opvarmning i kogende Vand 57^{mgm} Kobber! Allerede af denne Grund vil man altsaa ved Sukkerbestemmelsen ikke kunne finde en Tid, efter hvilken Mængden af Kobberforilte ikke tiltager mere, og rimeligvis vil ogsaa Sukkeret selv i temmelig lang Tid give Anledning til en lille Forøgelse heraf. Følgende Forsøg belyse dette:

30^{ccm} F. V. = 100^{ccm}; 100^{mgm} Druesukker,

Kobbermængden fandtes efter

| | | Diff. | Tilvæxt pr. Minut. |
|---------------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|
| 5 Minut. Opv. i kog. Vand | = 186,8 ^{mgm} | | |
| 10 | — = 192,2 | 5,4 ^{mgm} | 1,08 ^{mgm} |
| 20 | — = 198,6 | 6,4 | 0,64 |
| 30 | — = 201,0 | 2,4 | 0,24 |
| 60 | — = 205,0 | 4,0 | 0,13 |

50^{mgm} Druesukker:

| | | | |
|---------------------------|-----------------------|--------------------|------|
| 5 Minut. Opv. i kog. Vand | = 98,8 ^{mgm} | | |
| 10 | — = 102,2 | 3,4 ^{mgm} | 0,68 |
| 20 | — = 106,5 | 4,3 | 0,43 |
| 30 | — = 108,5 | 2,0 | 0,20 |
| 60 | — = 111,4 | 3,3 | 0,09 |

Det ses heraf, at de af Maercker benyttede 20 Minutter synes at være et ret heldigt Valg, idet Vægtforøgelsen af Kobber efter dette Tidspunkt bliver meget langsom. Jeg har derfor i alle Forsøg bestandig holdt mig til de 20 Minutter; Tiden maa overholdes ret nøjagtigt.

Af de enkelte Forsøg er der ved de mindste Kvadraters Methode beregnet Ligninger af Formen

$$Cu = aG - bG^2,$$

som meddeles nedenfor tilligemed Forsøgsbilagene. Den sidste Talrække i disse viser Afvigelsen mellem den fundne og den beregnede Mængde Kobber; den ses gennemgaaende at være meget ringe, meget sjældent over nogle faa Promille af det hele, saa at Methoden er nøjagtig. De indrammede Forsøg ere ikke medtagne ved Beregningen af Ligningen og vise derfor ofte betydelige Afvigelser fra denne.

Ved Bestemmelse af meget smaa Sukkermængder bør man vælge Fortyndingen 15^{ccm} F. V. = 100^{ccm} . Ellers vil i Regelen Fortyndingen 30^{ccm} F. V. = 100^{ccm} være mest at anbefale.

Reduktionsligninger for Glucose:

$$15^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}}:$$

$$Cu = 2,2810 G - 70,162 \cdot 10^{-4} \cdot G^2,$$

$$30^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}}:$$

$$Cu = 2,3096 G - 33,174 \cdot 10^{-4} \cdot G^2,$$

$$50^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}}:$$

$$Cu = 2,3300 G - 20,490 \cdot 10^{-4} \cdot G^2,$$

$$75^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}}:$$

$$Cu = 2,2786 G - 12,333 \cdot 10^{-4} \cdot G^2,$$

$$100^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}}:$$

$$Cu = 2,2240 G - 8,198 \cdot 10^{-4} \cdot G^2.$$

15^{ccm} F. V. = 100^{ccm}.

| Nr. | Mgm. Glucose | Mgm. Kobber | | |
|-----|-----------------|-------------|----------|-------|
| | | fundet | beregnet | Diff. |
| 1 | 0 | 0,2 | | |
| 2 | 10,02 | 21,4 | 22,3 | - 0,8 |
| 3 | 20,09 | 42,4 | 43,0 | - 0,6 |
| 4 | 30,06 | 62,4 | 62,2 | + 0,2 |
| 5 | 40,08 | 80,6 | 80,2 | + 0,4 |
| 6 | 50,08 | 96,6 | 96,6 | ± 0,0 |
| 7 | 60,20 | 112,5 | 111,9 | + 0,6 |
| 8 | 69,98 | 124,7 | 125,3 | - 0,6 |

30^{ccm} F. V. = 100^{ccm}.

| | | | | |
|---|--------|-------|-------|-------|
| 1 | 0 | 2,7 | | |
| 2 | 20,06 | 45,3 | 45,0 | + 0,3 |
| 3 | 39,92 | 87,2 | 86,9 | + 0,3 |
| 4 | 60,26 | 126,9 | 127,1 | - 0,2 |
| 5 | 80,61 | 164,9 | 164,6 | + 0,3 |
| 6 | 99,93 | 198,5 | 197,7 | + 0,8 |
| 7 | 120,12 | 229,2 | 229,5 | - 0,3 |
| 8 | 140,12 | 258,2 | 258,5 | - 0,3 |

50^{ccm} F. V. = 100^{ccm}.

