lich in neutrale Chromate verwandelt; man gewinnt also die Kohlensäure vollständig. Selbst stickstoffhaltige Substanzen lassen sich so ohne Gefahr der Bildung von Stickoxyden verbrennen, wenn man nur durch Mässigung des Sauerstoffstroms im Anfang dafür sorgt, dass das vorgelegte metallische Kupfer bis zuletzt unoxydirt bleibt.

Wird nach dem Erkalten das Schiffchen vorsichtig herausgezogen, so lässt sich durch die Bestimmung der darin enthaltenen Chromate auch die in den verbrannten organisch-sauren Salzen vorhandene Basis genau bestimmen. Bei den löslichen Alkalichromaten geschieht dies am einfachsten mittelst einer $\frac{1}{10}$ normalen Bleilösung, die man zu der aus dem Schiffcheninhalte gewonnenen wässerigen Lösung so lange zufließen lässt, bis eine herausgenommene Probe einen Tropfen Silberlösung nicht mehr roth fällt. Bei den Chromaten der alkalischen Erden empfehlen die Verfasser den Schiffcheninhalt mit einer sauren Eisenchlorurlösung von bekanntem Gehalte im Ueberschuss zu versetzen und das nichtoxydirte Eisenoxyd im Filtrat mit Chamäleonlösung zurückzutitriren.

Nur bei explosiven Nitroproducten, wie z. B. Kaliumpikrat, ist es nöthig, die Substanz zuerst mit Chromoxyd und dann mit einem Ueberschusse von Kupferoxyd zu mischen. Die Trennung des gebildeten Chromates von dem Kupferoxyd macht keine Schwierigkeiten.

Das Verfahren lässt sich selbstverständlich auch zur Analyse von Carbonaten anwenden.

Die von den Verfassern mitgetheilten analytischen Belege sind befriedigend.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen. In dieser Zeitschrift 18, 348 wurde über die diesen Gegenstand betreffenden früheren Mittheilungen von F. Soxhlet, von R. Ulbricht und von M. Maercker berichtet. F. Soxhlet hat seine bezüglichlichen Studien fortgesetzt und die Ergebnisse derselben in einer sehr interessanten und ausführlichen Abhandlung*) niedergelegt. Aus dem reichen Inhalte derselben will ich versuchen, hier das für die Analyse Wichtigste mitzutheilen.

Die in den Kreis der Untersuchung gezogenen Zuckerarten sind: Invertzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Laktose und Maltose. Auf die Reindarstellung verwandte der Verfasser die grösste Sorgfalt und

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 21, 227—317.

führte dieselbe theilweise nach neuen Methoden aus, bezüglich deren hier ebenfalls das Wesentlichste angegeben werden soll.

I. Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen.

Zur Anwendung kamen die Fehling'sche Lösung*) und die Löwe'sche Glycerin-Kupferoxyd-Natronlösung.***) Erstere wurde in zwei für sich bereiteten Lösungen verwendet, welche genau die von Fehling vorgeschriebenen Mengen Kupfer***) beziehungsweise Seignettesalz und Natronhydrat enthielten. Die Seignettesalzlösung wurde jeden Tag frisch bereitet. Die Benutzung längerer Zeit aufbewahrter Seignettesalz-Natronhydratlösung ist nach Soxhlet ebenso zu verwerfen, als die Verwendung fertiger Fehling'scher Lösung, die einige Zeit, wenn auch noch so gut verschlossen, aufgehoben war.

Das Reductionsvermögen der Zuckerarten wurde mittelst der Fehling'schen Lösung auf maass- und gewichtsanalytischem, mittelst der Löwe'schen Lösung nur auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt. Bezüglich des dabei eingehaltenen Verfahrens, sowie der speciellen Resultate der einzelnen Versuchsreihen verweise ich auf die Originalabhandlung.

A. Invertzucker.

Die Angaben C. Nicol's†) über die Bedingungen, unter welchen die Ueberführung des Rohrzuckers in Invertzucker (ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Dextrose und Lävulose) durch Erhitzen verdünnter Rohrzuckerlösungen unter Zusatz sehr geringer Mineralsäuremengen auf 100° am besten gelingt, fand Soxhlet im Wesentlichen bestätigt.††) Er stellte sich demgemäss zu seinen Versuchen Lösungen,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **72**, 106 u. **106**, 75. — Fresenius, quant. Analyse 5. Aufl., p. 831.

) Diese Zeitschr. **10, 453. Soxhlet macht darauf aufmerksam, dass sich das nach Löwe'scher Vorschrift bereitete Kupferoxydhydrat entgegen der Angabe Löwe's nicht längere Zeit aufbewahren lasse, ohne Wasser abzugeben.

