

## 5 Zucker – Kohlenhydrate als Mono- und Disaccharide

### 5.1 Die ersten Zuckerchemiker (mit Experimenten)

In seinen *Chemischen Briefen* schrieb Justus Liebig (1803–1873) im »Dreissigsten Brief« (Ausgabe 1865) über »drei Zuckerarten«.

»Die süßschmeckenden Früchte und Pflanzensäfte verdanken ihren Geschmack drei Zuckerarten, von welchen zwei krystallisirbar sind, während die dritte immer weich oder von syrupartiger Beschaffenheit ist. Die letztere ist ein Bestandtheil der meisten Früchte (Mitscherlich).«

Liebig spricht damit die Arbeiten von Eilhard Mitscherlich (1794–1863) an. Der Sohn eines Pfarrers hatte zunächst Philologie in Heidelberg, Paris und Göttingen studiert, wo er 1814 zum Dr. phil. promovierte. Daran schloss sich ein Medizinstudium an. 1818 habilitierte er sich in Berlin, arbeitete im chemischen Laboratorium der Universität und arbeitete 1819–1821 bei Berzelius in Stockholm. 1822 wurde er Nachfolger Klaproths an der Universität Berlin. Seine ersten wissenschaftlichen Erfolge erzielte er mit der Entdeckung des Isomorphismus der Kristalle 1819 an den chemisch identischen Stoffen Kalkspat und Aragonit. An der Ostseite der Humboldt-Universität in Berlin (Unter den Linden) – zur Straße Am Zeughaus – befindet sich das Standbild von Mitscherlich: »Die Rechte an die Hüfte gelehnt, in der bis zur Brust erhobenen Linken einen Kalkspatrhomboeder haltend, steht der berühmte Entdecker des Isomorphismus, den rechten Fuß ein wenig vorgesetzt, in Frack und zurückgeschlagenem faltenreichen Kragenmantel wie dozierend da...« (Vossische Zeitung vom 1. Dezember 1894 zur Denkmalsenthüllung). Ab 1836 beschäftigte sich Mitscherlich vor allem auch mit Zuckern. So identifizierte er den von Liebig und Theophile Jules Pelouze (1807–1867, Prof. in Paris) gefundenen und als Mannit angesehenen Zucker als einen neuen Zucker, den er Mykose (heute Trehalose) nannte. Bei der Hydrolyse (Inversion) von Rohrzucker erkannte er als Produkte Glucose und Fructose. 1841 wies er nach, dass Hefen Zucker (Saccharose) erst nach der Hydrolyse vergären

können. Gemeinsam mit Karl August *Trommer* (1806–1879) benutzte er als Nachweisreagenz für Glucose Kupfersulfat in Natron- oder Kalilauge, das noch heute Trommers Namen trägt.

Trommer war Agrikulturchemiker. Er studierte in Berlin Pharmazie und Tierheilkunde, wurde zum Tierarzt erste Klasse approbiert und zum Dr. phil. promoviert. Mehrere Jahre war er Mitarbeiter von Mitscherlich. Von 1843 bis 1850 wirkte er als Lehrer für Naturwissenschaften an der Akademie des Landbaus in Möglin, dann an der Königlichen Staats- und Landwirtschaftlichen Akademie Eldena bei Greifswald, wo er Chemie, Physik, Technologie, Bodenkunde und Mineralogie unterrichtete. An der Universität Greifswald habilitierte er sich für Technische Chemie und Chemische Technologie. Mit dem ersten Reagenz zur Unterscheidung zwischen Glucose und Saccharose ist er in die Geschichte der Zuckerchemie eingegangen. Als *Trommer-Test* wird der Nachweis von Glucose auf folgende Weise durchgeführt:

»Man mischt gleiche Teile der Untersuchungs-Flüssigkeit und 15%ige KOH oder NaOH, fügt dann tropfenweise 10%ige Kupfer(II)-sulfat-Lösung hinzu, bis der Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxid gerade ungelöst bleibt. Die blaugrüne, etwas trübe Flüssigkeit wird in ihrer oberen Partie schwach erwärmt, worauf bei Anwesenheit von Glucose eine gelbrote, wolkige Trübung von Kupfer(I)-hydroxid bzw. ein braunroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid entsteht.«<sup>18)</sup>

### Experiment 17 Nachweis reduzierender Zucker mit dem Trommer-Test

**Materialien** Glucose, Natronlauge ( $c = 2 \text{ mol l}^{-1}$ ), 10%ige Kupfersulfat-Lösung (Xn), Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spirituslampe, Schutzbrille

**Durchführung** Ein kleiner Spatellöffel Glucose wird im Reagenzglas in einigen Millilitern Natronlauge gelöst. Dann fügt man tropfenweise Kupfersulfat-Lösung hinzu und erwärmt in der Flamme der Spirituslampe bis zum Sieden. (Achtung, schütteln!)

18) Römpp Chemie Lexikon, 9. Aufl. 1992

- Beobachtungen** Die nach Zugabe der Kupfersulfat-Lösung tiefblaue Lösung trübt sich beim Erwärmen und beim Sieden fällt ein rotbrauner Niederschlag aus.
- Erläuterungen** In alkalischer Lösung entsteht zunächst ein Kupfer-Hydroxy-Komplex. Die Kupfer(II)-Ionen werden durch die Glucose zum Kupfer(I)oxid reduziert.

1850 entwickelte Hermann Ch. *Fehling* (1811–1885, Prof. für Chemie an der TH Stuttgart) die nach ihm benannte *Fehlingsche Lösung* zum qualitativen und quantitativen Nachweis reduzierender Zucker und Aldehyde. Sie besteht aus äquivalenten Mengen einer Lösung aus 70 g Kupfervitriol (im Liter Wasser) und einer Lösung von 340 g Kaliumnatriumtartrat mit 100 g NaOH. Es entsteht eine tiefblau gefärbte Lösung infolge der Bildung von Tetratratatokupfer(II)-Komplexen. Durch reduzierende Verbindungen wie Zucker, aber auch Brenzcatechin u. a., erfolgt in der Wärme eine Reduktion zu Kupfer(I)oxid – in Form eines gelbroten, kupferroten oder rotbraunen Niederschlages. Die komplexe Reaktion verläuft jedoch nicht stöchiometrisch.

## Experiment 18 Nachweis reduzierender Zucker mit der Fehling-Lösung

- Materialien** Kupfersulfat ( $X_n$ ), Kaliumnatriumtartrat (oder Weinsäure), Natronlauge ( $c = 2 \text{ mol l}^{-1}$ ), Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spirituslampe, Schutzbrille
- Durchführung** Im Reagenzglas werden in einigen Millilitern Natronlauge ein kleiner Spatellöffel Weinsäure und einige Kristalle Kupfersulfat gelöst. Dann fügt man einen kleinen Spatellöffel Glucose hinzu und erwärmt unter Schütteln in der Flamme der Spirituslampe bis zum Sieden.
- Beobachtungen** Auch hier entsteht wie im Experiment 17 zunächst eine tiefblaue Lösung und die Reaktion verläuft dann auch wie dort beschrieben.
- Erläuterungen** Hier bildet sich zunächst ein Tartrat-Komplex des Kupfer(II)-Ions.

Liebig fährt in dem zitierten Text wie folgt fort:

»Die Runkelrüben und Möhren enthalten dieselbe Zuckerart wie der Saft des Zuckerrohrs, der Honig enthält den nämlichen Zucker wie die Weintrauben. Von diesen Zuckerarten ist der Traubenzucker in seinem Verhalten und seiner Zusammensetzung dem Milchzucker am ähnlichsten.«(Fortsetzung über den Milchzucker siehe Abschnitt 5.3.)

Heute wissen wir, dass Speisemöhren Glucose, Fructose und Saccharose in etwa gleichen Mengen (durchschnittlich 1,4–1,6 g  $100^{-1}$  g essbarem Anteil), Weinbeeren gleiche Anteile an Fructose und Glucose (etwa 7,6–7,8  $100^{-1}$  g – nur 0,5 g Saccharose), die Zuckerrübe 18–20 % und das Zuckerrohr zwischen 7 und 30 % an Saccharose enthalten.

