

# Trägt die Fehlingsche Lösung ihren Namen zu Recht? Zur Namensbildung einer quantitativen chemischen Nachweismethode

Volker Ziegler, M.A., Riedstraße 7, 71272 Renningen  
<volker.ziegler@ub.uni-stuttgart.de>

## Fehling oder Barreswil?

Hermann Fehlings Name wurde durch seine Arbeiten zur quantitativen Bestimmung der Zucker zumindest unter Chemikern, Ärzten und Pharmazeuten in der ganzen Welt bekannt. Wenn man in Lehrbüchern der Chemie, in Schulbüchern oder auch in populären Werken für Hobbychemiker schaut, dann ist im Zusammenhang mit dem Nachweis von Zuckern oft nur von der Fehlingschen Lösung die Rede und die Schlußfolgerung liegt nahe, dass Fehling der Entdecker oder Erfinder der nach ihm benannten Lösung ist.<sup>1</sup> Dieser Behauptung hat aber vor allem Ferenc Szabadváry vehement widersprochen:

Diese Methode wurde unzählige Male untersucht, modifiziert und ergänzt. Fehling, dessen Namen sie heute trägt, modifizierte die Zusammensetzung der Kupferlösung nur unbedeutend und stellte fest, daß ein Atom Traubenzucker zehn Atome Kupfer reduziert. Seine Tätigkeit war keinesfalls so bedeutend, daß er es verdiente, daß die Methode nach ihm benannt wurde." Ein paar Zeilen weiter unten fügt er noch hinzu: "Immer wieder kommt es in der analytischen Chemie vor, daß der Erfinder vergessen wird, der Name eines späteren Bearbeiters aber mit der Methode verbunden bleibt. Es ist der gleiche Fall, der sich auch bei der Benennung Amerikas ereignete.

<sup>2</sup>

Um herauszufinden, wer der "wirkliche Erfinder" ist, ist es notwendig, sich die Arbeiten Fehlings und Barreswils einmal näher anzusehen. Fehling veröffentlichte insgesamt drei Aufsätze zur quantitativen Bestimmung der Zucker, von denen der erste in einer Zeitschrift erschien, die sich weniger an Chemiker, sondern an Ärzte und Pharmazeuten richtete.<sup>3</sup> Schon in der Einleitung macht Fehling klar, dass weder die Kupferlösung noch das Anwendungsgebiet, die Bestimmung diabetischen Harns, seine Entdeckungen sind:

Zu diesen volumetrischen Proben gehört auch die bekannte Kupferprobe, welche Barreswil zur Bestimmung des kristallisierbaren Zuckers für technische Zwecke vorschlug.<sup>4</sup>

Weiter unten fügt er hinzu:

Die Anwendung der Kupferprobe für den fraglichen Zweck ist durchaus nicht neu, sie ist schon öfter vorgeschlagen und selbst beschrieben, so von Falck in Oesterlens Jahrbüchern für praktische Heilkunde (1845 Nr. 4. p. 509) und von Scharlau in einer kleinen Schrift "die Zucker-Harnruhr, Berlin 1846".<sup>5</sup>

Fehling kannte die Arbeit Barreswils nicht im Original, sondern nur aus dem Bericht Péligots in Dinglers Polytechnischem Journal.<sup>6</sup> Er kritisierte ganz allgemein an diesem Bericht die fehlenden Zahlenangaben. Diese waren weder zur Bereitung der Kupferlösung vorhanden noch zur Berechnung der Zuckermenge aus den experimentell gefundenen Werten.<sup>7</sup> Interessant an Péligots Bericht ist aber folgender Satz:

Die Zuckerprobe von Barreswil beruht auf einer Eigenschaft der Zuckerstoffe, welche vor einigen Jahren von einem deutschen Chemiker, Hrn. Trommer, entdeckt und empfohlen wurde, um den Rohrzucker leicht vom Stärkezucker unterscheiden zu können.<sup>8</sup>

Barreswil hatte also selbst diese Lösung auch nicht entdeckt. Seine Leistung bestand darin, die Kupferlösung für die quantitative Bestimmung der Zucker zu verwenden. Bei Szabadváry ist von einer Veröffentlichung die Rede, allerdings konnte ich im Bulletin de la Société d'Encouragement keine Veröffentlichung von Barreswil entdecken, obwohl es folgerichtig gewesen wäre, wenn sein Artikel dort erschienen wäre.