| | | | | |
|----|--------|-------|-------|-------|
| 1 | 0 | 5,2 | | |
| 2 | 20,44 | 49,8 | 46,9 | + 2,9 |
| 3 | 40,88 | 93,2 | 91,8 | + 1,4 |
| 4 | 61,14 | 136,5 | 134,8 | + 1,7 |
| 5 | 80,66 | 174,9 | 174,6 | + 0,3 |
| 6 | 100,10 | 212,9 | 212,7 | + 0,2 |
| 7 | 121,08 | 252,4 | 252,1 | + 0,3 |
| 8 | 140,12 | 286,2 | 286,3 | - 0,1 |
| 9 | 160,12 | 320,0 | 320,6 | - 0,6 |
| 10 | 179,90 | 353,1 | 352,9 | + 0,2 |
| 11 | 199,96 | 382,8 | 384,0 | - 1,2 |
| 12 | 230,52 | 429,1 | 428,3 | + 0,8 |

75^{ccm} F. V. = 100^{ccm}.

| Nr. | Mgm. Glucose | Mgm. Kobber | | |
|-----|-----------------|-------------|----------|-------|
| | | fundet | beregnet | Diff. |
| 1 | 0 | 10,2 | | |
| 2 | 30,57 | 76,3 | 68,5 | + 7,8 |
| 3 | 60,78 | 138,8 | 133,9 | + 4,9 |
| 4 | 119,91 | 257,8 | 255,5 | + 2,3 |
| 5 | 149,97 | 313,2 | 314,0 | - 0,8 |
| 6 | 180,00 | 371,3 | 370,2 | + 1,1 |
| 7 | 210,27 | 423,4 | 423,6 | - 0,2 |
| 8 | 239,85 | 475,3 | 475,6 | - 0,3 |
| 9 | 269,34 | 524,9 | 524,2 | + 0,7 |
| 10 | 271,17 | 526,1 | 527,2 | - 1,1 |
| 11 | 299,91 | 573,3 | 572,7 | + 0,6 |
| 12 | 330,93 | 618,7 | 619,0 | - 0,3 |

100^{ccm} F. V. = 100^{ccm}.

| | | | | |
|----|--------|-------|-------|--------|
| 1 | 0 | 11,3 | | |
| 2 | 40,92 | 99,7 | 89,6 | + 10,1 |
| 3 | 81,12 | 182,7 | 175,0 | + 7,7 |
| 4 | 120,60 | 260,9 | 256,3 | + 4,6 |
| 5 | 160,68 | 340,4 | 336,2 | + 4,2 |
| 6 | 200,96 | 415,2 | 413,8 | + 1,4 |
| 7 | 237,72 | 481,8 | 481,5 | + 0,3 |
| 8 | 280,64 | 558,2 | 559,6 | - 1,4 |
| 9 | 318,20 | 621,5 | 624,7 | - 3,2 |
| 10 | 363,12 | 699,8 | 699,5 | + 0,3 |
| 11 | 399,02 | 757,6 | 756,9 | + 0,7 |
| 12 | 456,36 | 844,2 | 844,2 | ± 0,0 |

Ved Kurvens øverste Grænse findes

$$\text{ved } 15^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}} : \frac{Cu}{G} = \frac{131,9}{75,3} = 1,753$$

$$\text{" } 30 \text{ " } = \text{" } : \text{" } = \frac{263,9}{144,1} = 1,832$$

$$\begin{aligned}
 \text{ved } 50^{\text{ccm}} \text{ F. V.} &= 100^{\text{ccm}} : \frac{Cu}{G} = \frac{439,8}{239,0} = 1,840 \\
 \text{» } 75 \text{ »} &= \text{»} : \text{»} = \frac{659,7}{359,4} = 1,836 \\
 \text{» } 100 \text{ »} &= \text{»} : \text{»} = \frac{879,6}{480,6} = 1,830
 \end{aligned}$$

Forholdet $\frac{Cu}{G}$ ved Grænsen er altsaa konstant = 1,835 fra 30 til 100^{ccm} F. V. i 100^{ccm}, et Resultat, der afviger noget fra Soxhlets. Ved stærkere Fortyndinger end 30^{ccm} F. V. = 100^{ccm} aftager dette Forhold noget, ved 25 og 20^{ccm} F. V. blev det bestemt til 1,813 og 1,806.

Ved at afsætte Konstanterne a og b som Ordinatorer, medens Abscisserne ere Koncentrationen af Kobberopløsningen (Antal ccm F. V. i 100^{ccm}), og forbinde Punkterne med Kurver, kan man med temmelig stor Nøjagtighed finde Konstanterne for Koncentrationer, for hvilke der ikke er givet Ligninger her. Saaledes vil man for 25^{ccm} F. V. = 100^{ccm} paa denne Maade finde Ligningen:

$$Cu = 2,300 G - 40,15 \cdot 10^{-4} \cdot G^2,$$

der stemte godt med en Række Forsøg, der blev gjort (smlgn. hermed Maerckers Lign.

$$Cu = 2,2325 G - 41,64 \cdot 10^{-4} \cdot G^2).$$

Forskellen mellem de i Brint og i et bestemt, aabent Kar anstillede Forsøg er størst paa Midten af Kurven, mindre henimod begge Ender af den. Heraf fremgaar det, at den Kurve, som beregnes efter Forsøg i et sligt, aabent Kar, maa blive fladere end den, der udledes af Brint-Forsøgene, og desto fladere, jo rummeligere et Kar der har været benyttet. Allihn har foretaget sine Forsøg «i et Bægerglas, der rummede omtrent 300^{ccm}». I et sligt Bægerglas af almindelig Form vil Vædskeoverfladen være ca. 34 □ Cm. Anstilles nu Forsøg efter Allihns Forskrift i et saadant Glas, kommer man i Virkeligheden til

