

# Sukkerbestemmelse i Hø og Roer. I.

Af R. K. Kristensen.

## 103. Beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

De i nærværende Beretning omhandlede Arbejder er et Led i de kemiske Undersøgelser, der udføres i Forbindelse med de ved Samarbejde mellem det landøkonomiske Forsøgslaboratorium, Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur og den lokale Forsøgsvirksomhed iværksatte Forsøg til Belysning af forskellige Foderafgrøders Næringsværdi. Undersøgelserne er udførte paa Forsøgslaboratoriet, der har stillet Lokaler m. v. til Raadighed. De er planlagte og udførte af Bestyrer R. K. Kristensen, der ligeledes har affattet Beretningen.

Bestyrerne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

Den vægtanalytiske Sukkerbestemmelse hviler paa det Forhold, at en Del Sukkerarter reducerer en alkalisk Opløsning af et Kobbertveiltesalt under Udskilning af Kobberforilte, idet man benytter den saakaldte Fehlings Vædske, en Blanding af Kobbersulfat, Seignettesalt (vinsurt Kali-Natron) og Natronhydrat (Seignettesaltet forhindrer, at Kobberet fældes som Hydroxyd af det tilstedeværende Natron). En vis Mængde af den sukkerholdige Opløsning koges med Overskud af Fehlings Vædske, og det udskilte Kobberforilte er da Maal for, hvor meget Sukker der har været i Opløsningen. Medens Druesukker og flere andre Sukkerarter reducerer Fehlings Vædske direkte, er dette ikke Tilfældet med Rørsukker. Hvis Opløsningen indeholder Rørsukker, maa den først inverteres ved Kogning med fortyndet Saltsyre, hvorved Rørsukkeret

spaltes til Invertsukker, der bestaar af lige Dele Druesukker og Frugtsukker. Man gik oprindelig ud fra, at et Molekyl Druesukker reducerede nøjagtig 5 Molekyler Kobberveilte, men Soxhlet paaviste, at Reduktionsevnen var afhængig af Kobberopløsningens Koncentration<sup>1)</sup>; man maatte derfor regne med empiriske Værdier og gik over til at anvende Tabeller, der var udarbejdede paa Grundlag af direkte Forsøg. Senere paaviste Kjeldahl, at Reduktionsevnen er afhængig af, i hvor høj Grad Luften har Adgang til Vædsken under Reduktionen, og indførte derfor Kogning i Brint og udarbejdede nye Tabeller paa dette Grundlag<sup>2)</sup>. Forsøgene viste dog, at Anvendelsen af Brint kan undlades, naar Kogningen foretages i snæverhalsede 100 cm<sup>3</sup>s Kolber. Luftens Indflydelse er da saa ringe, at man uden at begaa nævneværdige Fejl kan beregne Analyseresultatet efter Kjeldahls Tabeller<sup>3)</sup>. Kobbermængden er her beregnet som metallisk Kobber, da det tidligere var almindeligt at reducere det udskilte Kobberforilte ved Glødning eller Ophedning i Brint. Denne Fremgangsmaade er senere forladt af flere Analytikere, der vejer det udskilte Kobberforilte eller ilter det til Kobberveilte. Naar man vejer Kobberforilte og undgaar Reduktionen, bliver Analysen mindre omstændelig, og Fremgangsmaaden blev derfor prøvet ved nogle Sukkerbestemmelser i Hø fra Forsøg med forskellige Slættider<sup>4)</sup>, idet Resultaterne blev sammenlignede med de Resultater, der fremkom ved at reducere Kobberforilte til metallisk Kobber eller ilte det til Kobberveilte. Ved disse Analyser anvendtes følgende Fremgangsmaade:

2 g fintmalet Stof anbringes i en Kvarlitters Flaske, overhældes med 75 cm<sup>3</sup> Vand og koges ½ Time i Vandbad. Der tilsættes 1 (eller 2)

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

<sup>2)</sup> Undersøgelser over Sukkerarternes Forhold mod alkaliske Kobberopløsninger. Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, 4. Bind, Side 1—62.

<sup>3)</sup> Det vil derimod føre til fejlagtige Resultater, hvis man, som nogle gør, anvender den gamle Fremgangsmaade med Kogning i aabne Skaale eller Erlenmeyerkolber og benytter Kjeldahls Tabeller ved Beregningen af Analyseresultatet. Da ogsaa Kogningstiden har Indflydelse paa Mængden af det udskilte Kobberforilte, er det ligeledes en Fejl at benytte Kjeldahls Tabeller og ikke overholde den af Kjeldahl fastsatte Kogningstid, 20 Minutter.

<sup>4)</sup> Beretning om disse Forsøg vil senere fremkomme. Prøverne stammede fra 2. Aars Græsmarker og bestod overvejende af Græsser.

cm<sup>3</sup> basisk Blyacetat (tilberedt efter Forskriften i Königs »Die Untersuchung landwirtschaftliche und gewerblich wichtiger Stoffe«), filtreres og vaskes med varmt Vand, til Rumfanget udgør 150 cm<sup>3</sup>; heraf tages 75 cm<sup>3</sup> (svarende til 1 g Stof), som kommer i en snæverhalset 100 cm<sup>3</sup>s Maalekolbe, tilsættes 1 cm<sup>3</sup> <sup>5</sup>/<sub>1</sub> n. Saltsyre og koges i Vandbad <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Time. Der neutraliseres med 1 cm<sup>3</sup> <sup>5</sup>/<sub>1</sub> n. Natron, afkøles og tilsættes 15 cm<sup>3</sup> Fehlings Vædske af den almindelig anvendte Sammensætning (34.64 g Kobbersulfat, 65 g Natronhydrat og 173 g Seignettesalt pr. Liter), fyldes op til 100 cm<sup>3</sup> og koges 20 Min. i Vandbad. Der filtreres gennem Asbesttragte ved Benyttelse af Vandluftpumpen og vaskes med 200 cm<sup>3</sup> varmt Vand, lidt Alkohol og Æter. Tragten med Kobberforilte tørres 1 Time i en almindelig Vand-Termostat, afkøles — i Ekssikkator — og vejes. Derefter ophedes Tragten <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Time i en Metalcylinder over en Gasflamme (Kjeldahls Ovn) under Gennem sugning af Luft, der er tørret ved at passere et Forlag med koncentreret Svovlsyre. Tragten afkøles og vejes. Der iltes paany i 10 Min., og hvis der indtræder Vægtforøgelse, gentages Iltningen, til der er opnaaet konstant Vægt. Derefter ophedes Tragten under Gennemledning af tør Brint fra et Brintudviklingsapparat, til Reduktionen er fuldstændig, hvad der ses paa Kobberets Farve og paa, at der ikke mere fortættes Vanddampe i Spidsen af Tragten, hvorefter Tragten afkøles (under fortsat Gennemledning af Brint) og hensættes i Ekssikkator. Efter Vejning opløses Kobberet ved Tildrypning af stærk Salpetersyre, og der vaskes med varmt Vand, Alkohol og Æter. Tragten tørres, ophedes nogle Minutter, afkøles og vejes.