***)-Soxhlet bereitete verschiedene Kupferlösungen unter Verwendung: 1) von chemisch reinem Kupfervitriol des Handels, welcher einmal aus verdünnter Salpetersäure, dreimal aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier trocken gepresst war und dann 12 Stunden an der Luft gelegen hatte; 2) von chemisch reinem, aus Kupferoxydul durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltenem Kupfer.

†) Diese Zeitschr. **14**, 177.

††) Nicol bezeichnet — richtigen Säurezusatz vorausgesetzt — eine 30 Mi-

die in 100 cc 1 g oder $\frac{1}{2}$ g Invertzucker enthielten, in folgender Weise dar. 9,5 g Rohrzucker *) wurden in 700 cc heissem Wasser gelöst, mit 100 cc $\frac{1}{5}$ -Normalsalzsäure (enthaltend 0,72 g Chlorwasserstoff) versetzt, 30 Minuten lang im Wasserbade auf 100° erhalten, mit titrirter Natronlauge genau neutralisirt und zu 1000 beziehungsweise 2000 cc aufgefüllt.

Durch Invertzuckerlösungen erfolgt die Reduction der Fehling'schen Lösung sehr rasch; ein 2 Minuten langes Sieden des Flüssigkeitsgemisches genügt vollkommen, um die Zersetzung zu bewirken; dehnt man die Kochdauer bei Titirversuchen mit reinen Invertzuckerlösungen auf 5 Minuten aus, so erhält man die gleichen Resultate, wie bei 2 Minuten langem Kochen. Dies ist von Wichtigkeit für die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker. Gleichgültig oder doch nur von sehr geringem Einfluss scheint es zu sein, ob man die Zuckerlösung zur kalten oder zur kochenden Kupferflüssigkeit hinzusetzt.

Aus seinen Versuchen mit Invertzucker zieht Soxhlet folgende Schlüsse.

1) Das Reductionsverhältniss des Invertzuckers zu alkalischer Kupferlösung wird wesentlich beeinflusst durch die Concentration der Lösung. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen.

0,5 g Invertzucker in 1 procentiger Lösung entsprechen 101,2 cc Fehling'scher Lösung unverdünnt,

0,5 g Invertzucker in 1 procentiger Lösung entsprechen 97,0 cc Fehling'scher Lösung + 4 Volumen Wasser,

Reductionsverhältniss 1:10,12 — 1:9,70.

nuten lange Erhitzung der Rohrzuckerlösung als die geeignetste Zeitdauer für die Invertirung, glaubt aber aus seinen Versuchen folgern zu dürfen, dass auch bei längerem Erhitzen ein Verlust durch Caramelisirung nicht zu befürchten sei. Auch Soxhlet hält — ebenfalls richtigen Säurezusatz vorausgesetzt — ein 30 Minuten langes Erhitzen für entsprechend, ist aber der Ansicht, dass bei längerem Erhitzen allerdings ein Verlust eintrete — zwar nicht durch Caramelisirung, wohl aber durch Ueberführung der im Invertzucker enthaltenen Lävulose in Lävulinsäure und andere Umwandlungsproducte.

*) Der meist angewandte Rohrzucker war erhalten durch dreimaliges Umkrystallisiren von bester Handelsraffinade aus Wasser und Trocknen bei 50° im Vacuum über Chlorcalcium. Ein aus 80 procentigem Alkohol einmal umkrystallisiertes Product lieferte die gleichen Reductionswerthe, wie das erstgenannte Präparat.

2) Beim Titiren einer Invertzuckerlösung mit Fehling'scher Flüssigkeit werden die zuerst zufließenden Cubikcentimeter der Zuckerlösung, ob unterbrochen oder continuirlich der kochenden Kupferflüssigkeit zufließend — weil sie auf einen grösseren Kupferüberschuss treffen — mehr Kupferoxyd reduciren, als die folgenden; die letzten werden die geringste Reducationswirkung äussern. Das Reducationsverhältniss von Zucker zu Kupferoxyd wird kein constantes, sondern ein während der ganzen Operation continuirlich fallendes sein. Die durch Titiren einer alkalischen Kupferlösung mit Invertzucker gefundenen Reducationswerthe sind rein empirische, die mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse durchaus nichts zu thun haben. Sie gelten immer nur für eine ganz bestimmte Concentration der Kupfer- und Zuckerlösung.