Nach Péligot hatte sich Barreswil an einem Preisausschreiben beteiligt und dazu eine Eingabe gemacht. Péligot schlug vor, diese Arbeit im Bulletin de la Société d'Encouragement zu veröffentlichen. Dazu scheint es aber in den darauffolgenden Jahren nicht gekommen zu sein. Barreswils Eingabe muß aber nach dem Erscheinungsdatum des Berichtes Péligots nicht, wie Szabadváry angibt, 1846 geschehen sein, sondern 1844 oder etwas früher.<sup>9</sup>

Wir können also aus dem Vorhergehenden folgende Schlussfolgerungen ziehen. Weder Barreswil noch Fehling sind die Erfinder der Kupferlösung. Sie diente schon vorher zur qualitativen Unterscheidung von Rohrzucker und Traubenzucker. Barreswil scheint aber der erste gewesen zu sein, der sie zur quantitativen Bestimmung von Rohrzucker und Traubenzucker genutzt hat. Sein Anwendungsgebiet beschränkte sich auf technische Zwecke, die Bestimmung des Harnzuckers hatte Fehling von Falck und Scharlau übernommen.

Man kann sich nun fragen, warum Fehling überhaupt mit dieser Bestimmungsmethode in Zusammenhang gebracht wird, denn offensichtlich hat er nichts Wesentliches dazu beigetragen. Um diesen Widerspruch zu klären, muss man die Veröffentlichungen Fehlings mit der Péligots vergleichen. Zwar nennt Péligot die wesentlichen Verfahrensschritte, wie man den Zuckergehalt einer Lösung bestimmen kann, nur in der Praxis wird man nach dieser Vorschrift nicht arbeiten können, da alle Zahlenangaben fehlen. Die zu dieser Zeit angewendeten Methoden, seien es die gravimetrischen oder die neu aufkommenden titrimetrischen Bestimmungen, setzten voraus, dass man die stöchiometrischen Verhältnisse kannte. Fehling ging davon aus, dass der Traubenzucker in einem stöchiometrischen Verhältnis das Kupfer reduzierte. Auf dieser Reduktion beruhte auch der Farbumschlag der Lösung von Blau über Gelb und Grün nach Rot. Dieses Verhältnis galt es zu bestimmen.<sup>10</sup> Da dieses Verhältnis sich offensichtlich bei der verwendeten Lösung als konstant erwies, ging Fehling von einem stöchiometrischen Verhältnis aus. Nach seinen Angaben konnte man also eine quantitative Bestimmung ausführen, nach Péligot wäre dies nicht möglich gewesen. Allerdings gab es Probleme mit der Haltbarkeit der Kupferlösung, nicht jede Zusammensetzung schien geeignet zu sein. Fehling gab für die Bereitung seiner Lösung eine von ihm empirisch gefundene Zusammensetzung an, die man nach seinen Angaben sogar kochen könne, ohne dass sie sich zersetzt. Die Temperaturbeständigkeit war wichtig, da die Bestimmung bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts der Lösung durchgeführt wurde. Dabei wurde die zu bestimmende Lösung aus einer Bürette in ein abgemessenes Quantum Kupferlösung gegeben. Den Äquivalenzpunkt erkannte Fehling daran, dass sich kurz davor reichlich roter Niederschlag bildete, der sich schnell absetzte. Dann kochte er die Lösung weiter und filtrierte etwas davon ab. War die Lösung noch bläulich, wurde solange Zuckerlösung zugetropft, bis die Lösung ganz entfärbt war. Dann prüfte er mit Schwefelwasserstoffwasser. War noch Kupfer in der Lösung, dann kam es zu einer braunen Färbung, also musste er weiter Zuckerlösung zugeben. blieb diese Färbung aus, war der Äquivalenzpunkt erreicht. Nun wurde an der Bürette der Verbrauch an Zuckerlösung abgelesen, und man konnte aufgrund der von Fehling angegebenen Tabelle die Harnzuckermenge bestimmen. Hatte er übertitriert, dann erkannte er dies an der Gelbfärbung der Lösung, die er auf die Einwirkung des kaustischen Natrons auf den Zucker zurückführte.<sup>11</sup>

Ein weiterer sehr wichtiger Grund für die Verbreitung der Kupferlösung unter dem Namen Fehlingsche Lösung ist die Art und Weise, wie diese Methode in die chemischen Lehrbücher aufgenommen wurde. Zum einen ist hier Mohrs "Titrimethode" zu nennen, das grundlegende Werk für die damals aufkommende Titrimetrie, zum anderen das Lehrbuch von Fresenius, das damals sehr verbreitet war.<sup>12</sup> Der erste Teil des Mohrschen Lehrbuchs wurde 1855 publiziert. Im einleitenden Teil zur Beschreibung dieser Methode schreibt Mohr:

Mit dieser Kupferflüssigkeit wurde die Gegenwart des Traubenzuckers schon seit längerer Zeit, nach Trommer, entdeckt und später, nach Barreswil, bestimmt. Am vollständigsten wurde diese Analyse durch Fehling ausgebildet. Er bestimmte das Verhältnis des Kupfersalzes zu dem Traubenzucker auf empirischem Wege und gab eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeiten an, welche bei der Ausführung der Arbeit am zweckmäßigsten erscheint.<sup>13</sup>

Mohr hat sich bei der folgenden Beschreibung neben seinen eigenen Untersuchungen vor allem an die Veröffentlichung Fehlings in den Annalen der Chemie und Pharmacie gehalten, die bibliographischen Angaben dieser Arbeit werden genannt, während auf die Arbeiten Trommers und Barreswils nicht näher eingegangen wird. Die zweite Auflage des Mohrschen Lehrbuchs erschien 1862. Darin wird bereits von einer "Fehlingschen Flüssigkeit" oder "Fehlingschen Lösung" gesprochen, außerdem wird darauf hingewiesen, dass diese Bestimmungsmethode in der analytischen Praxis nach der Vorschrift Fehlings durchgeführt werde.<sup>14</sup> Also sprach man von der Fehlingschen Lösung als einer Lösung mit einer bestimmten Zusammensetzung, die damals allgemein im Gebrauch war. Zum anderen diente diese Bezeichnung jedoch auch zur Unterscheidung von anderen Kupferlösungen, z. B. der Barreswils, die eine etwas andere Zusammensetzung aufgewiesen haben soll:

Barreswil machte seine Flüssigkeit aus Weinstein, kohlen saurem Natron und Ätzkali, und es ist kein Grund vorhanden, warum dieselbe nicht ebenso haltbar sein soll, und gleichwohl gilt die Ansicht, daß sie es nicht ist.<sup>15</sup>

Dass Barreswils Lösung auch eine gewisse Verbreitung hatte, belegt der Artikel von Eugène Feltz "Ueber die Einwirkung des krystallisirbaren Zuckers auf weinsaures Kupferoxydkali", der 1872 in Dinglers Polytechnischem Journal erschien. Feltz nennt die Lösung "Barreswils Reagens". Allerdings stellte Feltz seine Lösung nach der Vorschrift von Violette her und nicht nach der Vorschrift Barreswils, die ja offensichtlich nur in qualitativer Form vorlag. Er erwähnt noch andere Darstellungsmethoden, darunter die von Fresenius, der aber auf die Angaben von Fehling zurückgriff, dessen Aufsatz er in seinem Lehrbuch "Anleitung zur quantitativen Analyse" zitiert.<sup>16</sup>

Den Zeitgenossen Fehlings war es also durchaus klar, dass Fehling nicht der Entdecker dieser Methode war. Festzustellen ist jedoch, dass nach seinen Angaben verfahren wurde. Seine Leistung bestand darin, dass er derjenige war, der als erster diese Methode soweit ausgearbeitet hatte, dass sie auch von Studienanfängern leicht angewendet werden konnte.<sup>17</sup> Dazu kam noch, dass mit dieser Methode nicht nur diabetischer Harn bestimmt werden konnte, sondern sie sich auch für technische Zwecke einsetzen ließ. Fehling empfahl die Kupferlösung zur Bestimmung von Rübenzucker, von Stärke aus Kartoffeln und Getreide und von

Zucker aus Traubensaft. Diese Methode hatte also neben der rein wissenschaftlichen auch eine praktische Bedeutung. Die praxistaugliche Entwicklung dieser Methode durch Fehling geschah in einer Zeit, in der sich die europäische Rübenzuckerindustrie kräftig entwickelte, so dass man mit ihr Qualitätsprüfungen des industriell hergestellten Zuckers durchführen konnte. Das galt natürlich ebenfalls für den Rohrzucker aus den Kolonien.