Alle Vejninger blev udførte med en Vægt, der gav Udslag for 0.1 mg. Da Tragten tiltager lidt i Vægt straks efter, at den er taget ud af Ekssikkatoren, blev den endelige Aflæsning stadig foretaget 3 Min. efter Udtagningen.

Tilsætningen af Blyacetat gav et stort Bundfald, hvorved det mørkebrune Høudtræk affarvedes. Klaring med Blyacetat er oprindelig indført ved Sukkerbestemmelse i Roer efter Polarisationismetoden, hvor man ikke kan arbejde med uklare Opløsninger, og man er derefter gaaet over til at anvende Fældningen ved den vægtanalytiske Sukkerbestemmelse for derved at bortskaffe Stoffer, som reducerer Fehlings Vædske uden dog at være Sukker. Fremgangsmaaden er oprindelig foreslaaet af Scheibler<sup>1)</sup>.

Af Resultaterne skal anføres de i Tabel 1 opførte. (Iltningen til Kobbervælte blev ikke gennemført i alle Tilfælde).

<sup>1)</sup> Jvf. Forsøgslaboratoriets 58. Beretning, »Den kemiske Analyse af Foderstoffer«, af V. Storch, Side 120—21.

De beregnede Tal for Kobberforilte og Kobberveilte er fremkomne ved at multiplicere Vægten af det metalliske Kobber med de Faktorer, der fremgaar af Atomtallene (1.1258 og 1.2516).

Tabel 1. Sukkerbestemmelse i forskellige Høprøver.  
Det udskilte Bundfald, vejlet som Kobber, Kobberforilte og Kobberveilte, Milligram.

Prøve Nr.	Kobber, fundet	Kobberforilte, Cu <sub>2</sub> O			Kobberveilte, CuO			cm <sup>3</sup> Blyacetat
		fundet	beregn.	Forskel	fundet	beregn.	Forskel	
1 (A, 1. Slæt)	67.6	83.4	76.1	7.3				1
2 (A, 2. — )	51.0	63.4	57.4	6.0				1
3 (A, 3. — )	88.0	104.3	99.1	5.2				1
4 (B, 1. Slæt)	86.8	103.8	97.7	6.1	106.7	108.6	1.9	1
5 (B, 2. — )	91.8	109.0	103.3	5.7	113.1	114.9	1.8	1
6 (B, 3. — )	100.9	119.0	113.6	5.4	124.4	126.3	1.9	1
7 (C, 1. Slæt)	31.6	39.9	35.6	4.3	37.3	39.6	2.3	2
8 (C, 2. — )	35.4	42.9	39.9	3.0	42.0	44.3	2.3	2
9 (C, 3. — )	54.6	64.7	61.5	3.2	65.8	68.3	2.5	2

Som det ses, er der daarlig Overensstemmelse mellem de fundne og de beregnede Tal. Vægten af Kobberveilte er ca. 2 mg for lav. Derimod er Kobberforiltets Vægt for høj, for de 6 første Prøvers Vedkommende varierer Forskellen mellem den fundne og den beregnede Vægt fra 5.2 til 7.3 mg. De samme Prøver viser en ejendommelig Forbindelse mellem denne Forskel og Høets Beskaffenhed, idet Forskellen aftager regelmæssig fra 1. til 3. Slæt. Som det fremgaar af Tabellen, blev der ved disse 6 Analyser fældet med 1 cm<sup>3</sup> Blyacetat, hvorved der fremkom næsten farvefri Opløsninger. Det kunde dog iagttages, at Hø fra 3. Slæt gav de klareste Filtrater som Tegn paa, at det tidlig slaede Hø indeholder mest af de Stoffer, der bortskaffes ved Fældningen, og dette kunde muligvis staa i Forbindelse med den aftagende Forskel mellem den fundne og den beregnede Vægt af Kobberforilte. For at prøve om den regelmæssige Variation i denne Forskel kunde ophæves ved at tilsætte en større Mængde Blyacetat, blev der da fældet med 2 cm<sup>3</sup> (se Tabellen). Kobberforiltets Vægt er dog fremdeles for høj. Beregnes Forskellen mellem fundet og beregnet

Kobberforilte som pCt. af den beregnede Mængde, faar man for de 3 Prøvers Vedkommende (Nr. 7, 8 og 9) henholdsvis 12.1, 7.5 og 5.2 pCt., medens Forskellen ved Prøverne Nr. 1—6 gennemsnitlig udgjorde 7.0 pCt. Den større Mængde Blyacetat har saaledes ikke formindsket Uoverensstemmelsen mellem den fundne og den beregnede Vægt eller ophævet den ejendommelige Forskel mellem Prøverne af det tidlig og det sent slaede Hø. For Kobberveltets Vedkommende er Uoverensstemmelsen blevet endnu større end ved Anvendelse af 1 cm<sup>3</sup> Blyacetat. Forskellen mellem den fundne og den beregnede Vægt udgør gennemsnitlig 4.9 pCt. af den beregnede Mængde, medens den ved Prøverne Nr. 4—6 kun udgjorde 1.6 pCt.