Tal, der ligge Allihns meget nær, men som i Midten af Kurven ligge 10—12^{mgm}, imod begge Ender 4—6^{mgm} under de tilsvarende Brintforsøg. Maercker og Soxhlet have aabenbart haft en mindre Vædskeoverflade ved deres Forsøg, hvorfor de ogsaa have fundet Kurver med stærkere Krumning. For øvrigt ser man ved Betragtning af Reduktionsligningerne S. 21, at disse give desto fladere Kurver, jo større Koncentrationen er. Dette vil da ogsaa bevirke, at Allihns Kurve bliver fladere end Maerckers.

At den her omtalte Fejl har haft Indflydelse paa Bestemmelsen af de tilsvarende Konstanter for alle andre reducerende Sukkerarter, følger af sig selv. Det var derfor nødvendigt at underkaste disse en lignende Revision som den, her er meddelt for Glucosens Vedkommende. Til Undersøgelse er optaget Fructose¹⁾, Invertsukker, Galaktose, Mælkesukker, Maltose og Arabinose. Med Hensyn til Fremstillingsmaaden henvises til Afhandlinger af Soxhlet²⁾, v. Ost³⁾, Hönig og Jesser⁴⁾, Wohl⁵⁾. Der fortsættes med Omkrystallisationer af fortyndet Vinaand eller Methylalkohol, indtil den specifikke Drejning holdt sig konstant, den nærmede sig da altid, indenfor Iagttagelsesfejl, til de af de citerede Forfattere fundne Værdier. Fructose faas nu let i ren, krystalliseret Tilstand af Inulinsirup eller Invertsukker, naar man kan forskaffe sig en Indpodnings-Krystal, hvad jeg opnaaede ved særdeles Velvilje fra Prof. Hönig i Brünn, der har leveret et større Arbejde om denne Sukkerart.

Her skal kun meddeles Forsøgene for Fructosens Vedkommende, da Beregningen af de øvrige Resultater ikke er afsluttet.

¹⁾ Efter E. Fischers Forslag (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXIII, S. 930) benyttes denne Betegnelse i Stedet for den hidtil almindelige: Lævulose.

²⁾ l. c.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie XXIX, S. 637.

⁴⁾ Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 1887, S. 999 og 1888, S. 1027.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXIII, S. 2084.

Reduktionsligninger for Fructose:

$$15^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}} :$$

$$Cu = 2,0341 F - 48,02 \cdot 10^{-4} \cdot F^2,$$

$$30^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}} :$$

$$Cu = 2,0654 F - 22,75 \cdot 10^{-4} \cdot F^2,$$

$$50^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}} :$$

$$Cu = 2,1066 F - 14,69 \cdot 10^{-4} \cdot F^2,$$

$$75^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}} :$$

$$Cu = 2,1006 F - 9,908 \cdot 10^{-4} \cdot F^2,$$

$$100^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}} :$$

$$Cu = 2,066 F - 6,314 \cdot 10^{-4} \cdot F^2,$$

$$15^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}}.$$

| Nr. | Mgm. Fructose | Mgm. Kobber | | |
|-----|------------------|-------------|----------|-------|
| | | fundet | beregnet | Dif. |
| 1 | 20,23 | 38,5 | 39,2 | - 0,7 |
| 2 | 29,65 | 54,6 | 56,1 | - 1,5 |
| 3 | 40,10 | 73,5 | 73,9 | - 0,4 |
| 4 | 49,08 | 89,5 | 89,7 | - 0,2 |
| 5 | 60,10 | 107,2 | 104,9 | + 2,3 |
| 6 | 70,20 | 121,3 | 119,2 | + 2,1 |
| 7 | 81,03 | 131,0 | 133,4 | - 2,4 |

$$30^{\text{ccm}} \text{ F. V.} = 100^{\text{ccm}}.$$

| | | | | |
|---|--------|-------|-------|-------|
| 1 | 20,0 | 45,4 | 40,4 | + 5,0 |
| 2 | 40,0 | 78,7 | 79,0 | - 0,3 |
| 3 | 59,04 | 115,1 | 115,6 | - 0,5 |
| 4 | 79,35 | 149,4 | 149,6 | - 0,2 |
| 5 | 100,31 | 184,7 | 184,4 | + 0,3 |
| 6 | 120,40 | 216,4 | 215,8 | + 0,6 |
| 7 | 139,86 | 244,6 | 244,4 | + 0,2 |

50^{ccm} F. V. = 100^{ccm}.