Maßgeblich an der Erforschung der Zucker war Bernhard Christian Gottfried Tollens (1841–1918) beteiligt. Von ihm stammt auch das Reagenz aus einer alkalischen Silbernitrat-Lösung mit Ammoniak, zum Nachweis von Zuckern und Aldehydgruppen als *Tollens-Reagenz* bezeichnet. Es besteht aus gleichen Volumina einer 10%igen Silbernitrat-Lösung (A) und 10%igen Natronlauge (B), dem konzentrierter Ammoniak (C) bis zur Auflösung der Silberoxid-Fällung zugesetzt wird. Aldehyde werden zu den entsprechenden Säuren oxidiert, das komplex gebundene Silber-Ion unter Ausbildung eines charakteristischen Silberspiegels zum Metall (Element) reduziert.

### Experiment 19 Nachweis reduzierender Zucker mit der Tollens-Lösung

<b>Materialien</b>	1%ige ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (s. o.), Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spirituslampe
<b>Durchführung</b>	Der Boden des Reagenzglases wird mit Glucose gefüllt. Dann fügt man etwa 1–2 cm hoch Wasser hinzu und erwärmt kurz, bis sich die Glucose weitgehend gelöst hat. Dann fügt man das gleiche Volumen an ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung hinzu und erhitzt vorsichtig bis zum Sieden.
<b>Beobachtungen</b>	Es scheidet sich am Glasrand des Reagenzglases ein Silberspiegel ab.

**Erläuterungen** Silber-Ionen werden durch die reduzierend wirkende Glucose (im Unterschied zur Saccharose) zum elementaren Silber reduziert, das sich in Form eines Spiegels auf dem Glas niederschlägt.

*Tollens* lernte von 1858–1862 in einer Hamburger Apotheke und studierte anschließend Chemie in Göttingen (Promotion 1864). Er wurde 1864 Assistent von Emil *Erlenmeyer* (1825–1909) in Heidelberg, wechselte jedoch noch im selben Jahr zur chemisch-pharmazeutischen Firma Marquart in Bonn. Von 1869–1870 war Tollens Assistent für Chemie an der Universität Coimbra in Portugal, 1870 wurde er Assistent von Friedrich *Wöhler* in Göttingen und habilitierte sich 1872 für analytische Chemie. Ab 1870 war er Professor für Agrikulturchemie und leitete das Institut bis zu seinem Tod. Tollens beschäftigte sich mit den Beziehungen zwischen Zucker und Formaldehyd (Methanal) und beobachtete bereits 1885 die Kondensationsreaktion von Methanal mit Harnstoff. 1873 beschrieb er den Abbau von Zucker durch Schwefelsäure und die Eigenschaften der Raffinose, das aus Zuckerrübenmelasse isolierbare nicht süß schmeckende Trisaccharid aus Galaktose, Glucose und Fructose. 1896 entwickelte er das nach ihm benannte Reagenz zum empfindlichen Aldehydnachweis. Weitere Forschungen beschäftigten sich mit Pentosen (Ribose, Xylose, Arabinose) und deren Umwandlung in Furfurol (= Furfural bzw. 2-Furancarboxaldehyd). Er bestimmte auch durch Messung der Drehung der Polarisations-Ebene des Lichts die spezifischen Drehungen von Trauben- und Rohrzucker (Glucose und Saccharose). Aus den Sulfitabläugen der Celluloseindustrie und aus Holzabfällen gewann er auch Dextrose (Glucose). Als Fazit seiner umfangreichen Arbeiten stellte Tollens fest, dass Zuckermoleküle in Lösung teilweise cyclisiert vorliegen müssten. Für die Zuckerchemie wichtig wurde die von ihm formulierte Zuckerformel, die *Tollenssche Ringformel*, mit einem fünften asymmetrischen Kohlenstoffatom, welche durch die intramolekulare Halbacetal-Bildung auftritt (siehe Anhang). 1888 bzw. 1895 erschien sein »Kurzes Handbuch der Kohlehydrate« in zwei Bänden mit grundlegender Bedeutung.

Emil Hermann *Fischer* (1852–1919), Sohn eines Kaufmannes und Industriellen aus Euskirchen, begann 1869 zunächst eine kaufmännische Lehre in Rheydt, die er jedoch aus gesundheitlichen Gründen abbrechen musste. 1871 begann er ein Chemiestudium in Bonn, 1872 führte er es bei seinem Vetter Otto Fischer in Straßburg fort. Bei Adolf von *Baeyer* (1825–1917) promovierte er 1874 über Fluorescein und verwandte Phthaleinfarbstoffe. Als Assistent wirkte er bei v. Baeyer in München und in Straßburg. 1878 habilitierte er sich in München, wurde 1879

außerordentlicher Professor für analytische Chemie in München, 1881 ordentlicher Professor in Erlangen, ab 1885 in Würzburg und ab 1892 in Berlin. 1884 begann Fischer mit seinen Arbeiten über Zucker. Er synthetisierte Phenylhydrazine (1875 Fischersche Phenylhydrazin-Synthese) zur Charakterisierung von Monosacchariden. Bereits 1887 begann er mit der Durchführung von Zuckersynthesen, ab 1890 mit Polysaccharid-Synthesen, die 1910 mit einer Tetrasaccharid-Synthese gekrönt und abgeschlossen wurden. In Berlin führte er ab 1894 seine bahnbrechenden Arbeiten über die enzymatische Gärung von Zucker durch, aus denen er die These entwickelte, dass Zucker und das »vergärende Agens« konfiguratив-strukturell aufeinander abgestimmt sein müssten – als Vorläuferin der heutigen Schloss-Schlüssel-Theorie der Stereospezifität der Enzyme. Bereits 1902 erhielt er den Nobelpreis für Chemie. In Lehrbüchern unserer Zeit (Beyer-Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*) wird der Name von E. Fischer fast zwanzigmal im Register genannt. Der erste Satz im Abschnitt 4.1 Monosaccharide des genannten Lehrbuches lautet: »Die Aufklärung der Konstitution und des sterischen Baus der Kohlenhydrate ist in erster Linie den Untersuchungen von *Emil Fischer*, *Kiliani* und *Tollens* zu verdanken. Von Fischer stammt u. a. die sogenannte *Fischersche Konfigurationsformel*.« (1889 hatte Kiliani mit Fischer im Zusammenhang mit den Zuckersynthesen die *Kiliani-Fischersche Cyanhydrinsynthese* entwickelt, mit der eine Verlängerung der Kohlenstoffkette von Aldosen – Sammelbezeichnung für Monosaccharide mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen und endständiger Aldehydgruppe – um ein C-Atom möglich wurde.)

Im zwanzigsten Jahrhundert forschte Walter Norman *Haworth* (1883–1950), Sohn des Leiters einer Linoleumfabrik in Chorley (Lancashire) ebenfalls erfolgreich auf dem Gebiet der Zuckerchemie. Haworth studierte ab 1903 in Manchester, 1909 auch in Göttingen, wo er zum Dr. phil. promovierte. 1911 erwarb er auch in Manchester den Doktorgrad DSc. 1912 wurde er Dozent für Chemie an der Universität St. Andrews (Schottland) und 1920 Professor für organische Chemie in Newcastle, ab 1925 an der Universität Birmingham. Ab 1915 forschte er auf dem Gebiet der Zuckerchemie. Von ihm stammt die *Haworthsche Zucker-Methylierung* (Umsetzung von Disacchariden mit Dimethylsulfat), die er zu einer Standardmethode zur Strukturaufklärung bei Zuckern entwickelte. Er bewies die *Ringstruktur der Zucker* und konnte in Arbeiten zwischen 1924 und 1927 zeigen, dass auch in höheren Kohlenhydraten wie Stärke, Zucker in Ringform auftreten. 5-Ringzucker nannte er Furanosen, 6-Ringzucker Pyranosen (siehe Formeln im Anhang). 1937 erhielt er den Nobelpreis für Chemie.