Blyacetatets Virkning blev nu gjort til Genstand for en systematisk Undersøgelse. Der blev tilvejebragt et vandigt Udtræk af 20 g malet Hø (3. Slæt), Opløsningen blev fyldt op til 250 cm<sup>3</sup>, og der blev nu udført 4 Analyser, hvor Mængden af Fældningsmidlet blev varieret. Til hver Analyse toges 25 cm<sup>3</sup> af Opløsningen (svarende til 2 g Hø), som blev fældet med henholdsvis 1, 2, 3 og 4 cm<sup>3</sup> Blyacetat, filtreret og udvasket. En Undersøgelse over, hvor meget Blyacetat der var nødvendig til Fældningen, viste, at der behøvedes 1 cm<sup>3</sup> til fuldstændig Fældning af 25 cm<sup>3</sup> Opløsning; yderligere Tilsætning gav ikke Bundfald.

Tabel 2. Sukkerbestemmelser i et vandigt Høudtræk, fældet med forskellige Mængder Blyacetat.

Blyacetat, cm <sup>3</sup>	Kobber, mg	Kobberforilte, Cu <sub>2</sub> O				Kobberveilte, CuO			
		fundet, mg	bereg- net, mg	Forskel		fundet, mg	bereg- net, mg	Forskel	
				mg	pCt.			mg	pCt.
1	107.9	126.2	121.5	4.7	3.9	131.9	135.0	3.1	2.3
2	88.4	104.0	99.5	4.5	4.5	106.9	110.6	3.7	3.3
3	83.3	97.2	93.8	3.4	3.6	99.5	104.3	4.8	4.6
4	79.1	92.6	89.1	3.5	3.9	93.6	99.0	5.4	5.5
0.5	115.6	135.6	130.1	5.5	4.2	141.5	144.7	3.2	2.2
1.5	94.7	111.0	106.6	4.4	4.1	115.0	118.5	3.5	3.0
2.5	78.7	93.1	88.6	4.5	5.1	94.1	98.4	4.3	4.4
3.5	69.3	81.8	78.0	3.8	4.9	82.3	86.7	4.4	5.1

Analyserne gav det overraskende Resultat, at den udskilte Kobbermængde (og altsaa den fundne Sukkermængde) var stærkt aftagende med tiltagende Mængde af anvendt Blyacetat (se øverste Halvdel af Tabel 2). I den samme Opløsning blev der nu udført 4 nye Analyser, hvor der blev fældet med 0.5, 1.5, 2.5 og 3.5 cm<sup>3</sup> Blyacetat, da det var Meningen, at de to Analyserækker skulde komplettere hinanden. Høudtrækkets Udseende tydede imidlertid paa, at der var begyndt at foregaa Omdannelser i Opløsningen, og dette har uden Tvivl haft Indflydelse paa Analyseresultaterne (se nederste Halvdel af Tabel 2). Ved de smaa Mængder af Blyacetat stemmer Tallene fra de to Analyserækker nogenlunde overens, idet den fundne Kobbermængde efter Tilsætning af 1 cm<sup>3</sup> Blyacetat ligger temmelig nær ved Middeltallet af Kobbermængderne efter 0.5 og 1.5 cm<sup>3</sup> Blyacetat; men ved de stigende Blyacetatmængder aftager Kobbermængden endnu stærkere end ved den første Analyserække.

En nærmere Undersøgelse af Nedgangen i den fundne Kobbermængde ved de to Analyserækker viser, at Kobbertabet stiger med de stigende Mængder af Blyacetat, men dog ikke proportionalt med disse. De fundne Kobbermængder kan afbildes ved Kurver, der kan udtrykkes ved Ligninger af Formen  $y = a + b x + c x^2$ , hvor Konstanterne kan findes af nogle Værdier for  $y$ , naar der først er foretaget en grafisk Udjævning af Kurven. For den første Analyserækkes Vedkommende har Formlen  $y = 128.8 \div 12.62 x + 0.80 x^2$  givet de i Tabel 3, 2. Rubrik, opførte Resultater, idet  $x$  har Værdierne 0, 1, 2 . . . . . 8, svarende til 0, 0.5, 1.0 . . . . . 4 cm<sup>3</sup> Blyacetat. For den sidste Analyserækkes Vedkommende er Kobbermængden beregnet af Formlen  $y = 128.8 \div 13.75 x + 0.75 x^2$ . De ved selve Analyserne fundne Tal er anført til Sammenligning med de beregnede. Den sidste Rubrik i Tabellen viser Forskellen mellem de beregnede Kobbermængder ved de to Analyserækker. Disse Tal er saaledes et Udtryk for den Indflydelse, som Opløsningens Beskaffenhed har haft paa Blyacetatets Virkning.

Hvad Forholdet mellem den fundne og den beregnede Mængde af Kobberforilte angaar, viser Tallene i Tabel 2, at de stigende Mængder Blyacetat ikke har øvet synlig Indflydelse paa Forskellen mellem den fundne og den beregnede Mængde, naar Forskellen udtrykkes i pCt. (af den beregnede Mængde).

Tabel 3. Fundet og beregnet Kobber ved Fældning med forskellige Mængder Blyacetat (jvf. Tabel 2).