3) Die Annahme, 1 Aeq. Invertzucker reducire 10 Aeq. Kupferoxyd, ist unrichtig. Sowohl der Titirmethode als dem gewichtsanalytischen Verfahren der Invertzuckerbestimmung mittelst Fehling'scher Lösung lag eine unrichtige Voraussetzung zu Grunde. 0,5 g Invertzucker reduciren nicht 100 cc Fehling'scher Lösung, verdünnt mit dem vierfachen Volum Wasser, sondern nur 97 cc derselben; oder zur Zersetzung von 100 cc Fehling'scher Lösung + 4 Volumen Wasser sind nicht, wie bisher angenommen, 0,500 g sondern 0,515 g Invertzucker erforderlich. Die bisher nach Fehling's Vorschrift ausgeführten Titirungen (1 Volum alkalischer Kupferlösung + 4 Volumen Wasser; Zuckerlösung $\frac{1}{2}$ —1 procentig) ergaben deshalb um 3 % zu niedrige Resultate (100 angewendet, 97 gefunden). Trotz des nicht unbedeutenden Fehlers, der diesen Analysen anhaftet, sind sie, weil der Fehler ein constanter ist, doch wenigstens relativ richtig und unter einander vergleichbar. Ganz anders sind die auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführten Invertzuckerbestimmungen zu beurtheilen: Sie sind mit einem nicht constanten Fehler behaftet, weil die hier mitgetheilte und bisher unbekannte Wirkung des Kupferüberschusses nicht berücksichtigt wurde. Unter allen Umständen gibt die gewichtsanalytische Methode höhere Zahlen als die maassanalytische, wenn man nicht auf die Zuckerlösungen ein Volum der Kupferflüssigkeit einwirken lässt, das nur um 0,5—1 % grösser ist, als das, welches durch die angewandte Zuckermenge gerade eben zersetzt werden kann.*)

*) Führt man zwei Invertzuckerbestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege aus und wendet man bei der einen eine eben ausreichende Menge Fehling'scher Lösung an, so dass nur noch ein kleiner Kupferrest unzersetzt bleibt,

B. Traubenzucker.

Die Darstellung eines reinen Traubenzuckers war bisher stets eine sehr mühsame und langwierige Operation von mindestens zweifelhaftem Erfolge. Auch das mittelst der Schwarz'schen Methode*) nach Neubauer's Vorschrift**) gewonnene Präparat erwies sich Soxhlet nicht als völlig rein. Er modificirte deshalb die Schwarz'sche Methode entsprechend und krystallisirte das erhaltene Product aus Methylalkohol um. Zur Bereitung von 1 Kilo trocknen wasserfreien Traubenzuckers gibt Soxhlet folgende Vorschrift.

Man bereitet sich zuerst eine geringe Menge wasserfreien Traubenzucker, die dazu bestimmt ist, bei der Darstellung der Hauptmasse die Krystallisation rasch einzuleiten. Zu diesem Behufe versetzt man 500 cc 90 procentigen Alkohol mit 20 cc rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch im Wasserbade auf 45° und trägt in 4—5 Portionen 160 g gepulverten reinen Rohrzucker ein. In 2 Stunden ist bei fleissigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Nach 6—8 Tage langem Stehen zeigen sich die ersten Traubenzuckerkrystalle. Sobald dies der Fall ist, schüttelt man öfter im Tage die Lösung kräftig um und erzielt dadurch, dass sich nach weiteren 1—2 Tagen eine ansehnliche Menge feinpulveriger Traubenzuckerkrystalle aus der nunmehr schwach gelb gewordenen Flüssigkeit ausscheidet. Die von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennte Krystallmasse (etwa 10 g) dient bei der nun folgenden Darstellung der Hauptmasse als »Krystallisationspunkt«.***)

Zur Hauptdarstellung erwärmt man in einem grossen Glascylinder im Wasserbade ein Gemisch von 12 l 90 procentigem Alkohol und 480 cc

bei der anderen die doppelte Menge Fehling'scher Lösung, so differiren, wenn man der Rechnung das alte Reductionsverhältniss zu Grunde legt, beide Bestimmungen um 6,5—7,5 %. Man findet bei Anwendung der wie vorgeschrieben vierfach verdünnten Fehling'schen Lösung statt 100 im ersten Falle 97, im zweiten 104,5; bei unverdünnter Kupferflüssigkeit 101 und 107,5.

*) Dingler's polyt. Journ. **205**, 427.

) Diese Zeitschr. **15, 192.