## 5.2 Monosaccharide (mit Experimenten)

### 1. Glucose

Glucose, Dextrose oder Traubenzucker genannt, gehört als Monosaccharid und auch als Baustein vieler hochmolekularer Polysaccharide zu den wichtigsten und am weitesten verbreiteten Kohlenhydraten in der belebten Natur. D-Glucose bildet farb- und geruchlose, süß schmeckende Kristalle und liegt als Monohydrat (Hydratdextrose) vor (Schmelzpunkt 83–86 °C). Über weitere Eigenschaften siehe ausführlich in G. Schwedt *Lebensmittel- und Umweltanalytik mit Teststäbchen*<sup>19)</sup>. Das »D« vor Glucose stammt vom lat. *dexter* und bedeutet Folgendes: Es hat nichts mit dem optische Drehsinn zu tun, obwohl der Name Dextrose historisch von dieser Eigenschaft abgeleitet und 1833 von Jean-Baptiste Biot (1774–1862) entdeckt wurde. Biot erkannte die Abhängigkeit des Drehvermögens von der Konzentration und prägte bereits 1819 den Begriff der spezifischen Drehung. Er sprach die Vermutung aus, dass die Ursache der Drehung der Polarisations-Ebene des Lichts in der Asymmetrie der Moleküle begründet sei. Das »D« zeigt die Strukturverwandtschaft zum D-Glycerinaldehyd an. Das asymmetrische C-Atom mit der höchsten Positionszahl in der offenkettigen *Fischer-Projektion* (siehe Abschnitt 5.1) entscheidet über die Zuordnung zur D- oder L-Reihe: Das C-5-Atom der Glucose weist eine nach rechts weisende OH-Gruppe auf und so zählt Glucose zur D-Reihe. Die L-Form (von lat. *laevus*) ist das genaue Spiegelbild der D-Form. Normalerweise liegt Glucose als  $\alpha$ -D-Glucopyranose (als Aldose bzw. Aldohexose – mit  $\alpha$  wird die Stellung der OH-Gruppe am C-1-Atom bezeichnet) vor; die Aldehyd-Gruppe am C-1-Atom der offenkettigen Form tritt jedoch bei bestimmten Reaktionen wie der *Fehlingschen Reaktion* in Funktion.

D-Glucose kommt in fast allen süßen Früchten vor, meist jedoch an Fructose zu Saccharose gebunden (siehe Abschnitt 5.3). In Weintrauben (-beeren) sind die Gehalte (neben Fructose) am höchsten. Sie wird daher auch als Traubenzucker bezeichnet. Sie ist Baustein zahlreicher Di- bis Polysaccharide, von Saccharose über Dextrine bis zu Stärke und Cellulose. Glucose ist biosynthetisch das Produkt der Photosynthese.

Als Lebensmittel mit hohen Glucose-Gehalten sind folgende zu nennen (in Klammern durchschnittliche Gehalte in %): Honig (33,9), Weintrauben (7,28), Süßkirsche (6,10), Banane (3,80), Pflaume (2,74), Schwarze Johannisbeeren (2,69), Heidelbeeren (2,32).

19) Aulis Verlag, Köln 1997 – Kap. 5 Glucose, S. 53–64

(Über die Gewinnung von Glucose siehe ebenfalls in G. Schwedt *Lebensmittel- und Umweltanalytik mit Teststäbchen*<sup>16)</sup>).

Glucose wird im Handel als Pulver oder auch in Tablettenform angeboten. 1 g Glucose liefert als energiereiches Lebensmittel 16,2 kJ. Dextrose wird daher auch wegen der schnellen Resorption als Kräftigungsmittel und in Nährpräparaten eingesetzt. Wasserfreie Glucose ist auch ein Trägerstoff für zahlreiche Aromastoffe.

Als Ausgangsprodukte für die Gewinnung von Glucose werden Stärken aus Mais, Kartoffeln und Weizen eingesetzt. Diese werden entweder durch thermostabile  $\alpha$ -Amylasen mikrobieller Herkunft (bei 90 °C, pH 6,0) oder durch eine partielle Säurehydrolyse verflüssigt. Die dabei entstandenen Dextrine werden anschließend durch die Amyloglucosidase (aus *Aspergillus niger* – bei pH 4,5 und 60 °C) hydrolysiert. Man erhält auf diese Weise 94–96 % Glucose.

Ein weiteres Reagenz zum Nachweis von Glucose ist *Nylanders Reagenz*. Es besteht aus einer Lösung von 4 g Seignettesalz – Kaliumnatriumtartrat, benannt nach dem französischen Forscher E. *Seignette* (1632–1698) – und 2 g Bismutnitrat in 100 g 8%iger Natronlauge. Es ist wenig spezifisch und wird heute im Gegensatz zur *Fehlingschen Lösung* nur noch selten eingesetzt. Claus Wilhelm Gabriel *Nylander* (1835–1907) war Dozent für Chemie an der Universität Lund, zeitweise auch Regimentsarzt und entwickelte das nach ihm benannte Reagenz zum Glucose-Nachweis im Harn.

## Experiment 20 Nachweis reduzierender Zucker mit Nylanders Reagenz

**Materialien** Natronlauge ( $c = 2 \text{ mol l}^{-1}$ ), Weinsäure, Bismutnitrat (Xi), Glucose, 2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Spirituslampe

**Durchführung** Im Reagenzglas wird in einigen Milliliter Natronlauge ein kleiner Spatellöffel Weinsäure gelöst. Dann fügt man einige (wenige) Kristalle an Bismutnitrat hinzu und löst durch Umschwenken. Nach der Zugabe von einem Spatellöffel Glucose wird in der Flamme der Spirituslampe bis zum Sieden erwärmt. Im zweiten Reagenzglas wird die Menge an Bismutnitrat erhöht, sodass nach dem Lösen ein Bodensatz bestehen bleibt. Nach der Zugabe von Glucose wird ebenfalls bis zum Sieden erwärmt.



<b>Beobachtungen</b>	Im ersten Glas (mit wenig Bismutnitrat) entsteht eine intensiv gelbbraun gefärbte Lösung, im zweiten Glas ein braunschwarzer Niederschlag.
<b>Erläuterungen</b>	In beiden Gläsern entsteht elementares Bismut – als kolloidale Lösung bzw. braunschwarzer Niederschlag – aufgrund der reduzierenden Wirkung von Glucose in alkalischer Lösung.

Eine kurzer Text zum *Traubenzucker* in *Johnstons Chemie des täglichen Lebens* (siehe auch in G. Schwedt: *Chemie und Supermarkt – Informationen zum Einkauf*)<sup>20)</sup>, ist Anregung für ein weiteres Experiment:

»Wenn reife Weintrauben an der Luft getrocknet werden, so bilden sie die wohlbekanntes käuflichen Rosinen. Öffnet man eine solche Rosine, so findet man zahlreiche weißliche, krystallinische, bröckliche Körner darin, welchen einen süßen Geschmack haben...«

## Experiment 21 Traubenzucker in Rosinen

<b>Materialien</b>	Rosinen, 2 Rollrandgläser, 2%ige Kaliumpermanganat-Lösung, Natriumcarbonat, Messer, Lupe 3–5-fache Vergrößerung
<b>Durchführung</b>	Eine (oder zwei bis drei) Rosine(n) wird (werden) mit Hilfe eines Messers quer durchgeschnitten bzw. geöffnet. Unter der Lupe wird die Oberfläche des Rosinen-Inneren betrachtet (siehe Text oben). Dann werden die aufgeschnittenen Rosinen im Glas mit einigen Milliliter warmem Wasser übergossen. Der durch kurzes Schütteln erzeugte Extrakt wird in das 2. Glas gefüllt. Dann fügt man einige Tropfen der Permanganat-Lösung und einen Spatellöffel Natriumcarbonat hinzu.
<b>Beobachtungen</b>	Unter der Lupe sieht man einige kleine weiße Punkte. Im Versuch wird Permanganat nach der Zugabe von Natriumcarbonat sofort entfärbt.
<b>Erläuterungen</b>	Infolge der Trocknung von Weinbeeren zu Rosinen kristallisiert der Traubenzucker, die Glucose, aus, die im folgenden

20) Aulis Verlag, Köln 2006, Kap. 4 Kohlenhydratchemie, S. 81–123

Versuche durch die rasche Oxidation mit Permanganat nachgewiesen wird (auch Fehlingsche Reaktion u. a. Reaktionen zur Glucose verlaufen positiv – s. u.).