| Nr. | Mgm. Fructose | Mgm. Kobber | | |
|-----|------------------|-------------|----------|-------|
| | | fundet | beregnet | Diff. |
| 1 | 29,80 | 70,3 | 61,5 | + 8,8 |
| 2 | 70,09 | 139,5 | 140,5 | - 1,0 |
| 3 | 91,06 | 181,1 | 179,6 | + 1,5 |
| 4 | 99,50 | 196,3 | 195,1 | + 1,2 |
| 5 | 100,80 | 198,6 | 197,8 | + 0,8 |
| 6 | 149,90 | 282,6 | 282,7 | - 0,1 |
| 7 | 150,44 | 282,9 | 283,6 | - 0,7 |
| 8 | 199,66 | 360,3 | 362,0 | - 1,7 |
| 9 | 200,50 | 363,7 | 363,3 | + 0,4 |
| 10 | 240,83 | 422,1 | 422,1 | ± 0,0 |
| 11 | 250,85 | 437,1 | 436,0 | + 1,1 |

75^{ccm} F. V. = 100^{ccm}.

| | | | | |
|----|--------|-------|-------|-------|
| 1 | 50,0 | 109,7 | 102,5 | + 7,2 |
| 2 | 100,4 | 203,8 | 201,0 | + 2,8 |
| 3 | 100,5 | 204,8 | 201,1 | + 3,7 |
| 4 | 150,0 | 291,7 | 292,8 | - 1,1 |
| 5 | 150,8 | 293,0 | 294,2 | - 1,2 |
| 6 | 199,74 | 377,5 | 380,1 | - 2,6 |
| 7 | 200,45 | 382,0 | 381,2 | + 0,8 |
| 8 | 201,76 | 382,2 | 383,5 | - 1,3 |
| 9 | 250,20 | 461,9 | 463,6 | - 1,7 |
| 10 | 303,40 | 548,5 | 546,1 | + 2,4 |
| 11 | 350,00 | 616,7 | 614,8 | + 1,9 |

100^{ccm} F. V. = 100^{ccm}.

| | | | | |
|---|--------|-------|-------|-------|
| 1 | 99,82 | 203,5 | 199,9 | + 3,6 |
| 2 | 151,30 | 301,3 | 298,1 | + 3,2 |
| 3 | 201,40 | 389,0 | 390,4 | - 1,4 |
| 4 | 254,50 | 481,4 | 484,8 | - 3,4 |
| 5 | 301,50 | 564,7 | 565,4 | - 0,7 |
| 6 | 352,40 | 648,3 | 649,5 | - 1,2 |
| 7 | 401,00 | 727,2 | 726,7 | + 0,5 |
| 8 | 450,47 | 802,7 | 802,3 | + 0,4 |
| 9 | 500,10 | 876,0 | 875,1 | + 0,9 |

Ved Kurvens øverste Grænse findes

| | | | | | | | |
|-----------------------------|---|----------------------|----------------|---|----------------------|---|-------------------------------|
| ved 15 ^{ccm} F. V. | = | 100 ^{ccm} : | $\frac{Cu}{F}$ | = | $\frac{131,9}{82,0}$ | = | 1,609 |
| " 30 | " | = | " | : | " | = | $\frac{263,9}{157,0}$ = 1,681 |
| " 50 | " | = | " | : | " | = | $\frac{439,8}{253,0}$ = 1,738 |
| " 75 | " | = | " | : | " | = | $\frac{659,7}{379,0}$ = 1,741 |
| " 100 | " | = | " | : | " | = | $\frac{879,6}{504,0}$ = 1,745 |

Forholdet $\frac{Cu}{F}$ ved Grænsen er altsaa konstant = 1,742
fra 50 til 100^{ccm} F. V. i 100^{ccm}.

Ved Sammenligning med Glucose ser man altsaa, at Fructosens Reduktionsevne er ca. 6 pCt. mindre, men tillige, at Overensstemmelsen mellem Analyse og Beregning ikke er fuld saa skarp, som ved Glucose. Begge Dele er før bleven bemærket.

Tallene for Invertsukker falde næsten nøjagtig midt imellem Glucose og Fructose, oftest 0,5—1^{mgm} lavere.

I de senere Aar benyttes en Del en anden Kobberopløsning, angivet af Soldaini¹⁾, forandret af v. Ost²⁾, der har angivet en passende Recept for Sammensætningen og nøjagtig undersøgt dens Virkning paa forskellige Sukkerarter. Opløsningen tilberedes efter v. Ost af

| | | |
|--------------------------------------|---|------------|
| 25,3 Gm. kryst. svovlsurt Kobberilte | } | pr. Liter. |
| 250 " kulsurt Kali | | |
| 100 " tvekulsurt Kali | | |

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie XVII, S. 248.

²⁾ ib. XXIX, S. 636.

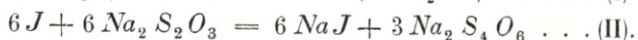
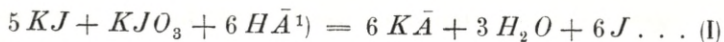
50^{ccm} af denne Opløsning = 298,4^{mgm} Kobber + Sukkeropløsning med højst 100^{mgm} Glucose fyldes op til 75^{ccm}. v. Ost foreskriver 10 Minutters Opvarmning over aaben Ild; i mine Forsøg er der dog, ligesom i alle de foregaaende, anvendt 20 Minutter i Vandbad. Ved disse Bestemmelser har Luftens Adgang samme Indflydelse, som ved de foregaaende, hvorfor de ere blevne reviderede paa samme Maade, som disse.