***) Ist man im Besitz von auf andere Weise hergestelltem wasserfreiem Traubenzucker (ein durch Trocknen des wasserhaltigen Zuckers erzeugtes Präparat ist hierzu nicht geeignet), oder kann man durch den Handel einen nach dem Schwarz'schen Verfahren erzeugten wasserfreien Traubenzucker erhalten, so fällt die beschriebene Operation selbstverständlich weg und man kann sofort zur Darstellung der Hauptmasse schreiten.

rauchender Salzsäure auf 45° und trägt unter fleissigem Umrühren 4 Kilo gepulverten Rohrzucker (Raffinade oder Stampf-Melis) in mehreren Portionen ein; die Temperatur soll während der ganzen Operation nicht viel über 50° steigen. Nach 2 Stunden ist der Rohrzucker gelöst und invertirt, die erhaltene Lösung fast farblos. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, trägt man den früher bereiteten oder auf andere Weise erlangten wasserfreien Traubenzucker in die Lösung ein und rührt dieselbe so oft als möglich kräftig durch. Die Ausscheidung des Traubenzuckers in der Form eines weissen, feinen Krystallmehls beginnt schon nach einigen Stunden und nach 12 Stunden sind etwa 70—80 % der gewinnbaren Menge auskrystallisirt. Nachdem man der Krystallisation noch weitere 24 Stunden Zeit gelassen hat, saugt man die Krystallmasse ab und wäscht so lange mit 90 procentigem Alkohol, bis eine Probe des Zuckers in concentrirter Lösung keine Chlorreaction mehr zeigt, verdrängt schliesslich durch absoluten Alkohol und trocknet den Zucker bei gelinder Wärme. *)

Der so erhaltene pulverige Traubenzucker ist noch nicht völlig rein; er muss erst umkrystallisirt werden. Dies geschieht, wie Soxhlet gefunden hat, am besten aus Methylalkohol. Reinster Methylalkohol des Handels (wie ihn zur Zeit Trommsdorff in Erfurt pro Kilo zu 4 Mark, Schorm & Co. in Wien pro Kilo zu 1 fl. 80 kr. ö. W. liefern) wird noch gereinigt, indem man ihn mit etwa 20 % Wasser mischt und im Wasserbade abdestillirt. Man benutzt nur die zuerst übergehenden $\frac{4}{5}$ des der Destillation unterworfenen Methylalkohols. Das so erhaltene Destillat zeigt in der Regel ein specifisches Gewicht von 0,810 bei 20° und ist sehr geeignet, um wasserfreien Traubenzucker durch gestörte Krystallisation rasch umzukrystallisiren.

Man kocht den auf beschriebene Weise erhaltenen pulverigen Traubenzucker etwa 5—10 Minuten lang mit Methylalkohol von dem angegebenen specifischen Gewicht, filtrirt und kühlt die Lösung rasch ab; die Lösung trübt sich beim Erkalten durch Bildung von Krystallnadeln

*) Das Absaugen und Auswaschen grösserer Mengen gelingt am besten auf einem grossen Trichter, in welchen man einen kleinen, mit Leinwand überbundenen Trichter so eindreht, dass die vorstehenden Enden an der Ueberbindungsstelle im Trichterstiel die Dichtung bilden. Der grosse Trichter wird auf bekannte Weise mit der Absaugflasche verbunden.

sofort, ohne dass sich Traubenzucker als Syrup abscheidet. Schüttelt man die Lösung von Zeit zu Zeit, so nimmt die Krystallbildung rasch zu und nach 24 Stunden ist die Hauptmenge auskrystallisirt. Um bei langsamerer Krystallabscheidung schön krystallisirte Krusten zu bekommen, kocht man Methylalkohol, den man durch Wasserzusatz (etwa $\frac{1}{20}$ Volum) auf das specifische Gewicht 0,825 (bei 20°) gebracht hat, mit überschüssig angewandtem Traubenzucker etwa 10 bis 15 Minuten, filtrirt und lässt entweder im Becherglase oder zweckmässiger in einem Kolben an einem ruhigen Orte stehen. Nach 14 Tagen oder besser nach 5—6 Wochen hat sich dann eine dicke, harte, wie Kandiszucker durchsichtige Kruste von vollkommen reinem, wasserfreiem Traubenzucker ausgeschieden. Die ganze Kruste besteht durchweg aus mit blossen Auge sichtbaren, dick tafelförmigen Krystallen mit lebhaft spiegelnden Flächen. Lässt man das Auskrystallisiren im Becherglase vor sich gehen, so bildet sich am Boden eine dicke Tafel von glänzenden Traubenzuckerkrystallen; giesst man nach 8 Tagen die Lösung ab und in dasselbe Becherglas eine auf gleiche Weise bereitete und erkaltete Methylalkohol-Traubenzuckerlösung, und wiederholt man diese Erneuerung noch mehrmals, so kann man dicke Stücke von festem wasserfreiem Traubenzucker erhalten, die durchaus das Ansehen von schönster Rohrzuckerraffinade haben.