Im Lehrbuch *Der Drogist* als »Lehr- und Nachschlagewerk für Drogisten und Apotheker« von Ed. Freise und F. von Morgenstern (um 1930) wird *das Verhalten der Glykose (Glucose) oder Dextrose gegen Reagenzien* ausführlich dargestellt, wonach weitere Experimente möglich sind:

- »1. Mit verdünnter Aetzkalkilösung bis auf 100° C erhitzt, findet starke Bräunung statt (mit dem Geruch nach Karamel).
2. Konzentrierte Schwefelsäure löst trockene Glykose bei gewöhnlicher Temperatur ohne Schwärzung (unter Bildung von Zuckerschwefelsäure).
3. Verdünnte Mineralsäuren bewirken in der Siedehitze die Bildung von Huminsubstanzen wie bei Saccharose.
4. Hefe veranlaßt in nicht konzentrierter Lösung der Glykose direkt die weinige Gärung unter Kohlensäureentwicklung. 1,0 Kohlensäure entspricht 2,0454 Glykose.
5. Stannichlorid verwandelt sie in eine schwarze Masse.
6. Ammoniakalische Silberlösung, mit Glykoselösung bis zum Aufkochen erhitzt, scheidet grauschwarzes Silbermetall ab, also ohne Ansatz eines Silber spiegels (Milchzucker, Dextrin verhalten sich ähnlich.)
7. Ammoniakalische Bleiazetatlösung fällt ein weißliches, in der kalten Fällungsflüssigkeit leicht lösliches, beim Aufkochen aber sich abscheidendes, bräunlich-rot werdendes und dann in der erkaltenden Flüssigkeit wenig lösliches Bleiglykosat.
8. Alkalische Kupferlösung, alkalische Kupritartratlösung mit Glykoselösung gemischt, erfährt allmählich beim Stehen eine Reduktion unter Abscheidung von gelbem Kuprooxydhydrat, dagegen erfolgt beim Erhitzen bis zum Kochen die Reduktion sofort unter Abscheidung von rotem wasserfreiem Kuprooxyd. (Dextrin verhält sich fast ähnlich wie Glykose.)
9. Kupriazetatlösung wird in der Siedehitze in gleicher Weise reduziert (nicht durch Saccharose und Dextrin).

10. Natriumchloridhaltige saure Merkuriazetatlösung (Hagers Reagens auf Glykose), mit der Glykose in der Siedhitze des Wassers (im Wasserbade) erhitzt, wird reduziert und scheidet Merkurioxyd oder Kalomel ab. Dieses Reagens wird dadurch hergestellt, daß 30,0 rotes Merkurioxyd, 30,0 Natronazetat, 50,0 Natriumchlorid und 25,0 Eisessig (oder 100,0 verdünnter Essigsäure) und 400 ccm destilliertem Wasser übergossen, in gelinder Wärme gelöst, mit der genügenden Menge Wasser bis auf ein Volumen von 1000 ccm verdünnt und filtriert werden. Saccharose, Dextrin, Gummi arabikum, Glycerin wirken nicht reduzierend auf diese Lösung, dagegen enthält der normale Harn Stoffe, welche reduzierend wirken.
11. Alkalische Wismutlösung, alkalische Wismuttartratlösung mit Glykoselösung bis zum Kochen erhitzt, erleidet Reduktion unter Abscheidung von schwarz-braune Wismutmetall. Man kann auch die Glykoselösung mit etwas Wismutsubnitrat und Natriumkarbonat versetzen und aufkochen.
12. Kaliumferrizyanid in alkalischer Lösung wird beim Erwärmen zu Kaliumferrozyanid, Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert.
13. Ammoniummolybdatlösung wird in der Siedehitze allmählich reduziert und die farblose Flüssigkeit färbt sich blau (nicht durch Dextrin und Saccharose, jedoch aber in saurer Lösung).
14. Indigokarminlösung, mit Glykoselösung unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat bis zum Aufkochen erhitzt, verliert die blaue Farbe.«

Von diesen zahlreichen Beispielen wurden einige ausgewählt und erprobt: Nr. 3, 8, 9, 12, 13 und 14.

### **Experiment 22 Reaktion mit verdünnter Mineralsäure (3.)**

<b>Materialien</b>	Glucose, Reagenzglas, Spirituslampe, Reagenzglashalter, Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol l}^{-1}$ ; Xi)
<b>Durchführung</b>	Das Reagenzglas wird 5–10 mm hoch mit Glucose gefüllt, die mit wenigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet wird. Dann erhitzt man bis zur Schmelze in der Flamme der Spirituslampe.

- Beobachtungen** In der Schmelze tritt sehr rasch eine braun-schwarze Färbung auf.
- Erläuterungen** Anstelle einer Karamellisierung findet durch den Zusatz von Mineralsäure die vorrangige Bildung von Farbstoffen (Zuckercoleur) statt – siehe Abschnitt 6.3.

### **Experiment 23 Reaktion mit alkalischer Kupfersalz-Lösung – ohne Erhitzen (8.)**

- Materialien** Glucose, Kupfersulfat, Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ), 30-ml-Rollrandglas, Spatellöffel
- Durchführung** Im Glas wird ein Spatellöffel Glucose in wenig Natronlauge gelöst, dann fügt man einige Kupfersulfat-Kristalle und löst durch Schütteln. Die Lösung lässt man 30 Minuten stehen.
- Beobachtungen** Zunächst entsteht eine tiefblaue Lösung. Nach etwa 15 Minuten nimmt die Intensität der blauen Farbe ab. Nach 25 Minuten beobachtet man eine rötliche Trübung (im Unterschiede zur Angabe in »Der Drogist«), aus der sich nach 30 Minuten ein rötlicher Niederschlag absetzt.
- Erläuterungen** Durch die Reduktionswirkung der Aldehydgruppe werden Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer(I)-Ionen reduziert, die in alkalischer Lösung das rote Kupfer(I)oxid bilden.

### **Experiment 24 Reaktion mit Kupferacetat in der Hitze (9.)**

- Materialien** Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spirituslampe, Glucose, Kupferacetat ( $X_n$ ), Spatellöffel
- Durchführung** Ein Spatellöffel Glucose wird in wenig Wasser im Reagenzglas gelöst. Man fügt einige Kristalle des Kupferacetats hinzu und erhitzt in der Flamme der Spirituslampe bis zum Sieden. Danach lässt man das Glas noch einige Zeit stehen und stellt die Veränderungen fest.

<b>Beobachtungen</b>	Beim Erhitzen entsteht langsam aus der grünlichblauen Lösung ein gelb- bis rotbrauner Niederschlag. Nach einiger Zeit außerhalb der Flamme setzt sich ein deutlich rot gefärbter Niederschlag am Boden des Reagenzglases ab.
<b>Erläuterungen</b>	Im Unterschied zur klassischen <i>Fehling-Reaktion</i> verläuft die Reduktion aus neutraler Lösung langsamer.

### **Experiment 25 Reaktion mit Kaliumhexacyanoferrat(III), mit rotem Blutlaugensalz (12.)**

<b>Materialien</b>	Kaliumhexacyanoferrat(III), Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ), Reagenzglas, Spirituslampe, Reagenzglashalter
<b>Durchführung</b>	Einige Kristalle des roten Blutlaugensalzes werden im Reagenzglas in 1–2 ml Natronlauge gelöst. Dann fügt man einen kleinen Spatellöffel Glucose hinzu und erhitzt in der Flamme der Spirituslampe.
<b>Beobachtungen</b>	Beim Erwärmen verschwindet die intensive gelbe Farbe der Blutlaugensalz-Lösung fast ganz. Dann tritt in der Hitze eine intensive Rotbraunfärbung auf.
<b>Erläuterungen</b>	Die aus dem Hexacyanoferrat-Komplex dissoziierbaren Eisen(III)-Ionen oxidieren die Glucose zur Gluconsäure. Beim weiteren Erhitzen findet dann die Bildung von Zuckercouleur statt.

### **Experiment 26 Erhitzen mit Eisen(III)salz (13.)**

<b>Materialien</b>	5%ige Eisen(III)sulfat-Lösung, Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ), Glucose, Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spirituslampe
<b>Durchführung</b>	Ein Spatellöffel Glucose wird in wenigen Millilitern Natronlauge gelöst. Dann fügt man einige (wenige) Tropfen der Eisen(III)sulfat-Lösung hinzu und erhitzt in der Flamme der Spirituslampe bis zum Sieden.