Uden at gaa nærmere ind paa disse Forsøg skal jeg her blot anføre, at Forholdet $\frac{Cu}{Sukker}$ bestandig voxer henimod Nulpunktet, ligesom ved Fehlings Vædske (ved Glucose varierer det fra 3,6—3,0), medens v. Ost fandt, at det ved næsten alle Sukkerarter i Nærheden heraf paany aftog, en Anomali, der aabenbart skyldes Luftens Indflydelse.

Med Hensyn til den ved de her omtalte Forsøg stedfindende kemiske Proces, maa det jo paa Forhaand anses for sandsynligst, at Iltningsprodukterne i denne alkaliske Opløsning ere Syrer. I Virkeligheden har man ej heller kunnet paavise andre Iltningsprodukter, da den af Reichardt¹⁾ anførte Gummiart aabenbart skyldes Anvendelsen af urent Sukker.

For at faa et nærmere Indblik i Processens Forløb, var det frem for alt af Vigtighed, at kunne nøjagtig bestemme det ved Iltning af 1 Molekyle Druesukker dannede Syreækvivalent, hvorom Angivelserne ere ret afvigende og tildels aabenbart urigtige. Sagen er lidt vanskelig her, hvor det gælder at titrere en ringe Mængde organisk Syre i et saa overordentligt Overskud af Alkali. Højst nøjagtig kan dette dog ske ved en Modifikation af den jodometriske Syretitrering. Denne beror paa Reaktionen:

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharmacie, CXXVII, S. 147.



Omsætningen efter den øverste Ligning er dog kun fuldstændig ved stærke, uorganiske Syrer og ved ikke for stor Fortynding. Ved mange organiske Syrer, Eddikesyre f. Ex., er den aldeles ufuldstændig og forløber meget langsomt, ja, kan ved tilstrækkelig Fortynding ganske udeblive. Lader man imidlertid, strax efter Tilsætningen af Jodkalium og jodsurt Kali, tilflyde et Overskud af Natriumthiosulfat, bliver Omsætningen efter I, i det mindste ved Henstand, saa godt som fuldstændig, selv for svage Syrer i stærk Fortynding. Her er det aabenbart den ved Reaktionen II friblevne Energi, der fremskynder Jod-Dannelsen efter I. Den følgende Dag titrerer man saa Overskudet af Thiosulfat tilbage med Jod. Paa denne Maade fandtes af en Eddikesyre, der kun indeholdt 4 Milligram-Ækvivalenter pr. Liter, de 97 pCt. Det er imidlertid ved slige Bestemmelser nødvendigt, at al Kulsyre er uddreven, hvilket ikke let kan ske ved Kogning alene. Naar man har bragt Vædsken i Kog i en med opadstigende Svalerør forsynet, rummelig Kogeflaske, blæser man derfor i nogen Tid en kraftig Strøm af kulsyrefri Luft gennem den kogende Vædske, som derefter hurtigt afkøles. Først nu tilsætter man Jodblandingen og Thiosulfatet.

Ved Afstemning af Syrer og Alkalier paa hinanden benyttes den samme Methode efter et forudgaaende, orienterende Forsøg, med Lakmos. 2 Bestemmelser kunne da stemme med ca. $\frac{1}{10}$ promille.

Et Exempel vil bedst vise Bestemmelsen af Syredannelsen ved Fehling-Processen:

En fortyndet Svovlsyre indeholdt 25,315 Gm. H_2SO_4 i 100 Gm. Den betegnes i det følgende: [H_2SO_4].

¹⁾ \bar{A} = en monovalent Syrerest

0,453 Gm. $[H_2SO_4]$ fortyndes til 500^{ccm}. Kulsyren uddrives ved Kogning og Luftning. Efter Afkøling tilsættes Jodkalium, jodsurt Kali og 50,0^{ccm} af en Thiosulfatopløsning, der stemmer med en $\frac{1}{4}$ normal Jodopløsning. Kogeflasken henstaar tilproppet til næste Dag, hvorefter der titreres tilbage med 17,1^{ccm} Jodopløsning. Der er altsaa forbrugt 32,9^{ccm} Thiosulfatopløsning: 1 Gm. $[H_2SO_4] \sim 72,6^{\text{ccm}}$, 1 Gm. $H_2SO_4 \sim 286,8^{\text{ccm}}$ og 1 Milligram-Ækvivalent (Svovl)syre $\sim 14,053^{\text{ccm}}$ Thiosulfatopløsning.

Ved Forsøg med Lakmos neutraliserer 39,4 Gm. $[H_2SO_4]$ 49,6 Gm. af den ved Sukkerbestemmelserne benyttede Natronlud med 130 Gm. Natronhydrat pr. Liter. Denne Natronlud betegnes i det følgende ved $[NaOH]$.