Um aus wasserfreiem Traubenzucker krystallwasserhaltigen zu erzeugen, schmilzt man denselben auf dem Wasserbade mit 12 % Wasser, überlässt der Krystallisation und trocknet über Schwefelsäure. Löst man wasserfreien Traubenzucker in kaltem Wasser und bringt die concentrirte Lösung in dünner Schicht unter den Exsiccator, so trocknet die Lösung zu einer Kruste ein, die nur aus wasserfreiem Traubenzucker besteht; kocht man aber einmal auf, so erhält man wasserhaltigen Traubenzucker.

Zu seinen Versuchen benutzte Soxhlet zwei Präparate von verschiedener Darstellung. Das eine war einmal aus verdünnterem Methylalkohol umkrystallisirt und in der Form einer dicken, schön krystallisirten Kruste erhalten (etwa 400 g). Ein Theil von diesem Präparat wurde später noch zweimal, und zwar aus stärkerem Methylalkohol, bei gestörter Krystallbildung umkrystallisirt und stellte ein körniges, krystallinisches Pulver dar. Beide Präparate gaben, mit wenig Wasser in der Hitze gelöst, auch in etwa 3 cm dicker Schicht vollständig farblose

und klare Syrupe. Die Elementaranalyse beider Präparate lieferte Zahlen, welche mit der Formel sehr gut übereinstimmen. *)

Soxhlet hat mit diesen beiden Präparaten auch das spezifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers neu bestimmt **) und im Mittel gefunden

$$\alpha (D) = 52,84^{\circ}. ***)$$

Des Verfassers Versuche über das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers führten zu folgenden Ergebnissen:

1) Der Traubenzucker hat, im Gegensatze zu allen bisherigen Angaben, ein grösseres Reduktionsvermögen als der Invertzucker. Das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers verhält sich zu dem des Invertzuckers wie 100 : 96; die Richtigkeit der Annahme vorausgesetzt, dass 1 Aeq. Rohrzucker unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in 1 Aeq. Lävulose und 1 Aeq. Dextrose zerfällt. 0,5 g Traubenzucker in 1 procentiger Lösung entsprechen 105,2 cc Fehling'scher Lösung unverdünnt, 0,5 g Traubenzucker in 1 procentiger

*) Berechnet für	Präparat	Gefunden
$C_6H_{12}O_6$	I.	II.
C 40,00	39,91	39,96
H 6,67	6,72	6,74
O 53,33	53,37	53,30
100,00	100,00	100,00

**) Die Bestimmungen wurden mit ungefähr 18 procentigen Lösungen mittelst eines Wild'schen Polaristrobometers von Schmidt und Hänsch in Berlin und eines Pellet-Cornu'schen Halbschattenapparates mit Quarzkeil-Compensation von derselben Firma ausgeführt.

***) Es wurde gefunden im Mittel:

Präparat	Präparat
I.	II.
$\alpha (D) = 52,82^{\circ}$	$52,85^{\circ}$.

Auf Wunsch des Verfassers bestimmte Tollens das spec. Drehungsvermögen beider Präparate gleichfalls und fand:

Präparat	Präparat
I.	II.
$\alpha (D) = 52,87^{\circ}$	$52,85^{\circ}$.

Die letzte Bestimmung des spec. Drehungsvermögens des Traubenzuckers rührt bekanntlich von Tollens her. Er führte dieselbe 1876 mit sehr sorgfältig nach älteren Methoden gereinigtem Traubenzucker aus und fand damals $\alpha (D) = 53,10^{\circ}$. Vergl. diese Zeitschrift 16, 115, wo auch eine Zusammenstellung der älteren Bestimmungen mitgetheilt ist.

Lösung entsprechen 101,1 cc Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reductionsverhältniss 1:10,52—1:10,11.

Das auf maassanalytischem Wege ermittelte Reductionsvermögen des Traubenzuckers kommt also dem bisher angenommenen sehr nahe (bis auf 1%), wenn die Fehling'sche Lösung mit 4 Vol. Wasser verdünnt angewandt wird.

2) Im Uebrigen gilt von dem Verhalten des Traubenzuckers zu Fehling'scher Lösung alles das, was für den Invertzucker angeführt wurde. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen. Von einem Verlauf des Reductionsprocesses nach einem bestimmten stöchiometrischen Verhältniss kann auch beim Traubenzucker nicht die Rede sein.

3) Die gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers mittelst alkalischer Kupferlösung gibt, gleich wie beim Invertzucker, höhere Resultate als die maassanalytische, weil bei Anwesenheit eines Kupferüberschusses das Reductionsverhältniss von Zucker zu Kupfer ein weiteres wird.