<b>Beobachtungen</b>	Zunächst fällt braunes Eisen(III)hydroxid aus. Beim Erhitzen entsteht ein schwarzer Niederschlag. Auch die Lösung ist dunkelbraun gefärbt.
<b>Erläuterungen</b>	Eisen(III)-Ionen werden zu Eisen(II)-Ionen reduziert und bilden in der Hitze schwarzes Eisen(II)oxid. Die Glucose wird zur Gluconsäure oxidiert. Es entsteht außerdem in der alkalischen Lösung beim weiteren Erwärmen Zuckercouleur wie im Experiment Nr. 25.

### **Experiment 27 Reaktion mit Indigokarmin bzw. Indigo (14.)**

<b>Materialien</b>	Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Spirituslampe, Glucose, Indigo, Indigokarmin, Soda, Spatellöffel
<b>Durchführung</b>	Die intensiv blau gefärbte Lösung (Indigokarmin: Dinatriumsalz der Indigosulfonsäure) bzw. Suspension (des Indigos) werden nach dem Zusatz von einem Spatellöffel Natriumcarbonat (Soda) und etwa der gleichen Menge an Glucose in der Flamme der Spirituslampe vorsichtig bis zum Sieden erhitzt.
<b>Beobachtungen</b>	In der Indigosuspension wird ein Farbumschlag über grün nach grüngelb, in der Lösung von Indigokarmin über rot nach gelb beobachtet.
<b>Erläuterungen</b>	In beiden Fällen wird Indigo infolge der Reduktionswirkung der Glucose in der sodaalkalischen Lösung über Zwischenstufen teilweise zum Küpenfarbstoff (Leukoindigo) reduziert, der mit Sauerstoff wieder zum Indigoblau oxidiert werden kann. In der Tuchfärberei erfolgt die Reduktion heute durch Dithionit. Im Altertum wurde dem Indigo (in Teigform als Indigoküpe) Harn (mit reduzierenden Substanzen, darunter in geringer Menge auch D-Glucose als Harnzucker) zugesetzt.

## **2. Fructose**

Bei dem nach seinem Vorkommen in fast allen Früchten als Fruchtzucker (Fructose) genanntem Monosaccharid befindet sich die Carbonylgruppe am C-2-Atom und gehört deshalb zu den Ketosen (nicht zu den Aldosen – vergleiche Glu-

cose). Fructose dreht die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach links, wirkt reduzierend und zählt wegen des Abbaus der natürlich vorkommenden Form zu D-Glycerinaldehyd trotzdem zur D-Reihe. Sie wurde früher auch Lävulose (lat. laevus: links) im Unterschied zur Dextrose genannt. Die Schmelztemperatur (unter Zersetzung) beträgt 102–104 °C. Fructose ist vor allem in Weintrauben, Bananen, Äpfeln und Birnen enthalten, gebunden in der Saccharose (siehe Abschnitt 5.3). Sie kristallisiert sehr schwer und hat einen Energiewert von 17,15 kJ 1 g<sup>-1</sup>. Fructose wird als Zuckeraustauschstoff in der Diätetik von Lebererkrankungen, Gallenleiden und Störungen der Bauchspeicheldrüse sowie in der Altersernährung eingesetzt. Außerdem verwendet man Fructose wegen der 1,2-fachen Süßkraft (im Vergleich zur Saccharose) auch zur Reduzierung des Nahrungsenergiewertes von Getränken, Desserts, Konfitüren, Süß- und Backwaren (in Konzentration bis zu 0,2 %). Bei längerem Kochen von Obsterzeugnissen wird Fructose infolge des Säuregehaltes in Glucose umgewandelt.

Zur Gewinnung von Fructose geht man vom Kohlenhydrat *Inulin* aus (hauptsächlich aus Fructose bestehendes Polysaccharid, aus den Wurzeln verschiedener Pflanzen, auch Alantstärke genannt). Inulin wird durch Säuren und Enzyme gespalten. Zur Herstellung aus Saccharose nach der Hydrolyse (Erzeugung von Invertzucker) ist wegen der schwierigen Trennung von Glucose und Fructose eine enzymatische Umwandlung der Glucose (mittels Isomerase) erforderlich.

Im Pflanzenreich kommt Fructose in freier Form neben der Glucose z. B. in Honig, Äpfeln und Pflaumen vor. Sie bildet eine gummiartige, nicht kristallisierende Masse. Der feste Bestandteil sonst zähflüssigen Honigs besteht überwiegend aus Fructose.

Fructose ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

## Experiment 28 Löslichkeitsvergleich von Fructose und Glucose

<b>Materialien</b>	Spiritus (F), zwei hohe 25-ml-Bechergläser, Heizplatte, Fructose, Glucose
<b>Durchführung</b>	Die Böden der Bechergläser werden mit Fructose bzw. Glucose bedeckt. Dann fügt man jeweils 10 ml Spiritus hinzu und erwärmt beide Gläser gleichzeitig auf der Heizplatte.
<b>Beobachtungen</b>	Die Fructose löst sich schneller als die Glucose.

**Erläuterungen**

Glucose liegt als Monohydrat (Hydratglucose) vor und ist in Alkohol wegen des gebundenen Wassermoleküls weniger gut als die wasserfreie Fructose löslich. Auch im Wasser ist Glucose schwerer löslich als der Rohr- oder Rübenzucker. Glucose kann wasserfrei aus Ethanol oder Pyridin (als  $\alpha$ -Glucose mit einem Schmelzpunkt (Zersetzung) bei 146 °C, bzw.  $\beta$ -Glucose, Schmelzpunkt 150 °C – als Hydratdextrose: Schmelzpunkt 83–86 °C, Fructose Zersetzung bei 106 °C) kristallisiert werden.

**5.3 Di- und Oligosaccharide (mit Experimenten)****1. Saccharose**

Die farblosen, süß schmeckenden Prismen der Saccharose (Rohr- oder Rübenzucker, früher auch Sukrose genannt) schmelzen bei 185–186 °C unter Zersetzung und Karamellisierung. Saccharose löst sich in Wasser (200 g in 100 g Wasser bei 20 °C, 400 g bei 100 °C), nur wenig jedoch in Alkohol (Ethanol – siehe Experiment 28 in 5.2). Die wässrige Lösung reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Durch Säuren und Enzyme (Invertase) wird sie in die Bausteine Glucose und Fructose gespalten, den sogenannten *Invertzucker*. Saccharose dreht die Ebene des linear polarisierten Lichtes nach rechts. Saccharose geht vollständig in den Energiestoffwechsel ein; 1 g entsprechen einer Energieabgabe von 1,66 kJ.

Saccharose, im Allgemeinen als *Zucker* bezeichnet, zählt zu den Grundnahrungsmitteln. Neben Zuckerrohr und Zuckerrübe weisen höhere Gehalte vor allem Zuckermais und -hirse (10–18 %), Zuckerahorn (3–4 %) und die Süßkartoffel (2–3 %) auf. Geringere Konzentrationen sind in Steinobst, Kürbis, Ananas und Gemüse zu finden.

**Experiment 29 Oxidation von Saccharose in sodaalkalischer Lösung****Materialien**

Rollrandglas, Saccharose, 2%ige Kaliumpermanganat-Lösung, Natriumcarbonat

**Durchführung**

Der Boden des Glases wird mit Zuckerkristallen bedeckt, die man in etwa 5–10 ml Wasser löst. Dann fügt man soviel an Permanga-



nat-Lösung hinzu, dass eine deutlich rot gefärbte Lösung entsteht. Zuletzt fügt man einen Spatellöffel Natriumcarbonat hinzu und löst durch Umschwenken des Glases.

**Beobachtungen** Im Unterschied zur Oxidation von Glucose (und auch Fructose oder Lactose) findet innerhalb von 0,5–2 Minuten keine sichtbare Veränderung der Farbe statt. Danach jedoch färbt sich die Lösung langsam gelb bis gelbbraun.

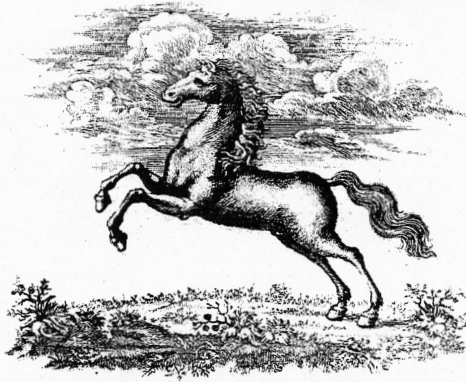
**Erläuterungen** Saccharose ist kein reduzierender Zucker – in Bezug auf die Fehlingsche Reaktion. Offensichtlich wird in sodaalkalischer Lösung jedoch nicht nur der Ring geöffnet, sondern teilweise die Saccharose-Moleküle auch in Glucose- und Fructose-Bausteine gespalten.