Blyacetat, cm <sup>3</sup>	Kobber, mg, 1. Række			Kobber, mg, 2. Række			Forskel mellem 1. og 2. Række (beregnet Kobber)
	beregnet	fundet	Forskel	beregnet	fundet	Forskel	
0	128.8			128.8			0
0.5	117.0			115.8	115.6	÷ 0.2	1.2
1.0	106.8	107.9	1.1	104.3			2.5
1.5	98.1			94.3	94.7	0.4	3.8
2.0	91.1	88.4	÷ 2.7	85.8			5.3
2.5	85.7			78.8	78.7	÷ 0.1	6.9
3.0	81.9	83.3	1.4	73.3			8.6
3.5	79.7			69.3	69.3	0.0	10.4
4.0	79.0	79.1	0.1	66.8			12.2

For Kobbervæltets Vedkommende viser Tallene derimod, at de stigende Mængder Blyacetat har medført en stigende Forskel mellem den fundne og den beregnede Mængde. Ved 4 cm<sup>3</sup> Blyacetat udgør Forskellen 5.4 mg eller 5.5 pCt. af den beregnede Mængde Kobbervælte. Disse Resultater er saaledes i god Overensstemmelse med de i Tabel 1 anførte og viser, at den store Forskel mellem fundet og beregnet Kobberforilte maa hovedsagelig være en Følge af Materialets (Høets) Beskaffenhed. Derimod har de anvendte Mængder af Blyacetat haft afgørende Indflydelse paa Forskellen mellem fundet og beregnet Kobbervælte. I denne Forbindelse kan anføres, at der var en tydelig Sammenhæng mellem Kobberforiltebundfaldets Beskaffenhed og den anvendte Mængde Blyacetat. Det udskilte Kobberforilte skal være lyserødt, tungt og let at filtrere fra. Men ved de omhandlede Analyser var Bundfaldet mere eller mindre brungult i Farven, og Filtreringen gik besværligt. Dette Forhold var særlig fremtrædende ved de Analyser, hvor der var tilsat mest Blyacetat.

Blyacetatets Virkning blev derefter prøvet paa en Opløsning af rent, krystalliseret Rørsukker. 1.571 g pulveriseret og tørret Rørsukker blev opløst i destilleret Vand og Rumfanget fyldt op til 1 l. 25 cm<sup>3</sup> af denne Opløsning vilde da svare til 39.3 mg Rørsukker eller  $39.3 : 0.95 = 41.4$  mg Invertsukker. Dette skal efter Kjeldahls Tabeller give 78.5 mg Kobber; en Kontrolanalyse gav 78.4 mg. Der blev nu udført 4 Analyser,

hvor der blev tilsat henholdsvis 0.5, 1.0, 1.5 og 2.0 cm<sup>3</sup> Blyacetat, inverteret og reduceret som sædvanlig. Det udskilte Kobber blev vejlet som Kobberforilte og metallisk Kobber. Da Resultaterne frembød betydelig Interesse, blev Undersøgelsen gentaget, og endelig blev der — for at prøve Blyets Virkning i Forbindelse med en anden Syre end Eddikesyre — tilføjet 4 Analyser, hvor der blev tilsat 5, 10, 15 og 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  n Blynitrat; der vilde da være tilsat omtrent samme Mængde Bly som i de anførte Mængder af Blyacetat<sup>1)</sup>. I hver Serie blev der medtaget en Analyse uden Tilsætning af Bly i nogen Form (disse Analyser omtales nærmere Side 249). Tabel 4 viser Resultaterne af disse Undersøgelser.

Tabel 4. Sukkerbestemmelser i en Opløsning af Rørsukker tilsat forskellige Mængder Blyacetat eller Blynitrat.

Tilsat	Kobber, mg		Kobberforilte, mg		
	fundet	tabt	fundet	beregnet	Forskel
0 cm <sup>3</sup> Blyacetat .....	78.2	0.3	88.5	88.0	0.5
0.5 — — .....	71.5	6.9	81.3	80.5	0.8
1.0 — — .....	71.4	7.0	81.8	80.4	1.4
1.5 — — .....	73.5	4.9	84.6	82.7	1.9
2.0 — — .....	71.3	7.1	82.6	80.3	2.3
0 — — — .....	78.1	0.4	88.3	87.9	0.4
0.5 — — — .....	70.8	7.6	80.6	79.7	0.9
1.0 — — — .....	72.2	6.2	82.8	81.3	1.5
1.5 — — — .....	72.0	6.4	83.1	81.1	2.0
2.0 — — — .....	68.1	10.3	78.9	76.7	2.2
0 cm <sup>3</sup> Blynitrat .....	78.8	÷ 0.3	89.4	88.7	0.7
5 — — — .....	66.8	11.6	76.2	75.2	1.0
10 — — — .....	64.9	13.5	74.7	73.1	1.6
15 — — — .....	69.2	9.2	79.9	77.9	2.0
20 — — — .....	69.5	8.9	80.7	78.2	2.5

Det ses, at i alle Tilfælde har Tilsætningen af Bly bevirket, at den udskilte Kobbermængde er betydelig mindre end den skulde være, men Virkningen er meget uregelmæssig, idet Tabet varierer fra 4.9 til 13.5 mg, og der synes ikke som ved

<sup>1)</sup> Blyacetatopløsningens Vægtfylde var 1.25.



Analyserne af Høudtrækket at være nogen Forbindelse mellem Tabets Størrelse og den tilsatte Blymængde.

Man ser endvidere, at Forskellen mellem fundet og beregnet Kobberforilte er betydelig mindre end ved Høanalyserne, hvad der paany viser, at der maa være en vis Forbindelse mellem denne Forskel og Høets kemiske Ejendommeligheder. Ved den rene Sukkeropløsning er Størstedelen af den Forskel, der findes, aabenbart en Følge af Blytilsætningen, da den stiger regelmæssig med stigende Blymængde ved alle 3 Analyserækker. Hermed stemmer det, at ved de stigende Blymængder havde Kobberforiltebundfaldet en stadig tiltagende brungul Farve, medens Udseendet var fuldstændig normalt ved de Analyser, hvor der ikke blev tilsat Bly.

Den brungule Farve tydede paa, at Bundfaldet indeholdt en Del Hydroxyd, hvad der blev bekræftet ved følgende Forsøg: En af Tragtene blev efter fuldstændig Tørring af Indholdet lukket med en Korkprop og ophedet i Kjeldahls-Ovnen. Der afsatte sig da et stærkt Beslag af fortættet Vanddamp indvendig i Spidsen af Tragtrøret som Bevis paa, at Bundfaldet havde afgivet Hydroxydvand ved Ophedningen. Dette giver Forklaringen paa, at den fundne Vægt af Kobberforilte var højere end den beregnede, idet et Iltatom erstattes af to Hydroxylgrupper, naar der fældes Hydroxyd i Stedet for Ilte.