Märcker*) hat bekanntlich die von Soxhlet zuerst gemachten Angaben hinsichtlich des verschiedenen Reductionsvermögens des Traubenzuckers gegen mehr oder minder überschüssig einwirkende Kupferlösung vollständig bestätigt. Er verwarf aber deshalb nicht, wie dies Soxhlet**) glaubte thun zu müssen, die gewichtsanalytische Methode ganz und gar, sondern modificirte sie, indem er für die Berechnung anstatt des einen Reductionsverhältnisses 1:10 eine ganze Reihe von solchen Verhältnisszahlen aufstellte. Die Märcker'sche Methode der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung ist bereits in dieser Zeitschrift 18, 349 ausführlich mitgetheilt. Soxhlet gesteht zu, dass derselben ein ganz richtiges Princip zu Grunde liege, ist aber doch der Ansicht, dass die gewichtsanalytische Methode in der Form und Ausbildung, welche Märcker ihr gegeben hat, mit der richtig ausgeführten Titrimethode, was Zuverlässigkeit und allgemeine Anwendbarkeit anbetriefft, nicht concurriren könne und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die von Märcker mitgetheilten Reductionswerthe sind nicht genügend genau festgestellt; es wurden zur Abfassung der Reductionstabelle nur drei Punkte einer Curve bestimmt.

*) Diese Zeitschr. 18, 349.

**) Diese Zeitschr. 18, 348.

2) Ein 20 Minuten langes Erhitzen der Flüssigkeit ist nicht nur überflüssig, sondern sehr häufig auch schädlich und zwar dann, wenn es sich um Bestimmung von Traubenzucker neben Substanzen handelt, welche die Fehling'sche Lösung erst nach längerer Einwirkung reduciren (Rohrzucker und Dextrin).

3) Bei der Filtration durch Papier werden von letzterem nach der eigenen Angabe Märcker's zwischen 0,4 und 1,4 *mg* schwankende Mengen Kupfer zurückgehalten. Dies beeinflusst das Resultat bis zu 0,8 %, während beim Titriren der Fehler nur 0,2 % beträgt.

Alle diese Einwürfe fallen übrigens, wie Soxhlet zugibt, hinweg, wenn man die gewichtsanalytische Zuckerbestimmung nach Märcker's Princip in der Art und Weise ausführt, wie dies F. Allihn*) empfiehlt. Derselbe hat die Tabelle für die verschiedenen Reduktionsverhältnisse genauer aufgestellt und nicht nur 3 Punkte der Curve, sondern deren 11 bestimmt; er erhitzt nicht 20 Minuten lang, sondern setzt die Zuckerlösung zur kochenden Kupferflüssigkeit und kocht einmal auf; schliesslich filtrirt er das ausgeschiedene Kupferoxydul nicht auf ein Papier, sondern auf ein Asbestfilter. Ueberdies gestattet die Allihn'sche Ausführungsart die Anwendung grösserer Substanzmengen zur Analyse, als 50 bis 100 *mg*, da derselbe die ganz überflüssige starke Verdünnung der Kupferlösung vermeidet.

Wie leicht einzusehen, ist die Märcker'sche und auch die Allihn'sche Tabelle für die Bestimmung von Invertzucker nicht zu verwenden, da der letztere, wie Soxhlet nachgewiesen hat, ein anderes Reduktionsvermögen hat, als der Traubenzucker.**)

C. Milchwucker.

Der zu den Versuchen verwendete Milchwucker war aus käuflichem reinem Milchwucker durch viermalige Umkrystallisation gewonnen und bei 100° getrocknet.

0,5 *g* Milchwucker in 1 procentiger Lösung entsprechen 74 *cc* Fehling'scher Lösung. Reduktionsverhältniss 1:7,40.

Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung hat keinen oder doch einen nur unmerklichen Einfluss auf das Reduktionsvermögen. Kupferüberschuss erhöht das Reduktionsvermögen, aber in viel geringerem

*) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 3, 230.

**) Eine Reduktionstabelle für die Bestimmung des Invertzuckers hat Meissl in der Zeitschr. d. Vereins f. Rübenz.-Industrie 1879, Novemberheft, veröffentlicht.

Maasse, als bei Trauben- und Invertzucker. Um das Maximum der Reductionswirkung zu erhalten, ist eine Kochdauer von 6—7 Minuten erforderlich.