## 2. Lactose

Lactose (Milchzucker) ist ein Disaccharid aus Glucose und Galaktose. Die Galaktose zählt zu den Hexosen (6 C-Atome je Molekül). Lactose kristallisiert als Monohydrat in monoklinen, farblosen Kristallen und schmeckt schwach süß. Lactose ist das spezifische Kohlenhydrat der Milch mit artenspezifisch unterschiedlichen Gehalten (Frauenmilch  $7 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  – Kuhmilch  $4,5 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  – Kamelmilch  $4,8 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  – Schafsmilch  $4,6 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  und Ziegenmilch  $4,2 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ ). Lactose reduziert die Fehlingsche Lösung, löst sich in Wasser gut, dagegen in Alkohol nur wenig. Der Milchzucker wirkt schwach abführend und hat etwa den Nährwert von Saccharose. Durch Mineralsäuren und durch das Enzym  $\beta$ -Galaktosidase (früher Lactase genannt) spaltbar. Die physiologische Verdauung erfolgt ebenfalls über dieses Enzym, das bei Säuglingen und Kindern reichlich gebildet wird. Bei vielen Asiaten und Afrikanern jedoch ist das Enzym kaum vorhanden, sodass beim Genuss von Milch Verdauungsstörungen (Krämpfe, Diarrhoe) auftreten können.

Lactose wird aus Lab- oder Sauermolke gewonnen – durch Einstellen auf pH 4,7 und Erhitzen durch Einleiten von Wasserdampf auf 95–98 °C. Dabei wird das Milchalbumin abgetrennt und die enteiweißte, filtrierte Flüssigkeit in einem mehrstufigen Verdampfer konzentriert und dabei von Milchsalzen befreit. Beim weiteren Eindampfen scheidet sich dann gelblich gefärbte Roh-Lactose mit einem Wassergehalt von 12–14 % ab. Die Raffination erfolgt durch Lösen, Filtrieren und nochmaliges Kristallisieren. Auf diese Weise erhält man als weißes Produkt  $\alpha$ -Lactose. Erhitzt man davon eine 60%ige Lösung auf wenig mehr als

D. Georg Rudolph Lichtensteins  
 Abhandlung  
 vom  
**Milchzucker**  
 und  
 den verschiedenen Arten desselben.



Braunschweig

In Verlag der Fürstlichen Waisenhausbuchhandlung 1772.

Abb. 36 Erste Veröffentlichung über Milchzucker von Georg Rudolph Lichtenstein (1747–1807), Helmstedt (1769 Dr. med., 1774 ao. Professor der Medizin in Helmstedt, 1780 Erwerb der »Fürstlichen Apotheke«, 1804 Garnisonsarzt in Braunschweig).

93,5 °C, so entsteht  $\beta$ -Lactose mit besserer Verdaulichkeit, höherer Süßkraft und Löslichkeit.

Liebig beschäftigte sich im Rahmen seiner Forschungen über Fleisch auch intensiv mit dem Milchzucker, der Lactose, und schrieb darüber in den populärwissenschaftlichen *Chemischen Briefen* (Ausgabe 1865) – (mit Anregungen zu Experimenten):

»Die Eigenschaften des Milchzuckers als eines Bestandtheiles der Milch und eines Productes des thierischen Lebensprocesses sind von besonderem Interesse; bis jetzt ist der Milchzucker nur in der Milch und

nach neueren Untersuchungen auch in den Hühnereiern, wiewohl nur in geringer Menge, aufgefunden worden.

Der Milchzucker kommt im Handel in oft zolldicken krystallinischen Krusten vor, welche gewöhnlich wegen mangelnder Sorgfalt und Reinlichkeit bei seiner Darstellung gelblich, oft gelbbraun und von schmutzigem Ansehen sind. Durch eine neue Krystallisation erhält man denselben, namentlich bei Anwendung von Kohle zum Entfärben der Lösung, blendend weiss, in harten, zwischen den Zähnen krachenden, durchscheinenden, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Prismen.

Der krystallisirte Milchzucker löst sich in 5 bis 6 Theilen kaltem Wasser, ohne einen Syrup zu bilden; die Kristalle auf die Zunge gebracht, besitzen einen schwach süssen Geschmack; in der Lösung ist derselbe etwas hervorstechender. Durch den Milchzucker empfängt die Milch die Eigenschaft, in gelinder Wärme sich selbst überlassen, in Gährung überzugehen. Die gegohrene Milch liefert durch Destillation einen wahren (sehr übel nach Buttersäure und faulem Käse riechenden) Branntwein, welcher, aus Pferdemiclilch bereitet, in der Tartarei und in dem Lande der Kirgisen und Kalmuken ganz allgemein im Gebrauch ist. Die Leichtigkeit, mit welcher der Milchzucker in Milchsäure übergeht (...), ist von dem Sauerwerden der Milch Jedermann bekannt.

Ausgezeichnet ist die Fähigkeit des Milchzuckers, bei Gegenwart von Alkalien Sauerstoff aufzunehmen. Macht man eine Auflösung von Milchzucker durch Zusatz von Ammoniak alkalisch und setzt alsdann ein Silbersalz hinzu, so wird bei gelindem Erwärmen das Silberoxyd reducirt und das Silber auf dem Glase in Gestalt eines spiegelnden Ueberzugs, oder in grauen Flocken niedergeschlagen. Eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Milchzucker löst Kupferoxyd mit einer schönen blauen Farbe auf; diese Mischung wird in der Wärme roth, indem sich alles Kupfer als Kupferoxyd abscheidet; in beiden Fällen wird der Sauerstoff des Silberoxydes ganz, der des Kupferoxyds zur Hälfte von den Bestandtheilen des Milchzuckers aufgenommen.

Eine alkalische Lösung von Milchzucker löst Eisenoxyd und andere Metalloxyde auf, in Berührung damit wird blauer Indigo entfärbt; er löst sich darin zu einer wahren Indigküpe auf.

Durch den Einfluss vieler Fermente und besonders leicht in Gegenwart von Kalk, wird die aus dem Milchzucker entstehende Milchsäure in Buttersäure, welche zu der Gruppe der fetten Säuren gehört, übergeführt;

durch Oxydation mittels Salpetersäure liefert der Milchzucker Kohlen- säure, Oxalsäure und Schleimsäure; setzt man zu einer Auflösung von Milchzucker in Wasser etwas Schwefelsäure, so verwandelt sich derselbe sehr rasch und schnell in Traubenzucker.«

### Experiment 30 Lactose reduziert schwarzes Kupferoxid

**Materialien** Milchzucker (Lactose), Kupfersulfat (Xn), Natriumcarbonat, Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Spirituslampe, Spatellöffel

**Durchführung** Im Reagenzglas werden einige Kupfersulfat-Kristalle in wenig Wasser gelöst und nach der Zugabe von einem Spatellöffel Natriumcarbonat in der Flamme der Spirituslampe bis zum Auftreten eines schwarzen Niederschlages erhitzt. Die Lösung wird vom sich am Boden absetzenden Niederschlag abgegossen, dann wird mit Wasser gespült.

Anschließend fügt man dem schwarzen Rückstand wieder einige Milliliter Wasser und einen Spatellöffel Lactose hinzu, schüttelt kräftig um und erhitzt schließlich in der Flamme.

**Beobachtungen** Wie von *Liebig* beschrieben löst sich ein Teil des Niederschlages zunächst unter schwacher Blaufärbung auf; in der Siedehitze bildet sich dann ein intensiv rot bis rotbraun gefärbter Niederschlag.

**Erläuterungen** Im Prinzip liegt der Reduktion die *Fehlingsche Probe* zugrunde – mit dem Unterschied, dass Kupfer(II)oxid zunächst in alkalischer Lösung durch wenig gebildete Milchsäure (unter Aufnahme von Sauerstoff) angelöst und dann die Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer(I)-Ionen reduziert sowie als Kupfer(I)oxid ausgefällt werden.<sup>21)</sup>

21) (Durch Kaliumpermanganat wird Lactose ebenfalls erst in alkalischer bzw. sodaalkalischer Lösung oxidiert – unter Bildung von Mangan(IV)oxid-Hydraten.)