Ved Reduktionen paa Brintapparatet viste der sig en anden Ejendommelighed. Med de stigende Blymængder havde det reducerede Kobber et tiltagende urent Udseende; hvor der var tilsat mest Bly, var Kobberet næsten sort. Et saadant sortagtigt Udseende har ofte været iagttaget ved Sukkerbestemmelser i Opløsninger af forskellige organiske Stoffer, hvor der har været fældet med Blyacetat, men man har da ment, at det »forkullede« Udseende skyldtes organiske Stoffer, som har været udskilte i Kobberforilte-Bundfaldet. Da der her var anvendt en ganske ren Opløsning af Rørsukker, syntes denne Forklaring mindre sandsynlig. Det kunde derimod tænkes, at der var udskilt Bly i Bundfaldet, og dette blev bekræftet ved følgende Undersøgelse: Den salpetersure Opløsning af Kobberet fra en af de omhandlede Analyser blev inddampet efter Til-sætning af lidt Svovlsyre, hvorved der udskiltes hvidt Bly-sulfat, som efter Frafiltrering og Opløsning i Natron gav den karakteristiske Reaktion ved Til-sætning af kromsurt Kali og

Salpetersyre. Hermed var da givet en Forklaring paa, at den fundne Vægt af Kobbertveiltet var mindre end den beregnede. Da Blyets Atomtal er over tre Gange større end Kobberets, maatte Iltningen af det urene Bundfald give en mindre Vægtforøgelse, end den skulde, hvis Bundfaldet kun indeholdt Kobber.

Det blev nu bestemt, hvor meget Bly, der fandtes i det udskilte Bundfald fra de Analyser, hvor der var tilsat Blynitrat. Den salpetersure Opløsning af det urene Kobber blev indampet med Svovlsyre. Efter Afkøling og Fortynding med Vand blev det udskilte Blyulfat frafiltreret, vasket med svovlsyreholdigt Vand og med Vinaand og glødet ved svag Varme.

Tabel 5. Analyser af det udskilte Bundfald fra Sukkerbestemmelser efter Tilsætning af Blynitrat (jvf. Tabel 4).

cm <sup>3</sup> Blynitrat tilsat	Fundet PbSO <sub>4</sub> , mg	Bundfaldets Sammensætning, mg		
		Kobber	Bly	Tilsammen
5	4.7	63.6	3.2	66.8
10	9.8	58.2	6.7	64.9
15	15.4	58.7	10.5	69.2
20	20.3	55.6	13.9	69.5

Som det fremgaar af Tabel 5, har de stigende Mængder af Blynitrat givet stigende Mængder af Bly i Bundfaldet. Ved Tilsætning af 20 cm<sup>3</sup> (svarende til 2 cm<sup>3</sup> Blyacetat) er der fundet 20.3 mg Blyulfat eller 13.9 mg Bly paa 55.6 mg Kobber. (Kobberet er bestemt som Forskellen mellem den fundne Blymængde og den samlede Vægt af Bundfaldet efter Reduktionen med Brint). Sammenholdes Tallene for det fundne Blyulfat med de tilsatte Mængder Blynitrat, ser man, at den Mængde Bly, der er gaaet over i Bundfaldet, er proportional med den Mængde Bly, der har været i Opløsningen. Ved en Beregning finder man, at godt 3 pCt. af det tilstedeværende Bly er gaaet over i Opløsningen.

For at se om der ikke ved Sukkeropløsningen — ligesom ved Høudtrækket — kunde paavises en Sammenhæng mellem den tilsatte Blymængde og den af Blyet foraarsagede Formindskelse af Bundfaldets Vægt, naar man gik ned til ganske

smaa Blymængder, blev der tilføjet nogle Analyser, hvor der tilsattes 1, 2, 3, 4, 6 og 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  n Blynitrat. Der fremkom da følgende Resultater, sammenstillet med de tilsvarende Tal fra Tabel 4 og Tabel 5:

cm <sup>3</sup> Blynitrat ...	1	2	3	4	5	6	10	15	20
mg Bundfald	77.2	74.6	75.5	74.5	66.8	70.0	73.3	69.2	69.5
efter Reduktion									
Tab, mg.....	1.2	3.8	2.9	3.9	11.6	8.4	$\left\{ \begin{array}{l} 5.1 \\ 13.5 \end{array} \right\}$	9.2	8.9

Man ser nu, at de stigende Blymængder medfører en tiltagende Formindskelse af Bundfaldets Vægt, men Tallene er meget uregelmæssige.

Der blev nu udført nogle Sukkerbestemmelser i et vandigt Udtræk af Kaalroepulp, tilvejebragt paa samme Maade som Høudtrækket. Til hver Analyse toges saa meget af Opløsningen, som svarede til 0.1 g Roetørstof. Der blev fældet med 0.5, 1.0, 1.5 og 2.0 cm<sup>3</sup> Blyacetat, filtreret og derefter inverteret og reduceret som sædvanlig. Med de stigende Blymængder havde Kobberforilte-Bundfaldet et tiltagende brungult og efter Reduktionen et tiltagende sortagtigt Udseende. Dets Indhold af Bly blev bestemt ligesom ved Analyserne af Sukkeropløsningen.

Tabel 6. Sukkerbestemmelser i et vandigt Udtræk af Kaalroepulp, fældet med forskellige Mængder Blyacetat.

Blyacetat, cm <sup>3</sup>	Fundet PbSO <sub>4</sub> , mg	Bundfaldets Sammen- sætning, mg			»Kobberforilte«, mg		
		Kobber	Bly	Tilsamm.	Fundet	beregnet	Forskel
0.5	5.8	75.6	4.0	79.6	91.2	89.6	1.6
1.0	9.6	70.9	6.6	77.5	90.1	87.2	2.9
1.5	13.3	70.1	9.1	79.2	90.9	89.2	1.7
2.0	19.0	64.2	13.0	77.2	89.3	86.9	2.4

Ogsaa her viser det sig (se Tabel 6), at de stigende Mængder af anvendt Bly har givet stigende Mængder af Bly i Bundfaldet. Ved Anvendelse af 2 cm<sup>3</sup> Blyacetat har 17 pCt. af det reducerede Bundfald været Bly. Derimod er der ingen synlig Forbindelse mellem Blymængden og den samlede Vægt

af Bundfaldet. Forskellen mellem fundet og beregnet »Kobberforilte« synes ogsaa at være uafhængig af Blymængden — ligesom ved Høudtrækket. Men Forskellen er dog mindre end ved Høanalyserne.