### **Kenntnisstand der Chemie über die Zucker um 1845**

Beim Studium der Schriften Fehlings über die quantitative Bestimmung von Zucker fallen dem Leser einige Besonderheiten auf, die für die damaligen Vorstellungen über die Zucker wichtig sind. Für Fehling war Rohrzucker leicht in Traubenzucker überführbar. "Dasselbe Resultat gab eine Lösung von Rohrzucker, der durch Kochen mit Säure vollständig in Traubenzucker verwandelt war." <sup>18</sup> Ein Jahr später schreibt er:

Um die Menge des durch eine bestimmte Quantität Zucker reduzierten Kupfersalzes zu bestimmen, nahm ich zuerst Rohrzucker, der durch Kochen mit Weinsäure oder Schwefelsäure in Fruchtzucker verwandelt war; ich überzeugte mich aber dabei, daß diese Resultate zuweilen ungleich ausfielen, weil die letzten Anteile des Rohrzuckers sich sehr langsam umsetzen. <sup>19</sup>

Die Erklärung für diese Widersprüchlichkeit, gab der französische Chemiker Biot, der das Polarimeter auch zur Untersuchung der Zucker eingeführt hatte. Durch Säurezusatz verwandelt der sich in Lösung befindliche Rohrzucker in Fruchtzucker, was Biot durch eine Drehung der Ebene des polarisierten Lichts nach links konstatierte. Brachte man nun diese Lösung zur Kristallisation und untersuchte dann die wieder in Lösung gebrachten Kristalle mit dem Polarimeter, dann stellte man eine Drehung der Polarisationssebene nach rechts fest, wie sie für Traubenzucker charakteristisch war. Biot glaubte deshalb, dass der Vorgang der Kristallisation die Umwandlung des Fruchtzuckers in Traubenzucker bewirkte. Dieser These schloss sich auch Eilhard Mitscherlich an. <sup>20</sup> Auch der französische Chemiker Dubrunfaut zitierte diese These in seiner Untersuchung "Über einige Polarisationserscheinungen und andere Eigenschaften der verschiedenen Zuckerarten" aus dem Jahr 1846. <sup>21</sup> Schon ein Jahr später änderte sich aber seine Haltung zu dieser Vorstellung über den sogenannten Invertzucker oder "sucre interverti", wie er ihn nannte. <sup>22</sup> Für ihn bestand dieser Zucker nicht mehr aus einer einheitlichen Substanz, sondern mindestens aus zwei Bestandteilen. Dubrunfaut untersuchte die Alkoholische Gärung des Invertzuckers mit dem Polarimeter und mit Hilfe der Destillation und stellte fest, dass nach der Ersetzung von drei Fünfteln des Zuckers durch Alkohol die Drehung anfang, Veränderungen in ihrer Intensität zu

erleiden. Während die Menge des Alkohols sich arithmetisch entwickelte, ging der Ausschlag des Polarimeters fast geometrisch zurück. Dubrunfaut schloss daraus, dass der Invertzucker aus heterogenen Elementen bestand, die mit gegensätzlichen Drehvermögen versehen waren. Um diese Elemente näher zu charakterisieren, schaute er sich den Betrag der Drehung des polarisierten Lichts bei dieser Reaktion einmal näher an und stellte fest, dass der Invertzucker zwar das polarisierte Licht nach links drehte, war aber der Traubenzucker auskristallisiert, wuchs dieser Betrag erheblich an. Dieses Anwachsen war ungefähr identisch mit dem Drehvermögen des Traubenzuckers in die andere Richtung. Es gelang Dubrunfaut aber nicht, diesen Zucker zur Kristallisation zu bringen, er war sich 1847 noch nicht völlig sicher, ob dieser Zucker einheitlich war. Auf jeden Fall hatte er nachgewiesen, dass der Invertzucker sich aus mindestens zwei Bestandteilen zusammensetzte und die alte Vorstellung von Biot und Mitscherlich hinfällig war. Fehling hat aber offensichtlich von diesen Untersuchungen Dubrunfaufs keine Kenntnis gehabt, denn sonst hätte er in seinen Veröffentlichungen über die quantitative Bestimmung der Zucker nicht die alte Vorstellung Biots und Mitscherlichs verwendet. Dubrunfaut nannte später diesen nicht kristallisierbaren Zucker "sucre liquide", der später wegen seines entgegengesetzten Drehvermögens zum Traubenzucker (= Dextrose) auch als Lävulose bezeichnet wurde. Erst 1881 gelang es Jungfleisch und Lefranc, diesen Zucker zu kristallisieren, der dann später den Namen Fructose erhielt.