#### 5.4 Gelierzucker – zum Gelieren oder Verdicken (mit Experimenten)

Als *Gelierzucker* bezeichnet man Produkte aus Zucker (Saccharose im Allgemeinen, Fructose speziell für Diabetiker), die zumindest teilweise mit Pektinen überzogen sind und eine Genusssäure wie Citronen- oder Weinsäure enthalten.

*Pektine* (E 440) zählen zu den Kohlenhydraten und enthalten mit Methanol veresterte Galakturonsäure-Bausteine (Galakturonsäure – Zuckersäure aus dem Monosaccharid Galaktose, Baustein des Milchzuckers, »verwandt« mit Glucose). Außerdem sind sie auch teilweise acetyliert – mit Molmassen zwischen 50 000 und 150 000 g mol<sup>-1</sup>. Rohstoffe für die Gewinnung sind Apfeltrester, Citrusschalen und auch Zuckerrübenschnitzel. Die daraus industriell durch Extraktion bei pH 1,5–3,0 und 60–100 °C gewonnenen Produkte stellen getrocknet weiße bis gelbliche Pulver dar. Durch hohen Zuckerzusatz und im Säuren entstehen beim Erhitzen mit Früchten aus diesen Hydrokolloiden stabile Gele. Gelierzucker, die mit Früchten im Verhältnis 1:1 eingesetzt werden, enthalten 98 % Saccharose, 1 % Pektin und 0,8 % Citronen- oder Weinsäure. Werden *amidierte Pektine* (Austausch der Methoxyl- durch Amidgruppen) verwendet, so verringert sich die erforderliche Menge an Gelierzucker (Gelierzucker mit den Angaben 2:1, 3:1). Wird *Einmachzucker* (ohne Pektine) eingesetzt, so müssen für 1 kg Früchte 150–500 g Zucker (je nach Art der Früchte, d. h. deren naturgegebenem Pektingehalt) eingesetzt werden.

### Experiment 31 Gelierzucker mit Pektin

- Materialien** Naturtrüber Apfelsaft, Gelierzucker 3:1, 100-ml-Becherglas, zwei große Rollrandgläser (30 oder 50 ml), Löffel, 50-ml-Messzylinder, Waage, Heizplatte
- Durchführung** Im Becherglas werden 12,5 g Gelierzucker eingewogen. Dann fügt man 30 ml »naturtrüben« Apfelsaft hinzu, kocht auf und lässt unter Rühren mit dem Löffel ca. 4 Minuten sprudelnd kochen. Ein Teil davon wird in ein Rollrandglas gegossen und nach dem Verschließen abgekühlt (z. B. unter fließendem Wasser).
- Beobachtungen** Nach dem Abkühlen verfestigt sich der Apfelsaft zu einem Gelee.

**Erläuterungen** Die Gelbildung wird sowohl durch den hohen Zuckergehalt als auch durch die Vernetzung der Pektine im Säuren durch Wasserstoffbrücken verursacht<sup>22)</sup>.

Anstelle des Geliermittels Pektin werden neuerdings Produkte mit einem Verdickungsmittel wie *Karrageen* (E 407) angeboten, womit eine vergleichbare Festigkeit auch ohne Erhitzen, nämlich mechanisch erreicht werden kann. Carrageen besteht aus D-Galaktose-Bausteinen und zählt zu den unverzweigten Polysacchariden. Es ist nach einem Ort an der Westküste Irlands benannt worden. Es enthält auch bis zu 40 % Sulfatreste, die Molmassen schwanken zwischen 200 000 und 800 000 g mol<sup>-1</sup>. Es wird als Gemisch aus Rotalgen durch Extraktion mit heißem Wasser gewonnen. Ein im Handel befindlicher *Express Gelier Zucker* (Dr. Oetker) für Gelierungen in der Mikrowelle enthält neben *Apfel-Pektin* das Verdickungsmittel *Xanthan*. Für 300 g Früchte werden 150 g des Produktes empfohlen. Xanthan ist ein mikrobiell erzeugtes Polysaccharid, das auf biosynthetischem Wege mit Glucose, Saccharose oder Stärkeprodukten durch das Bakterium *Xanthomonas campestris* gewonnen wird. Die Molmasse beträgt über 1 Million g mol<sup>-1</sup>. Bausteine sind Glucose, Mannose und Glucuronsäure. Es bildet bereits in kaltem Wasser hochviskose, pseudoplastische Lösungen.

### Experiment 32 Verdickungsmittel zur Gelierung

**Materialien** Wie im Experiment 31, anstelle von Gelierzucker 3:1 z. B. Diamant *Gelier-Zauber* (mit Carrageen), Küchen-Rührstab (und dafür passendes Becherglas)

**Durchführung** In einem Becherglas werden 15 g *Gelier-Zauber* eingewogen und 15 ml naturtrüber Apfelsaft hinzugefügt. Mit Hilfe eines Rührstabes wird das Gemisch gerührt.

**Beobachtungen** Nach kurzer Rührzeit tritt eine Verfestigung ein.

**Erläuterungen** Die Polysaccharide haben die Eigenschaften, Wasser aufzunehmen und dabei zu quellen d. h. Hydrogele zu bilden. Vernetzungen durch Hydronium-Ionen (durch den Zusatz von Säuren – siehe Experiment 31) finden nicht statt.

22) ausführlich in: G. Schwedt, *Taschenatlas der Lebensmittelchemie*

## 5.5 Krankheiten durch Zucker – zur Physiologie der Kohlenhydrate

In der *Chemie des täglichen Lebens*<sup>23)</sup> berichtet M. Melching über die Geschichte der »Zuckerkrankheit« und dem Wissensstand zu seiner Zeit wie folgt:

» Schon den Ärzten des Altertums fielen Kranke auf, die außerordentlichen Durst zeigten. Sie glaubten, es handle sich da um eine Erkrankung, bei der das getrunkene Wasser die Nieren zu schnell durchströme, und im Anschluß an das griechische Wort *diabaino* (durchfließen) nannten sie deshalb die Krankheit *Diabetes*. Sie standen ihr macht- und ratlos gegenüber. Vom süßen Geschmack manchen Harns sprechen zuerst indische Ärzte im fünften Jahrhundert nach Christus. Im Abendlande spricht wohl auch *Paracelsus* um 1520 als einer der ersten von ihm, aber ebenfalls noch ohne die Süße in Zusammenhang mit der Harnruhr, die wir heute Zuckerkrankheit nennen, zu bringen. So blieb denn genaueres über die Harnruhr unbekannt, bis *Dobson* 1770 den chemischen Nachweis des Zuckers im Harn erbrachte, und daraufhin wurde die Diät, die die Zuckerkranken erhalten sollten, von dem Arzt *Rollo* im Jahre 1797 angegeben. Seine Theorie ist erstaunlich einfach, und mit ihrer Hilfe hat die Zuckerkrankheit seitdem viel von ihrer Gefährlichkeit verloren. *Diese Diät verursacht den Zuckerkranken und ihrer Umgebung oft hinsichtlich des erlaubten und verbotenen Genusses von Speisen und Getränken Kopfzerbrechen, ist aber für uns im Anschluß an unsere jetzigen Kenntnisse geradezu selbstverständlich.* Denn Eiweiß kann nicht in Zucker übergehen, da zwischen ihm und Zucker ein chemischer Zusammenhang kaum besteht (das ereignet sich nur in den allerschwersten Stadien der Zuckerkrankheit, in welchen der ganze Stoffwechselumsatz des Körpers bereits so in Unordnung geraten ist, daß die gewöhnliche Art der Ausnutzung im Körper gar nicht mehr stattfindet.) Ebenso ist ein näherer chemischer Zusammenhang zwischen Fett und Zucker nicht vorhanden, und so werden weder Eiweiß noch Fett zur Entstehung von Zucker im Körper Veranlassung geben. Wohl aber haben wir uns jetzt überzeugt, wie nahe Stärke und Zucker einander stehen und wie leicht Stärke in Zucker übergeht.