I det samme Roedtræk blev der foretaget Sukkerbestemmelse uden Fældning med Blyacetat. Der fandtes da 93.0 mg Kobber. Som det fremgaar af Tabel 6, gav Fældning med 0.5 cm<sup>3</sup> Blyacetat kun 79.6 mg »Kobber«. Denne ringe Mængde Blyacetat har formindsket Analyseresultatet med 14.4 pCt.

Det blev nu undersøgt, hvorledes Tilsætning af Blyacetat vilde indvirke paa Analyseresultatet, naar der foretoges en Udfældning af Blyoverskudet. Paa samme Maade som tidligere blev der fremstillet et vandigt Høudtræk (2. Slæt). Til hver Analyse toges 30 cm<sup>3</sup> (svarende til 2 g Hø), som blev fældet med 1, 2, 3 og 4 cm<sup>3</sup> Blyacetat og tilsat henholdsvis 4, 3, 2 og 1 cm<sup>3</sup> Vand. Der blev filtreret uden Anvendelse af Vaskevand (Filtrene blev ikke befuglede før Filtreringen, og de først gennemløbende Draaber blev bortkastede). Af Filtratet toges 25 cm<sup>3</sup> (svarende til 1.429 g Hø), som blev fældet med Overskud af kulsurt Natron, filtreret og vasket med varmt Vand, hvorefter der blev inverteret og reduceret som sædvanlig. Det udskilte Kobberforilte havde den normale lyserøde Farve, men et noget uldent Udseende. Det reducerede Kobber var rent at se til. En Undersøgelse viste, at 1 cm<sup>3</sup> Blyacetat knap nok var tilstrækkelig til Fældning af 30 cm<sup>3</sup> Høudtræk, medens 2 cm<sup>3</sup> var særdeles rigeligt. Resultaterne viste nu, at Udfældningen af Blyoverskudet ikke havde ophævet den ejendommelige Virkning af Blyacetatet. Ligesom ved de tidligere anførte Høanalyser havde de stigende Mængder Blyacetat givet mindre og mindre Kobber, se øverste Halvdel af Tabel 7.

Da det kunde tænkes, at en ufuldstændig Udvaskning af de ulige store Bundfald, der fremkom ved Udfældningen af Blyoverskudet, kunde bidrage til at fremkalde Forskellen i de fundne Kobbermængder, blev Undersøgelsen gentaget paa en saadan Maade, at denne Udvaskning blev undgaaet. 4 Portioner à 30 cm<sup>3</sup> (2 g Stof) af et nyt Høudtræk blev fældet med 2, 4, 6 og 8 cm<sup>3</sup> Blyacetat og tilsat henholdsvis 6, 4, 2 og 0 cm<sup>3</sup> Vand og filtreret uden Brug af Vaskevand. Af Filtratet toges 30 cm<sup>3</sup>, som blev fældet med henholdsvis 2, 4, 6

og 8 cm<sup>3</sup>  $\frac{2}{1}$  kulsurt Natron, tilsat 6, 4, 2 og 0 cm<sup>3</sup> Vand og filtreret uden Vaskning. Af Filtratet toges atter 30 cm<sup>3</sup> (1.247 g Hø) til den egentlige Sukkerbestemmelse. Resultaterne, der er opførte i den nederste Halvdel af Tabel 7, viser fremdeles den karakteristiske Nedgang i Kobbermængden ved stigende Anvendelse af Blyacetat.

Tabel 7. Sukkerbestemmelser i et vandigt Høudtræk, fældet med forskellige Mængder Blyacetat. Blyoverskudet udfældet.

Blyacetat, cm <sup>3</sup>	Kobber, mg	Kobberforilte				Bemærkn.
		fundet, mg	beregnet, mg	Forskel		
				mg	pCt.	
1	98.8	117.0	111.2	5.8	5.2	Blykarbonat- bundfaldet udvasket.
2	84.4	98.1	95.0	3.1	3.3	
3	76.8	88.9	86.5	2.4	2.8	
4	72.4	83.9	81.5	2.4	2.9	
2	74.5	86.5	83.9	2.6	3.1	Ingen Ud- vaskning
4	56.1	65.2	63.2	2.0	3.2	
6	52.5	60.8	59.1	1.7	2.9	
8	51.1	59.3	57.5	1.8	3.1	

Udvaskningsspørgsmaalet blev yderligere undersøgt paa følgende Maade: I et nyt Høudtræk blev fældet med 4 cm<sup>3</sup> Blyacetat pr. 2 g Hø. 4 Portioner af Filtratet (hver svarende til 1.333 g Hø) blev fældet med kulsurt Natron; ved Bundfaldenes Udvaskning blev der anvendt forskellige Mængder Vaskevand, nemlig 10, 20, 30 og 40 cm<sup>3</sup> varmt Vand; da der blev benyttet ganske smaa Filtre (6 cm), var disse Vandmængder tilstrækkelige til 3, 6, 9 og 12 Paahædninger. Tillige blev der lavet 2 Analyser, hvor Blykarbonatbundfaldet blev frafiltreret uden Udvaskning (af Filtratet toges saa meget, som svarede til 1.333 g Hø). Resultaterne er opførte i Tabel 8.

Naar man undtager den første Analyse, hvor Vaskevandet, 10 cm<sup>3</sup>, paa Forhaand maatte betegnes som utilstrækkeligt, har begge Fremgangsmaader og de forskellige Mængder Vaskevand givet Tal, der stemmer godt overens og viser, at Fremgangsmaaden ved de øvrige Analyser, hvor der ogsaa blev an-

Tabel 8. Sukkerbestemmelser i et vandigt Høudtræk.  
Blykarbonatbundfaldet vasket med forskellige Vandmængder  
og frafiltreret uden Udvaskning.