Nu afvejes 49,835 Gm. $[NaOH]$, der tilsættes 39,855 Gm. $[H_2SO_4]$, fortyndes til 500^{ccm}, Kulsyren uddrives o. s. v. Tilsat Jodblandning og 50,0^{ccm} Thiosulfat. Næste Dag tager Opløsningen 12,8^{ccm} Jodopløsning. Forbrugt altsaa 37,2^{ccm} Thiosulfat, der svarer til 0,512 Gm. $[H_2SO_4]$, altsaa: 49,835 Gm. $[NaOH] \sim 39,885 - 0,512 = 39,373$ Gm. $[H_2SO_4]$, 1 Gm. $[NaOH] \sim 0,79168$ Gm. $[H_2SO_4] = 0,20041$ Gm. H_2SO_4 .

Ved et Reduktionsforsøg afvejes 15^{ccm} $[NaOH] = 16,858$ Gm., 5,2 Gm. Seignettesalt og 15^{ccm} Kobberopløsning, samt 14,643 Gm. Sukkeropløsning, hvori 144,0^{mgm} Glucose. Efter 20 Minutters Opvarmning i kogende Vand var den filtrerede Opløsning fuldstændig farveløs. I Kobberopløsningen er 0,2639 Gm. Kobber og 0,40935 Gm. H_2SO_4 , som binder 2,042 Gm. $[NaOH]$. Til Rest er 14,814 Gm. $[NaOH]$, som svarer til 11,727 Gm. $[H_2SO_4]$.

Efter at Kobberforilftet er fuldstændig udvasket, blandes Filtratet med 11,805 Gm. $[H_2SO_4]$, altsaa et Overskud paa 0,068 Gm. $\sim 4,9^{\text{ccm}}$ Thiosulfat. Man fylder op til 500^{ccm}, o. s. v. Tilsat 50,0^{ccm} Thiosulfat og næste Dag 9,1^{ccm} Jod. Forbrugt 40,9^{ccm} Thiosulfat. Heraf skyldes $40,9 - 4,9 = 36,0^{\text{ccm}}$ den nydannede Syre, hvoraf altsaa er fremkommet $\frac{36,0}{14,053} = 2,56$ Ækvivalenter.

144,0^{mgm} Glucose har givet 263,9^{mgm} Kobber. Heraf beregnes, at 1 Mol. Glucose har optaget 2,61 Atomer Ilt.

An m. Naar s betegner den anvendte Sukkermængde i Milligram og k de fundne Milligram Kobber, saa optager 1 Mol. Sukker, $C_6H_{12}O_6$, ω Atomer Ilt, idet $\omega = \frac{k}{s} \cdot n \cdot \log. 0,15366$.

Naar endvidere t betegner de anvendte ccm. Thiosulfat, samt τ de til 1 Milligramækvivalent Syre svarende ccm. Thiosulfatopløsning, saa giver 1 Mol. Sukker, $C_6H_{12}O_6$, a Ækvivalenter Syre, idet $a = \frac{t}{\tau s} \cdot n \cdot \log. 2,25527$.

I det her anførte Exempel se vi altsaa Antallet af de af Sukkeret optagne Iltatomer at være nøje lig med Antallet af de dannede Ækvivalenter Syre. Dette Forhold genfindes yderst præcis ved alle Forsøg af denne Art med enkelte Sukkerarter.

Exempelvis anføres, at ved Forsøg med forskellige Koncentrationer af Kobberopløsningen har

| | | | 1 Mol. Fructose | |
|-------------------|---------|--------------------|-----------------|------------|
| | | | givet | optaget |
| Koncentration. | | | Ækviv. Syre | Atomer Ilt |
| 15 ^{ccm} | F. V. = | 100 ^{ccm} | 2,27 | 2,25 |
| 30 | " = | " | 2,36 | 2,39 |
| 50 | " = | " | 2,48 | 2,47 |
| 75 | " = | " | 2,48 | 2,47 |
| 100 | " = | " | 2,47 | 2,48. |

Dette peger hen paa Dannelse af Oxysyrerne $C_n H_{2n} O_{n+1}$:

- $n = 1$: Myresyre
- " = 2: Glykolsyre
- " = 3: Glycerinsyre
- " = 4: Trioxysmørsyre
- " = 5: Arabonsyre
- " = 6: Glukonsyre.

De fleste nyere Undersøgelser af lignende Processer¹⁾ gaa ogsaa ud paa, at Reaktionsproduktet skal være en Blanding af disse Syrer (navnlig de udhævede ere særlig paaviste), om end deres, i Regelen lidet karakteristiske, kemiske Egenskaber gør det overmaade vanskeligt, at paavise de enkelte Led ved Siden af hinanden.

Særdeles paafaldende er det, at Sukkerarterne, navnlig Glucose og Fructose, ved Bestemmelse med Soldaini-v. Osts Opløsning reducere henved dobbelt saa meget Kobberilte, altsaa ogsaa optage den næsten dobbelte Iltmængde, som ved Fehlings Vædske. Man kunde nu formode, at det dannede Syreækvivalent vilde være forøget her i samme Forhold. Dette er dog ikke Tilfældet, idet Maalinger, udførte efter det foran nævnte Skema, have givet 2,6 Ækvivalenter Syre for hvert

¹⁾ Habermann & Hönig: Zeitschr. f. Rübenz. 1883, S. 321, Herzfeld & Börnstein: ib. 1886, S. 42, Herzfeld: ib. 1887, S. 337.