Genießt man z. B. Brot, so geht sein Stärkemehlgehalt durch die Verdauung im Darm in Zucker über, und dieser wird, da er wasserlöslich

<sup>23)</sup> Lassar-Cohn, 11. Aufl., 1925

ist, von da aus mittels Diffusion vom Körper aufgenommen und gelangt so in die Blutbahn. Das Stärkemehl wird also im Körper durch seinen Übergang in Zucker zum Nahrungsmittel. Im gesunden Körper wird der Zucker sodann völlig für die Erhaltung des Körpers verbraucht, und sein Kohlenstoffgehalt wird schließlich als Kohlensäure ausgeatmet, sein Wasserstoffgehalt zu Wasser oxydiert, wir finden daher keinen Zucker im Urin. Durch den Körper des Zuckerkranken dagegen geht ein Teil des Zuckers ungenutzt durch und wird als Zucker im Urin ausgeschieden, wo ihn die chemische Analyse leicht nachweist. Der Körper des Zuckerkranken arbeitet also nicht mehr normal, nutzt den in die Blutbahn gelangten Zucker nicht mehr vollständig nach Art des gesunden Körpers aus. Das Auffinden von Zucker im Urin ist somit ein Zeichen für das nicht mehr tadellose Arbeiten des Körpers.

*Ein Zuckerkranker wird also bei Eiweiß- und Fettnahrung, wenn er demnach Fleisch, Eier, Butter oder ähnliches, somit hauptsächlich Nahrung tierischen Ursprungs genießt, keinen Zucker abscheiden, und deshalb ist seine Diät die, daß er sich, soweit er es zu ertragen vermag, möglichst an Eiweiß- und Fettnahrung hält. Als Fettnahrung können auch das Olivenöl und ähnliche Pflanzenöle dienen. Dagegen werden der Zucker selbst und aus Mehl bereitete Speisen, also Brot und Kartoffeln, sowie Obst, kurzum so ziemlich alle dem Pflanzenreich entstammenden Nahrungsmittel, die doch, wie wir auseinandergesetzt und wie aus ihren Analysen ersichtlich ist, meist einen hohen Gehalt an Stärkemehl haben, bei Zuckerkranken zur Zuckerausscheidung im Urin Veranlassung geben. Deshalb werden denn die dem Pflanzenreich entstammenden Nahrungsmittel, abgesehen von den Ölen, von den Zuckerkranken möglichst gemieden werden müssen.*

In chemischer Beziehung stehen sich also, wie wir jetzt genügend erörtert haben, Fette und Kohlenhydrate als Nährstoffe gleich. Man kann somit die Kraft, die ein gegessenes Butterbrot dem Körper zuführt, genau durch ein mit Honig bestrichenes Brot ersetzen. Aber trotzdem sind Fette und Kohlenhydrate kein Ersatz füreinander mit Bezug auf die Küche. Kann man doch z. B. Kaffee nicht mit Butter versüßen und Fleisch nicht mit Honig bestreichen.

In nicht sehr schweren Stadien der Krankheit, und die Krankheit tritt ja glücklicherweise selten schwer auf, wird der Kranke noch einen bedeutenden Teil des Stärkemehls der Nahrungsmittel nutzbar für die



Ernährung seines Körpers verwerten, diesen Teil also nicht als Zucker ausscheiden. Deshalb bleibt den meisten Zuckerkranken ein wenig Semmel, Roggenbrot, Äpfel usw. zu genießen gestattet. Der nicht schwer Zuckerkrankte wird also nicht etwa alles von ihm verzehrt, sondern nur einen kleinen Teil des in seinen Speisen enthaltenen Stärkemehls, ohne es für seine Ernährung verwendet zu haben, also ohne es seinem Körper nutzbar gemacht zu haben, durch den Harn in Form von Traubenzucker verlieren. (...)

Nach den gegenwärtigen Anschauungen der Ärzte hängt die Zuckerkrankheit mit der »inneren Sekretion« zusammen. Es ist erst in den letzten Jahren bekannt geworden, daß die Bauchspeicheldrüse ein Hormon unmittelbar an die Blutbahn abgibt, das sogenannte Insulin, welches den normalen Ablauf des Kohlehydratstoffwechsels bestimmt. Arbeitet die Bauchspeicheldrüse nicht mehr ordentlich, so daß das genannte Hormon fehlt, dann geht der Zucker unabgebaut durch den Körper und scheidet sich im Harn aus.

Man hat dieses Hormon Insulin aus der Bauchspeicheldrüse von Schlachttieren dargestellt und das Präparat Zuckerkranken mit gutem Erfolge in die Blutbahn eingespritzt. Durch den Mund läßt sich das Mittel nicht einnehmen, weil es durch Pepsin und Trypsin zerstört wird.«

Haushaltszucker und Stärke werden im Körper zu Glucose abgebaut. Diese kann leicht über die Darmwand in das Blut aufgenommen werden, wodurch ein schneller Anstieg des Blutzuckergehaltes (-spiegel) erfolgt. Daraufhin entsendet die Bauchspeicheldrüse *Insulin* (ein Peptidhormon) in das Blut. Die Geschwindigkeit der Insulin-Sekretion wird durch die Höhe der Blutglucose-Konzentration bestimmt. Der Übergang von Glucose aus dem Blut in die Zelle wird durch die Bindung an Insulin-Rezeptoren beschleunigt. Besteht ein Mangel an Insulin, so hat die Erhöhung des Blutzuckerspiegels schwere Störungen im Fettstoffwechsel zur Folge. Sie führen zu einer erhöhten Fettsäurekonzentration im Blut und damit verbunden zu einer erhöhten Fettsäureoxidation in der Leber. Es entstehen vermehrt Ketone (wie Aceton) im Blut und es findet eine Übersäuerung (Ketoacidose) statt. 1921 wurde Insulin von Frederick Grant *Banting* (1891–1941, kanadischer Physiologe, 1923 Nobelpreis für Physiologie und Medizin) und Charles Herbert *Best* (1899–1978, amerikanisch-kanadischer Physiologe) erstmals isoliert und 1926 in kristalliner Form dargestellt. Die chemische Struktur (aus zwei Polypeptidketten A und B mit 21 bzw. 30 Aminosäuren, durch zwei die

Funktion bestimmende Disulfidbrücken verbunden) wurde in den 1940er Jahren durch Frederick Sanger (geb. 1918, engl. Biochemiker, 1958 und 1980 Nobelpreis für Chemie) aufgeklärt. Mitte der 1960er Jahre gelang Helmut Zahn (1916–2004, Textilchemiker, Direktor des Deutschen Wollforschungsinstitutes) in Aachen (gleichzeitig mit zwei weiteren Forschergruppen) die Totalsynthese. Exponate dazu sind im *Deutschen Museum Bonn* mit dem Schwerpunkt der Forschung nach 1945 ausgestellt.

Die Verdauung der Stärke beginnt bereits im Mund – mit Hilfe der Speichela-my-lase. Im Dünndarm und in der Dünndarm-Mukosa (-schleimhaut) findet dann ein weiterer Abbau durch Pankreasamylase, Maltase und Oligo-1,6-Glucosidase zum Endbaustein Glucose statt. Insgesamt werden die beim Stärkeabbau anfallende Maltose und die Disaccharide Saccharose und Lactose von den Mukoszellen aufgenommen und durch entsprechende Enzyme, die Disaccharidasen, in deren Monosaccharide gespalten. Glucose wird durch einen aktiven Transportmechanismus (s. o.), die anderen Monosaccharide aber durch passive Diffusion (durch Zellmembranen) absorbiert. Die Monosaccharide werden nach der Absorption entweder zur Energiegewinnung direkt abgebaut (zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Energie), temporär als Glykogen in den Muskeln gespeichert oder zur Fettsynthese verwendet. Die Glucose kann von allen Zellen im Körper verwertet werden. Vor allem die Gehirnzellen benötigen Glucose.

Nach dem heutigen Wissensstand wird die Krankheit *Diabetes mellitus* als Autoimmunreaktion verstanden, welche die Bauchspeicheldrüse schädigt (Typ 1), oder als Disposition zur Insulinresistenz (Typ 2), die besonders durch Übergewicht und Bewegungsmangel gefördert wird, mit der Folge eines ständig erhöhten Blutzuckerspiegels. Darüber hinaus ist Zucker mit für die Entstehung von *Zahnkaries* verantwortlich, da die im Mundraum natürlicherweise vorkommenden Bakterien überschüssigen Zucker in Säuren umwandeln, welche vor allem Calcium aus dem Zahnschmelz lösen können.