### **Auswirkungen der neuen Erkenntnisse über die Zucker auf die Fehlingsche Lösung**

Eine andere Frage ist jedoch die, ob die Kenntnis Dubrunfaufs für Fehlings quantitative Bestimmungen Folgen gehabt hätte. Dazu muss man wissen, wie Fehling zu seinem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Zucker und Kupferlösung kam. Er wog gleiche oder entsprechende Mengen Harnzucker, Honigzucker und Rohrzucker ab, brachte diese in Lösung und bestimmte die Menge an verbrauchter Kupferlösung. Für alle drei Zuckerarten erhielt er denselben Verbrauch an Kupferlösung. Diese Ergebnis fügte sich sehr gut in die theoretischen Vorstellungen Biots und Mitscherlichs ein. Fehling gab für Traubenzucker und Rohrzucker die Formeln mit  $C_{12}H_{12}O_{12}$  bzw.  $C_{12}H_{11}O_{11}$  an. Also brauchte der Rohrzucker nur ein Äquivalent Wasser aufzunehmen, um über die Stufe Fruchtzucker in Traubenzucker überzugehen. Da Traubenzucker und Rohrzucker dieselbe Menge Kupferlösung verbrauchten, war dies ein Beleg dafür, dass sie sich nicht sehr unterscheiden konnten. Nach heutigem Kenntnisstand besteht die Saccharose aber aus je gleichen Teilen Fruchtzucker und Traubenzucker. Der identische Verbrauch an Kupferlösung kommt eben nur zustande, weil aus einem Molekül Saccharose durch Säurespaltung zwei Moleküle entstehen, die beide Fehlingsche

Lösung reduzieren, was bei der Saccharose ja nicht der Fall ist. Waren also die quantitativen Bestimmungen mit der Fehlingschen Lösung im Fall der Saccharose fehlerhaft? Da er das Verhältnis Saccharose/Kupferlösung empirisch bestimmt hatte, waren auch die praktischen Bestimmungen richtig. Nur Fehlings Theorie, dass aus einem Äquivalent Saccharose unter Aufnahme eines Äquivalentes Wasser ein Äquivalent Traubenzucker entstand, erwies sich als falsch. Die Saccharose ist eben ein Disaccharid, das ungefähr die doppelte Molekülmasse wie der Traubenzucker besitzt. Bestimmt man z. B. 5 Gramm Saccharose bzw. Traubenzucker, dann verbraucht man zwar das selbe Volumen Kupferlösung, in diesen 5 Gramm Saccharose sind aber nur halb so viele Saccharosemoleküle wie in den 5 Gramm Traubenzucker enthalten. Insgesamt wurde das Äquivalentverhältnis Fehlings scheinbar bestätigt, da das Saccharosemolekül etwa doppelt so schwer ist wie das Traubenzuckermolekül und es bei seiner Bestimmung mit Fehlingscher Lösung durch Säurezugabe in zwei Monosaccharide aufgespalten wird.

### **Weitere Erkenntnisse über die Fehlingsche Lösung**

Mit Fehlings letzter Veröffentlichung im Jahre 1858 waren die Arbeiten über diese Methode längst nicht abgeschlossen.<sup>23</sup> Gerade die beschränkte Haltbarkeit der Lösung gab Anlass zu zahlreichen weiteren Veröffentlichungen, die schließlich zu einer getrennten Aufbewahrung der Bestandteile der Lösung führten.<sup>24</sup> Diese Untersuchungen führten aber zu einer wichtigen Erkenntnis. Bei Fehlings empirisch gefundenen Verhältnis, wonach 1 Äquivalent Traubenzucker 10 Äquivalente Kupfervitriol reduzierte, handelte es sich um kein stöchiometrisches Verhältnis. Alexander Classen schreibt in seiner "Theorie und Praxis der Massanalyse", dass dieses "Reduktionsverhältnis" von der Konzentration der aufeinander einwirkenden Lösungen und von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers abhängt.<sup>25</sup>

Diese Abhängigkeit sei von F. Soxhlet nachgewiesen worden. Classen bezog sich auf dessen Artikel, der 1880 im Journal für Praktische Chemie erschienen war.<sup>26</sup> Das hatte für die Anwendung der Fehlingschen Lösung die Folge, da die Bestimmung nur auf einer empirischen Grundlage beruhte, dass die Einzelheiten der Vorschriften bei der Durchführung exakt eingehalten werden mussten.<sup>27</sup>

Schon T. L. Patterson hatte in seiner Arbeit "Versuche mit der Fehling'schen Kupferlösung zur Bestimmung des Traubenzuckers" aufgrund von eigenen Experimenten darauf hingewiesen, dass die Quantität des reduzierten Kupferoxids sowohl vom Grad der Alkalität der Lösung als auch von der Menge des in ihr enthaltenen Kupferoxides abhängig sei.<sup>28</sup> Daraus zog er den Schluss, dass das von

Fehling aufgestellte Verhältnis - dass ein Molekül Traubenzucker zehn Moleküle Kupferoxid reduziert - nicht richtig sein konnte.