Mol. Sukker, altsaa det samme, som ved Fehling-Processen. Medens Forholdet $\frac{\text{Ækviv. Syre, dannet}}{\text{Atomer Ilt, optaget}}$ ved Fehling-Processen var = 1, bliver det derfor her kun 0,60. Ved Iltning til de tobasiske Syrer af Rækken $C_n H_{2n-2} O_{n+2}$ (Oxalsyre, Tartronsyre, Vinsyre, etc.) vilde dette Forhold være 0,67. Her maa altsaa dannes Syrer af en endnu iltrigere Række.

Til Fremstilling af de ved Sukkerets Iltning dannede Syrer egner Soldaini-v. Osts Opløsning sig for saa vidt godt, som den ikke indeholder organiske Stoffer. Da man imidlertid til Dekompositionen af 20 Gm. Druesukker behøver 10 Liter af denne Vædske og hermed indfører 3500 Gm. Kaliumkarbonat, maa man, for at kunne behandle den tilstrækkelige Mængde Sukker, modificere Fremgangsmaaden noget.

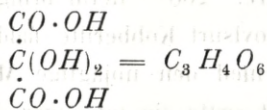
En Opløsning af kulsurt og tvekulsurt Kali, noget mere koncentreret end i Soldaini-v. Osts Opløsning — f. Ex. 250 Gm. kulsurt Kali og 100 Gm. tvekulsurt i 800^{ccm} — afstemmes paa en fortyndet Svovlsyre. 200^{ccm} deraf bringes i Kog i en Skaal. En Opløsning af svovlsurt Kobberilte fældes, efter Fortynding med meget Vand, med den nøjagtige Mængde kulsurt Kali; man lader Bundfaldet sætte sig og suger det af paa en Nutsch, uden at udvaske det.

Af dette friskfældede, kulsure Kobberilte opløses en Del i den kogende Karbonatopløsning, hvad der sker let. Derefter tilsættes Sukkeropløsning fra en Byrette, idet man paaser, at Vædsken vedblivende er blaa. Naar den blaa Farve begynder at tabe sig, tilsættes nyt Kobberkarbonat, derefter paany Sukker, o. s. v. Til sidst sætter man forsigtig saa meget Sukkeropløsning til, at Vædsken bliver kobberfri, uden større Overskud af Sukker. Da Opløsningen her, i Sammenligning med de kvantitative Forsøg, er saa mange Gange rigere paa Dekompositionsprodukter, vil den dog altid være noget gulfarvet.

Efter Filtration fra Kobberforiltet, der vaskes med lidt varmt Vand, tilsættes nu i en skraatliggende Kolbe forsigtig den med

Kaliumkarbonatet ækvivalente Mængde Svovlsyre, hvorved altsaa de organiske Syrer, i det mindste delvis, frigøres. Den i Vakuum inddampede Opløsning fældes med en stor Mængde Vinaand, hvorved det svovlsure Kali fældes, medens de fri organiske Syrer (+ noget Svovlsyre), der alle ere opløselige i ikke absolut Vinaand, forblive i Opløsning.

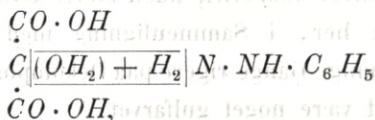
Af denne Opløsning fjernes Vinaanden ved Destillation i Vakuum, hvorved en Del Myresyre destillerer over. Den Vinaand-fri Opløsning neutraliseres med Baryt. Herved opstaa et stort Bundfald, der efter Udvaskning dekomponeres med den nøjagtige Mængde Svovlsyre. Opløsningen, der nu indeholder den fri, organiske Syre, koncentrerer i Vakuum ved 60—70° og neutraliseres med Natron. Ved Tilsætning af et Par Maal Vinaand faar man nu fældet et krystallinsk Natronsalt paa ret karakteristisk Maade (hele Glassets Indhold stivner). Ved gentagne Fældninger med Vinaand faas det let i fuldkommen ren Tilstand og viste sig at være Natronsaltet af Mesoxalsyre:



$\text{C}_3\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_6$ kræver

| | fundet |
|--------------|---------|
| C = 20,00 % | 19,95 % |
| H = 1,11 — | 1,09 — |
| Na = 25,56 — | 25,60 — |

Endvidere blev Syren identificeret ved dens karakteristiske Phenylhydrazon¹⁾, Smeltepunkt 163°, Sammensætn. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$



¹⁾ Fischer: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, S. 572.