Vasket Antal Gange	cm <sup>3</sup> Vaskevand	Kobber, mg	Kobberforfalte			
			fundet, mg	beregnet, mg	Forskel	
					mg	pCt.
3	10	86.9	101.8	97.8	4.0	4.1
6	20	88.0	102.9	99.1	3.8	3.8
9	30	87.7	102.6	98.7	3.9	4.0
12	40	88.3	103.3	99.4	3.9	3.9
Filtrering uden Vaskning....		{ 88.2	103.0	99.3	3.7	3.7
		{ 88.0	102.6	99.1	3.5	3.5

vendt smaa Filtre og vasket med ca. 50 cm<sup>3</sup> Vand, har været tilfredsstillende.

Det laa da nær at spørge, om den Nedgang i Kobbermængden, som fulgte med den stigende Mængde Blyacetat, kunde skyldes dettes Indhold af Eddikesyre. For at undersøge dette blev der i et nyt Høudtræk lavet 4 Analyser, hvor der blev fældet med samme Mængde Blyacetat over hele Linien. 30 cm<sup>3</sup> af Opløsningen (svarende til 2 g Hø) blev fældet med 2 cm<sup>3</sup> Blyacetat, tilsat 3 cm<sup>3</sup> Vand og filtreret uden Vaskning. Af Filtratet toges 25 cm<sup>3</sup> (svarende til  $2 \times \frac{5}{7} = 1.428$  g Hø), som blev fældet med kulsurt Natron, filtreret og udvasket. Til 3 af Analyserne blev der nu før Inverteringen tilsat hen-

Tabel 9. Sukkerbestemmelser i et vandigt Høudtræk,  
fældet med samme Mængde Blyacetat og tilsat  
stigende Mængder Natriumacetat.

Blyacetat, cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> $\frac{1}{2}$ n Eddikesyre pr. 2 g Hø		Kobber, mg	Kobberforfalte			
	i Natrium- acetat	i alt		fundet, mg	beregnet, mg	Forskel	
						mg	pCt.
2	0	2	83.4	96.6	93.9	2.7	2.9
2	2	4	82.2	95.4	92.5	2.9	3.1
2	4	6	82.1	95.6	92.4	3.2	3.5
2	6	8	81.2	94.6	91.4	3.2	3.5

holdsvis  $2 \times \frac{5}{7}$ ,  $4 \times \frac{5}{7}$  og  $6 \times \frac{5}{7}$  cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  n Natriumacetat. Det samlede Indhold af Eddikesyre pr. 2 g Hø vilde da omtrent svare til Eddikesyremængden i 2, 4, 6 og 8 cm<sup>3</sup> Blyacetat. Tabel 9 viser Resultaterne af de 4 Analyser.

Kobbermængden er nu tilnærmelsesvis konstant, og det kan saaledes ikke være Eddikesyren, der foraarsager den stærke Nedgang i Kobbermængden ved Anvendelse af Blyacetat. Dog synes det, som om den stigende Mængde Eddikesyre har øvet en ganske svag Indflydelse paa Analyseresultatet.

Eddikesyrens Virkning blev nu prøvet paa den tidligere omtalte Opløsning af Rørsukker, idet der blev lavet 4 Analyser, hvor der blev tilsat 2, 4, 6 og 8 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  n Natriumacetat før Inverteringen, foruden en Analyse uden nogen Tilsætning. Tabel 10 viser Resultaterne.

Tabel 10. Sukkerbestemmelser i en Opløsning af Rørsukker, tilsat forskellige Mængder Natriumacetat.

cm <sup>3</sup> $\frac{1}{2}$ n Natriumacetat	Kobber, mg		Kobberforilte, mg		
	fundet	Afvigelse	fundet	beregnet	Forskel
0	78.5	0.0	88.9	88.4	0.5
2	78.1	÷ 0.4	88.6	87.9	0.7
4	78.2	÷ 0.3	88.8	88.0	0.8
6	77.7	÷ 0.8	88.0	87.5	0.5
8	77.9	÷ 0.6	88.4	87.7	0.7

Ogsaa her synes der at kunne spores en svag Virkning af Eddikesyren, men Nedgangen i Kobbermængden er saa lille, at Udslaget maa betragtes som tvivlsomt.

Blyacetatets ejendommelige Virkning paa Resultaterne af Høanalyserne maa altsaa — naar Blyets forstyrrende Indflydelse paa Reduktionen af Fehlings Vædske udelukkes ved en Udfældning af Blyoverskudet — tilskrives Ejendommeligheder ved selve Fældningens Natur. Hvori disse bestaar, kan ikke afgøres paa Grundlag af disse Undersøgelser. Det kan bemærkes, at *P. Lagrange* i sin Tid mener at have paavist Druesukker i Blyacetatbundfaldet<sup>1)</sup>. Undersøger man nærmere, hvilken Lov

<sup>1)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie, 1884, Side 248.

der gælder for Blyacetatets Indflydelse paa den fundne Kobbermængde, ser man, at de stigende Mængder af Fældningsmidlet medfører en stadig Nedgang i Kobbermængden, men denne Nedgang bliver mindre og mindre for hver  $\text{cm}^3$ , der sættes mere til, og Kobbertabet for den sidste  $\text{cm}^3$  udgør stadig omtrent samme Brøkdel af Tabet ved den foregaaende Mængde Blyacetat. Divideres Forskellen mellem Kobbertallene for to Mængder Blyacetat, der ligger ved Siden af hinanden, med den foregaaende Forskel, fremkommer stadig — med Tilnærmelse — samme Kvotient. Regner man ved 1. Analyserække (jvf. Tabel 7, øverste Halvdel) med Kvotienten 0.54 som Middelværdi, kommer man til de i Tabel 11 anførte Tal for beregnet Kobbermængde og Kobbertab. Til Sammenligning er anført de ved selve Analyserne fundne Tal. Ved 2. Analyserække (jvf. Tabel 7, nederste Halvdel) er der regnet med Kvotienten 0.52.<sup>1)</sup>

Tabel 11. Milligram Kobber efter Fældning med forskellige Mængder Blyacetat (jvf. Tabel 7).