Damit war also nachgewiesen worden, dass es sich nur um ein empirisches Verhältnis handelte. Wenn man allerdings die Vorschriften einhielt, konnte weiterhin mit der Fehlingschen Lösung gearbeitet werden.

### **Abschließende Bemerkungen**

Fehlings Name wurde auch weiterhin mit dieser Methode so eng in Zusammenhang gebracht, dass er, als man sich zeitlich schon so weit von den Ursprüngen der Entwicklung dieser Methode entfernt hatte, als alleiniger Entdecker dieses Verfahrens galt, obwohl er selbst für sich diese Priorität nie in Anspruch nahm. Die Namen Trommers und Barreswils wurden vergessen, der Name Fehlings jedoch nicht. Dieses enge Verhältnis zwischen Namen und Methode kann man auch daran erkennen, dass die getrennte Aufbewahrung der Fehlingschen Lösung nicht zu einer anderen Namensgebung geführt hat, sondern bis heute entweder von Fehling I und Fehling II gesprochen wird oder von der Fehlingschen Lösung, die aus zwei voneinander getrennt aufbewahrten Lösungen A und B hergestellt wird.

Abschließend ist zur Kritik Szabadvárys zu bemerken, dass sie teilweise berechtigt ist, teilweise aber auch nicht. An der Zusammensetzung der Lösung hat Fehling wenig geändert, später empfahl er noch die Verwendung von Seignettesalz, aber das ist meiner Meinung nach auch nicht ausschlaggebend dafür gewesen, dass diese Bestimmungsmethode seinen Namen erhielt. Dass er allerdings das Äquivalentverhältnis zwischen Traubenzucker und Kupfervitriol bestimmt hat, gehört für eine analytische Methode zu den unverzichtbaren Voraussetzungen. Die genaue Ausarbeitung der Methode, die Berücksichtigung vieler kleiner Einzelheiten, die eine intensive Beschäftigung mit der Problematik dieser Methode belegen, sind die Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung dieser Methode. Gerade diese Detailkenntnis führte dazu, dass die praktischen Analysen nach seinen Angaben durchgeführt wurden. Wenn man nach dem Bericht Péligots verfahren wäre, hätte man eine praktische Bestimmung überhaupt nicht durchführen können. Die deutschen Lehrbücher erwähnen zwar Trommer und Barreswil, beziehen sich aber, was die praktische Seite des Verfahrens angeht, auf Fehling. Merkwürdig ist, dass die Eingabe von Barreswil nicht in einer Zeitschrift veröffentlicht wurde und dass nur Péligot darüber berichtete. Nur dieser Bericht wurde bei Dingler veröffentlicht. Immerhin war also dieser Artikel so interessant, allerdings hat er keine weitere Wirkung in Deutschland gehabt. Die deutschen Chemiker haben sich für die Originalarbeiten Barreswils nicht interessiert, offen-



sichtlich deshalb, weil es sie gar nicht gab. Feltz hätte sicherlich den Originalartikel Barreswils zitiert, den er demonstrativ als "Entdecker" bezeichnet, Fehling wird mit keinem Wort erwähnt, wenn es diesen Artikel gegeben hätte. Dass die Kupferlösung nach Fehling benannt wurde, beruht auf einer historischen Entwicklung, die sich in der Überlieferung der chemischen Lehrbücher widerspiegelt und bei der keiner der Beteiligten sich die Frage gestellt hat, ob Fehling es nun verdient habe, dass die Lösung nach ihm benannt werde, oder nicht. Es ist aber klar geworden, dass diese Entwicklung nicht grundlos verlaufen ist.