Diese neueren Ergebnisse von Soxhlet's Untersuchungen bestätigen die von H. Rodewald und B. Tollens*) über das Reductionsverhältniss des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung gemachten Mittheilungen der Hauptsache nach, ergänzen und berichtigen sie aber auch in einigen wesentlichen Punkten.

Was nun die Bestimmung des Milchzuckers anbelangt, so haben Rodewald und Tollens (a. a. O.) vorgeschlagen, die milchzuckerhaltige Flüssigkeit zuerst annähernd zu titriren und dann eine gewichtsanalytische Bestimmung zu machen. Bei Ausführung der letzteren soll unter Benutzung des durch Titration gefundenen Resultates der zuzusetzende Ueberschuss an Fehling'scher Lösung so berechnet werden, dass auf 1 g Milchzucker 160 cc Fehling'sche Lösung kommen. Die nach 4 Minuten langem Kochen erhaltene Menge Kupferoxydul soll auf einem Asbestfilter gesammelt und als Kupfer gewogen werden, dessen Gewichtsmenge mit 0,7634 multiplicirt den vorhanden gewesenen Milchzucker ergibt.

Soxhlet hält diese Methode für durchaus richtig, glaubt aber, dass es, wenn man einmal titirt — wie dies Rodewald und Tollens vorschlagen — doch noch einfacher sei, beim Titriren zu bleiben und richtig bis zum Ende zu titriren, durch welche Bestimmungsweise man ja ganz genaue Resultate erlangen könne. Gegen die Anwendung des maassanalytischen Verfahrens spricht nur der Umstand, dass die ganze Operation, weil bei jedem einzelnen Versuche 6 Minuten gekocht werden muss, sehr zeitraubend ist. Aus diesem Grunde empfiehlt der Verfasser für die Milchzuckerbestimmung am meisten die gewichtsanalytische Methode nach dem von Märcker für die Traubenzuckerbestimmung aufgestellten Princip. Die Benutzung verschiedener Reductionsfactoren wird hier um so eher gestattet sein, als das Reductionsvermögen des Milchzuckers ja in weit geringerem Grade durch die Grösse des Kupferüberschusses verändert wird, wie das des Trauben- und Invertzuckers. Die nachstehende, von Soxhlet ausgearbeitete Tabelle enthält eine Reihe von Reductionsfactoren für die verschiedenen Mengen überschüssig einwirkender Kupferlösung. 50 cc Fehling'sche Lösung mit

*) Diese Zeitschr. 18, 605.

20—60 cc $\frac{1}{2}$ procentiger Milchzuckerlösung gemischt und auf das Volumen von 150 cc aufgefüllt wurden 6 Minuten lang im Kochen erhalten, das abgeschiedene Kupferoxydul im Asbestrohr gesammelt und als Kupfer gewogen:

Gewogenes Kupfer.	Angewandter Milchzucker.	Auf 100 Milch- zucker entfallen	Reductions- verhältniss.
mg	mg	Kupferoxydul	
392,8 392,6	392,7	300	130,9
363,4 363,8	363,6	275	132,2
333,2 332,8	333,0	250	133,2
301,2 300,4	300,8	225	133,7
269,3 269,9	269,6	200	134,8
237,3 237,8	237,5	175	135,7
204,4 203,6	204,0	150	136,0
171,0 171,8	171,4	125	137,1
138,6 138,0	138,3	100	138,3
			1:7,43
			1:7,50
			1:7,56
			1:7,59
			1:7,65
			1:7,70
			1:7,72
			1:7,78
			1:7,85.

Die angewandten Milchzuckermengen und die gewogenen Kupferquantitäten in ein Ordinaten- und Abscissensystem eingetragen, ergeben eine Curve, die in ihren ersten zwei Dritteln einer ansteigenden Geraden sehr nahe kommt und erst im letzten Drittel, welches die bei sehr starkem Kupferüberschuss erhaltenen Werthe umfasst, geringe Unregelmässigkeiten zeigt.

Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch wird mit Benutzung der vorstehenden Tabelle folgendermaassen ausgeführt:

25 cc Milch werden mit 400 cc Wasser verdünnt und dann zur Entfernung der Eiweissstoffe und des Fettes (nach Ritthausen*) mit 10 cc der Kupfervitriollösung, welche als Bestandtheil der Fehling'schen

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 15, 332. — Diese Zeitschrift 17, 241.