$\text{cm}^3$ Blyacetat	1. Analyserække, $q = 0.54$				2. Analyserække, $q = 0.52$			
	beregnet	fundet	Forskel	Tab, beregnet	beregnet	fundet	Forskel	Tab, beregnet
0	125.5				138.9			
1	98.8	98.8	0.0	26.7	96.4			42.5
2	84.4	84.4	0.0	14.4	74.3	74.5	0.2	22.1
3	76.6	76.8	0.2	7.8	62.8			11.5
4	72.4	72.4	0.0	4.2	56.8	56.1	÷ 0.7	6.0
5	70.1			2.3	53.7			3.1
6	68.9			1.2	52.1	52.5	0.4	1.6
7	68.2			0.7	51.3			0.8
8	67.8			0.4	50.9	51.1	0.2	0.4

Da Tallene i Rubrikken for Tabet er en Kvotientrække, kan den beregnede Kobbermængde ved 1. Analyserække findes af Formlen

$$y = 125.5 \div 26.7 \cdot \frac{1 \div 0.54^x}{1 \div 0.54}$$

<sup>1)</sup> Hvad Fremgangsmaaden ved disse Beregninger angaar, henvises til 80. Beretning, »Om Cellestoffbestemmelse i Høet, hvor der er fundet en tilsvarende Lov for den svovlsyreholdige Glycerins Indvirkning paa Cellestoffet i Høet, og hvor der er gjort udførlig Rede for Fremgangsmaaden.



hvor y er mg Kobber, og x er  $\text{cm}^3$  Blyacetat. For 2. Analyse-række gælder Formlen

$$y = 138.9 \div 42.5 \cdot \frac{1 \div 0.52^x}{1 \div 0.52}$$

Som det fremgaar af Tabellerne 7, 8 og 9 blev Kobberet ligesom ved de tidligere omtalte Høanalyser bestemt som Kobberforilte og metallisk Kobber. Tallene viser, at Kobberforiltets Vægt stadig har været for høj, men Fejlen er dog gennemgaaende mindre end ved de Analyser, hvor Blyoverskudet ikke blev udfældet. Det kan bemærkes, at Forskellen mellem den fundne og den beregnede Mængde er størst ved Tilsætning af  $1 \text{ cm}^3$  Blyacetat (se Tabel 7), der som tidligere nævnt ikke var helt tilstrækkelig til fuldstændig Fældning.

Ved de i det foregaaende nævnte Analyser af den rene Rørsukkeropløsning uden nogen Tilsætning af Bly eller Eddikesyre blev Kobbermængden bestemt som Kobberforilte, Kobbertveilte og metallisk Kobber. Resultaterne er sammenstillede i Tabel 12. Den fundne Kobbermængdes Afvigelse fra den efter Opløsningens Indhold af Rørsukker beregnede Mængde er opført i 3. Rubrik.

Tabel 12. Sukkerbestemmelser i en Opløsning af Rørsukker, ingen Tilsætninger.

Nr.	Kobber, mg		Kobberforilte, mg			Kobbertveilte, mg		
	fundet	Afvig.	fundet	beregnet	Forskel	fundet	beregnet	Forskel
1	78.4	$\div 0.1$	88.9	88.3	0.6	97.8	98.1	$\div 0.3$
2	78.2	$\div 0.3$	88.5	88.0	0.5	97.5	97.9	$\div 0.4$
3	78.1	$\div 0.4$	88.3	87.9	0.4	97.5	97.7	$\div 0.2$
4	78.8	0.3	89.4	88.7	0.7	98.3	98.6	$\div 0.3$
5	78.5	0.0	88.9	88.4	0.5	97.9	98.2	$\div 0.3$
Gsn.	78.4	$\div 0.1$	88.8	88.3	0.5	97.8	98.1	$\div 0.3$

Som det ses, er der ved disse Analyser en ganske god Overensstemmelse mellem den fundne og den beregnede Vægt af Kobberet i de to Iltningsgrader. Kobbertveiltets Vægt er vel endnu for lav, men Forskellen er kun 0.3 mg i Gennemsnit. Kobberforiltets Vægt er ogsaa fremdeles for høj, men Forskellen er gennemsnitlig kun 0.5 mg. Den kan muligvis staa i Forbindelse med den Omstændighed, at Kobberforiltet vejes

efter Tørring i en almindelig Termostat, medens det metalliske Kobber, der danner Grundlaget for Beregningerne, bliver vejjet efter Ophedning i Kjeldahlsovn, altsaa til en meget højere Temperatur.

Skønt Resultaterne af Iltningen til Kobberveilte stemmer saa godt med Resultaterne af Brintreduktionen, kan Fremgangsmaaden dog ikke anbefales, fordi Iltningen til Tider foreløber meget langsomt. Medens Iltningen ofte var tilendebragt

Tabel 13. Forsøg med Iltning af det udskilte Bundfald til Kobberveilte.

Glødningstid, Minutter	Kobberilte, mg				
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
30	94.6	97.5	96.9	98.3	95.0
40	97.3	97.5	97.5	98.3	97.9
50	97.6		97.5		97.9
60	97.8				
70	97.8				

efter  $\frac{1}{2}$  Times Glødning eller Ophedning, blev der i andre Tilfælde først opnaaet konstant Vægt efter flere gentagne Glødninger. De i Tabel 13 anførte Tal fra de 5 Analyser af den rene Sukkeropløsning uden nogen Tilsætning illustrerer dette.

Disse Undersøgelser har saaledes godtgjort, at der ved Anvendelsen af Blyacetat indføres en stor Unøjagtighed i Sukkerbestemmelsen. I en senere Beretning skal der forelægges nogle Undersøgelser, som viser, hvorledes Fejlen kan undgaaes.