- 1 Arnold Frederik Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie/Holleman-Wiberg*, Berlin 1976. S. 1132: "Sein Name ist im Zusammenhang mit der Zuckerprobe geläufig, die er um 1850 fand ('Fehlingsche Lösung')." Hermann Raaf, *Organische Chemie im Probierringlas. Viele gefahrlose Versuche mit einfachen Mitteln*, 15. überarbeitete Auflage des von Prof. Dr. Hermann Römpp begründeten Werkes, Stuttgart 1982, S. 103: "Schon im Jahre 1849 hatte der deutsche Chemiker Fehling den ersten Traubenzuckernachweis mit der nach ihm benannten Lösung ausgearbeitet." Linus Pauling, *Grundlagen der Chemie*, übersetzt und bearbeitet von F. Helfferich, Weinheim 1973, S. 613 - 614. "Mit dem Tartrat-Ion  $C_4H_4O_6^{2-}$ , dem Anion der Weinsäure, bildet das Kupfer(II)-Ion in alkalischer Lösung einen Komplex, der zum Nachweis organischer Reduktionsmittel, zum Beispiel gewisser Zucker, benutzt wird (Fehlingsche Lösung)." Weiter unten schreibt Pauling: "Fehlingsche Lösung wurde früher zum Nachweis von Zucker im Urin bei der Diagnose von Zuckerkrankheit benutzt."
- 2 Ferenc Szabadváry, *Geschichte der analytischen Chemie*, Deutsche Bearbeitung Günther Kerstein, Budapest 1966, S. 242-243.
- 3 Hermann Fehling, "Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn", *Rosers und Wunderlichs Archiv für physiologische Heilkunde*, 7 (1848), S. 64-73.
- 4 Louis Charles Barreswil (1817-1890) war Professor für Chemie an der Handelshochschule in Paris.
- 5 Karl Philipp Falck (1816-1880) war praktischer Arzt und Privatdozent in Marburg, später dort Professor der Pharmakologie. Gustav Wilhelm Scharlau (1809-1861) übte zunächst den Apothekerberuf aus, wechselte jedoch 1833 zur Medizin und war danach praktischer Arzt in Stettin.
- 6 Eugène Péligot, "Ueber Barreswil's Verfahren den Gehalt des Rohzuckers, Runkelrübensaftes etc. an krystallisirbarem Zuckerstoff zu bestimmen", *Dingler, Polytechnisches Journal*, 93 (1844), S. 447-450. Eugène Péligot, "Rapport sur le concours relatif à la découverte d'un moyen saccharimétrique propre à faire connaître promptement la quantité de sucre contenue dans la betterave ou dans tout autre produit sucré", *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, 45 (1844), S. 266-270. Eugène Péligot (1811-1890) war Professor der Chemie am Conservatoire des arts et manufactures in Paris.

- 7 Hermann Fehling, "Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn", *Rosers und Wunderlichs Archiv für physiologische Heilkunde*, 7 (1848), S. 64.
- 8 Péligot, S. 447.
- 9 Szabadváry, S. 242.
- 10 Hermann Fehling, "Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn", *Rosers und Wunderlichs Archiv für physiologische Heilkunde*, 7 (1848), S. 68. Danach reagiert 1 Gramm Traubenzucker mit 6,930 Gramm Kupfervitriol oder durch die jeweiligen Äquivalentgewichte geteilt (Traubenzucker = 180, Kupfervitriol = 124,75) 1 Äquivalent Traubenzucker mit 10 Äquivalenten Kupfervitriol. Zu den Äquivalentgewichten ist zu bemerken, dass Fehling, der für Traubenzucker die Formel  $C_{12}H_{12}O_{12}$  annahm, für die Elemente außer dem Wasserstoff die Hälfte der heutigen Atommassen zu Grunde legte, während er beim Wasserstoff das Äquivalentgewicht eins annahm. dasselbe galt für das Kupfervitriol, für das er die Formel  $SO_3 CuO + 5Aq$  (Wasser) annahm. Das ist identisch mit dem System Liebig's, von dem er es wohl auch übernommen hat. Siehe hierzu: William H. Brock, *Viewegs Geschichte der Chemie*, Braunschweig/Wiesbaden 1997, S. 136. Wenn wir mit den heutigen Atommassen und Summenformeln rechnen, dann erhalten wir für Traubenzucker:  $C_6H_{12}O_6 = 180$  u.  $CuSO_4 + 5H_2O = 249,5$ . Wenn wir die Rechnung mit diesen Werten durchführen, dann ist das Verhältnis Traubenzucker : Kupfervitriol nicht 1:10, wie es Fehling angegeben hat, sondern 1:5, was ja eigentlich logisch ist, da das von Fehling angegebene Äquivalentgewicht des Traubenzuckers mit dem heutigen Molekulargewicht identisch ist, während man für das Kupfervitriol nur die doppelte Menge der Angaben Fehlings nehmen muß. Also müßte ein Molekül Traubenzucker fünf Kupferionen  $Cu^{2+}$  zu fünf Kupferionen  $Cu^{1+}$  reduzieren. Wenn das aber in der Weise geschehen sollte, daß die Aldehydgruppe des Traubenzuckers zu einer Carboxylgruppe oxidiert wird, wie das schematisch auf S. 789 des Holleman/Wiberg behauptet wird, dann wird es einem Molekül Traubenzucker nicht möglich sein, diese fünf Elektronen bereit zu stellen. Morrison und Boyds Lehrbuch der Organischen Chemie geht jedoch davon aus, dass die Fehlingsche Lösung nicht dazu geeignet sei, aus Aldehyden Monocarbonsäuren darzustellen, da diese alkalisch sei und es zu einer Isomerisierung oder sogar zu einer Spaltung der Kohlenstoffkette des Traubenzuckermoleküls kommen könne. (Robert Morrison, Robert N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Weinheim 1986, S. 1189) Diese Reaktion scheint also nicht in der Weise stöchiometrisch abzulaufen, dass aus dem Traubenzucker nur Gluconsäure gebildet wird.
- 11 Hermann Fehling, "Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn", *Rosers und Wunderlichs Archiv für physiologische Heilkunde*, 7 (1848), S. 71-72.
- 12 Friedrich Mohr, *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode*, 2 Bde. Braunschweig 1855-6. Carl Remigius Fresenius, *Anleitung zur quantitativen Analyse*, Bonn 1841.
- 13 Mohr, S. 205.
- 14 Mohr, 2. Auflage 1862, S. 404-405.
- 15 Mohr, 2. Auflage, S. 405.
- 16 Carl Remigius Fresenius, *Anleitung zur quantitativen Analyse*, Braunschweig 1858, S. 684.