Elbers: Ann. d. Chem. u. Pharmacie, CCXXVII, S. 340.

der fældes ved Tilsætning af saltsurt Phenylhydrazin til Opløsningen af den fri Syre. Et saadant Præparat blev analyseret:

| | beregnet | fundet |
|---|----------|--------|
| C | 51,90 | 52,3 |
| H | 3,85 | 3,94 |
| N | 13,50 | 13,6. |

Ved Indvirkning af Phenylhydrazin paa Mesoxalsyre er der imidlertid et hidtil ikke paaagtet Forhold at bemærke. Naar man nemlig, som det vel nu i Regelen vilde ske, udfører denne Reaktion ved Tilsætning af eddikesurt Phenylhydrazin til den fortyndede Opløsning af Mesoxalsyre, fremkommer der vel et Bundfald af ganske samme Udseende som det nys omtalte Hydrazon. Imidlertid viser dette et Smeltepunkt paa 148° og en ganske forskellig elementær Sammensætning. Et Præparat gav

$$C = 56,9 \%$$

$$H = 5,17 \text{ —}$$

$$N = 17,9 \text{ —}$$

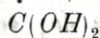
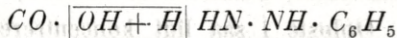
hvilket svarer til Formlen $C_{15}H_{16}N_4O_4$, der kræver

$$C = 56,92 \%$$

$$H = 5,07 \text{ —}$$

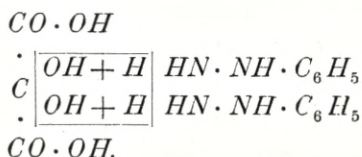
$$N = 17,77 \text{ —}$$

Denne Sammensætning har Mesoxalsyrens normale Phenylhydrazid (∞ Amid):



For øvrigt skal jeg ikke nu udtale mig om, hvorvidt den nye Forbindelse har denne Konstitution. Medens alle Hydrazider ellers ere ufarvede, er denne Forbindelse gul, ligesom Hydrazonerne. Det er maaske derfor sandsynligere, at det er

de to midterste Hydroxylgrupper, der træde i Reaktion med Phenylhydrazinet:



Mesoxalsyre blev fremstillet paa den sædvanlige Maade af Urinsyre med Alloxan som Mellemed og viste ganske de samme Forhold, som her er meddelt for det af Druesukker vundne Produkt. Til Fremstilling af Mesoxalsyre vil Iltning af Sukker med kulsurt Kobberilte nu være den ulige letteste Methode.

Det vil være af Interesse at undersøge, hvorvidt andre Keton- eller Aldehydsyrer, f. Ex. Glyoxylsyren, vise et lignende Forhold overfor Phenylhydrazin.

Af Filtratet fra den mesoxalsure Baryt frigøres Syren med den nøjagtige Mængde Svovlsyre, for derefter, ved Behandling med kulsur Kalk, at overføres til Kalksalte. Opløsningen af disse inddampes med lidt Benkul til Tørhed i Vakuum, Resten genopløses i lidt Vand og fældes med meget, absolut Alkohol. Denne Behandling gentages et Par Gange for at fjerne en Rest af udekomponeret Sukker. Kalksaltene ere yderst let opløselige i Vand og ukrystalliserende, ligesom Saltene af alle de andre Metaller, jeg har prøvet. Opløsningen af Kalksaltene opløser Kalkmælk under Dannelse af basiske, i Varmen uopløselige Salte. Opløste i saa lidt koncentreret Saltsyre som muligt og tilsatte absolut Alkohol give de, ved Tilledning af tør Chlorbrinte, Dobbeltforbindelser af Formlen $\bar{A}C_2H_5CaCl_2$ (\bar{A} = Syreresten). Begge Forhold pege hen paa Oxysyrer: $C_nH_{2n}O_{n+1}$. Den elementære Sammensætning passer til en Blanding af C_3 og C_4 . Mesoxalsyren er saaledes det mest fremtrædende Produkt af Sukkerets Iltning ved kulsurt Kobberilte i kulsurt Kali. Den

synes at udgøre mellem Halvdelen og Totrediedele af det samlede Syreækvivalent. Ved det gode Reagens, man nu har for Mesoxalsyre i Phenylhydrazin, er det ikke vanskeligt at paavise den ved Iltning af 1 Milligram Sukker dannede Mængde.

Under de samme Forhold som af Glucose dannes Mesoxal-syren ogsaa ved Iltning af Fructose og Galaktose. Af Pentoser har jeg prøvet Arabinose, der ligeledes gav Mesoxalsyre i meget rigelig Mængde.

Den udførlige Afhandling vil senere blive offentliggjort i «Meddelelser fra Carlsberg Laboratorium».

Julius Thomsen.

Udvalgte af de forrige Aarhundredes indlæser en præ-
tendende Plads i de franske Videnskaber Historie: thi de op-
dagede, som den Gang skete, og de videnskabelige Arbejder,
som paa den Tid blev udført, dannede Grundlaget for de senere
oplysningsfulde Frøensid, som disse Videnskaber paa sigt
i fortidens Arbejde, og som en saa mangfoldig og vidrækkende
at ikke den blafteste Fremtid kunde have antaget det
for mindre, at en saadan Idrættelse skulde blive fortidens
i det 19de Aarhundrede, som i første Række knyttet sig til den
Tids Historie, og de videnskabelige og tekniske, og da det i den
den 18de Aarhundrede er 100 Aar siden, at den formentlige endte
en kortvarig og daarlig Liv paa Skatens i Paris under den
franske Revolutionens Rædselsforberedelse, er det en Anledning
til at minde om disse Aarhundredes Arbejde og deres Betydning for
Videnskaben. Vel vilde disse Aarhundrede indeholde noget nyt
for dem, som ere fortrolige med Naturvidenskabens Idrættelse-
historie, men maaske kunne de bidrage til at oplyse den
tyrskene fra en videnskabelig Hensende stærkt berøvet Til-