- 17 Hermann Fehling, "Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn", *Rosers und Wunderlichs Archiv für physiologische Heilkunde*, 7 (1848), S. 69-70. "Die Genauigkeit der Arbeit bedingt wie immer die Genauigkeit des Resultats, das Einfache der Operation läßt sie leicht auch von dem weniger Geübten ausführen, und mißlingen selbst mehrere Proben, so ist dies von weniger Bedeutung, da jede einzelne Probe in höchstens 5 Minuten beendet sein kann." Gegenüber dem Gärungsverfahren, bei dem man den Zuckergehalt durch die Kohlendioxidmenge bestimmte, hatte die Kupferlösung den Vorteil, dass sie wesentlich schneller durchgeführt werden konnte und dazu noch genauer war. Eine andere damals übliche Methode zur Zuckerbestimmung war die Verwendung eines Polarimeters, mit dem man die Konzentration einer Zuckerkörnung aus dem Betrag des Drehwinkels berechnen konnte. Dieses Verfahren war nicht so genau und eignete sich nicht für gefärbte Lösungen. Im Verhältnis dazu brachte die Kupferlösung einige Vorteile, hatte aber auch den Nachteil, dass sie gegenüber dem Sonnenlicht nicht stabil und bei gefärbten Lösungen der Äquivalenzpunkt nicht so genau zu bestimmen war.
- 18 Hermann Fehling, "Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn", *Rosers und Wunderlichs Archiv für physiologische Heilkunde*, 7 (1848), S. 68.
- 19 Hermann Fehling, "Die quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkmehl mittelst Kupfervitriol", *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 72 (1849), S. 108.
- 20 Eilhard Mitscherlich, "Über die Gärung", *Annalen der Physik und Chemie*, 135 (1843), S. 94-101.
- 21 Augustin Pierre Dubrunfaut, "Über einige Polarisationserscheinungen und andere Eigenschaften der verschiedenen Zuckerarten", *Dingler, Polytechnisches Journal*, 102 (1846), S. 304-311.
- 22 Augustin Pierre Dubrunfaut, "Sur une propriété analytique des fermentations alcoolique et lactique, et sur leur application à l'étude des sucres", *Annales de Chimie et de Physique*, 21 (1847), S. 169-180.
- 23 Hermann Fehling, "Die quantitative Bestimmung von Zucker", *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 106 (1858), S. 75-79.
- 24 Alexander Classen, *Friedrich Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode*, 1896, S. 538.
- 25 Alexander Classen, *Theorie und Praxis der Massanalyse*, Leipzig 1912, S. 713-714.
- 26 Classen, S. 714.
- 27 Classen, S. 717.
- 28 T. L. Patterson, "Versuche mit der Fehling'schen Kupferlösung zur Bestimmung des Traubenzuckers", *Dingler, Polytechnisches Journal*, 204 (1872), S. 404.