Lösung in Vorrath gehalten wird (69,28 g im Liter) und hierauf mit 6,5—7,5 cc einer Kalilauge versetzt, die so gestellt ist, das ein Volumen derselben das Kupfer aus einem Volumen der Kupferlösung gerade ausfällt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatz der Lauge noch sauer reagiren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 cc auf und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Von der annähernd $\frac{1}{4}$ procentigen Milchzuckerlösung mischt man 100 cc mit 50 cc Fehling'scher Lösung im Becherglase und bringt bedeckt über doppeltem Drahtnetz zum Kochen. Nach 6 Minuten langem Kochen filtrirt man durch ein Asbestfilter und reducirt das Kupfer im Wasserstoffstrome. Hat man beispielsweise gewogen 0,294 g Kupfer, so entsprechen diese, da nach der Tabelle 0,3008 g Kupfer = 0,225 g Milchzucker sind, 0,2236 g Milchzucker; in 100 cc Milch sind also 4,472 g Milchzucker enthalten oder (100 cc Milch = 103,0 g angenommen) 4,34 Gewichts-Procente Milchzucker.

D. Laktose.

Zur Darstellung dieser Zuckerart verfuhr Soxhlet folgendermaassen. 1 Kilo Milchzucker wurde mit 4 l 5procentiger Schwefelsäure 6 Stunden lang gekocht und die hellbraune Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Aetzbaryt so genau als möglich neutralisirt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde zu Syrupen von verschiedener Concentration abgedampft und zur Krystallisation hingestellt. Nach 6 Wochen langem Stehen zeigte keine Probe den Beginn der Krystallisation. Als eine kleine Menge mit etwas wasserhaltigem Traubenzucker zusammengerieben wurde, erstarrte dieselbe jedoch nach 2 Tagen zu einem trüben, festen Teige, von dem geringe Mengen, auf die Hauptportionen übertragen, nach einigen Tagen ein Erstarren der braunen Syrupe zu gelben, teigartigen Massen bewirkten; die ausgeschiedenen Krystalle bestanden nur aus Laktose. Die Trennung des Syrups von den Krystallen gelang nicht durch Abpressen, wohl aber durch Anrühren der teigartigen Masse mit so viel 80procentigem Alkohol, dass das Gemisch etwa Rahmconsistenz hatte. Letzteres auf das Colirtuch gebracht, liess einen dickflüssigen, dunkelbraunen Syrup abtropfen, dessen letzte Reste durch Abpressen zwischen Leinwand beseitigt wurden. Der nunmehr erhaltene gelbe Presskuchen wurde abermals mit 80procentigem Alkohol verrieben und verfahren wie vorhin. Die Krystalle sind in 80procentigem Alkohol sehr schwer, der braune Syrup indessen ist darin sehr leicht löslich. Nach viermaligem Auswaschen lief der Weingeist

farblos ab und der Presskuchen war fast schneeweiss. Das so erhaltene Präparat wurde noch umkrystallisirt. Von den verschiedenen eingeschlagenen Methoden erwiesen sich folgende zwei als die zweckmässigsten: Die Umkrystallisation aus 70procentigem Weingeist und die aus verdünntem Methylalkohol. Erstere liefert, wenn man gepulverte Laktose mit 70procentigem Alkohol bis zur Sättigung des letzteren kocht und die filtrirte Lösung stehen lässt, nach einigen Tagen zusammenhängende Krusten von ziemlich gut ausgebildeten prismatischen Säulen und Tafeln (Prisma mit Doma). Nach dem zweiten Verfahren löst man auf dem Wasserbade 100 g Laktose in 100—120 cc Wasser, fügt zur Lösung 350 cc Methylalkohol, kocht auf und filtrirt. Die Abscheidung von Krystallnadeln erfolgt sofort beim Kaltwerden der Lösung; durch häufiges Schütteln beschleunigt man diesen Process. Gut ausgebildete Krystalle lassen sich nach diesem Verfahren nicht gewinnen, wohl aber eignet sich dasselbe sehr gut zur raschen Umkrystallisirung.

Zur Untersuchung kamen zwei Präparate. Das eine war dreimal aus 70procentigem Alkohol durch langsame Krystallisation, das zweite durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol gewonnen. Beide Präparate und ebenso die daraus bereiteten concentrirten Lösungen waren völlig farblos. Nachdem die Präparate in gepulvertem Zustande mehrere Tage über Schwefelsäure gestanden hatten, gaben sie bei 100° kein Wasser mehr ab. Charakteristisch für die Laktose ist das rasche Erstarren heiss gesättigter Lösungen; beim Filtriren gesteht der dünne Syrup schon auf dem Filter zu einem Krystallbrei. Durch diese leichte Krystallisirbarkeit aus wässriger Lösung zeichnet sich die Laktose vor allen Zuckerarten aus. Auch die aus Wasser umkrystallisirte Laktose zeigte, nachdem sie mehrere Tage an der Luft und dann längere Zeit über Schwefelsäure gestanden, keine Gewichtsabnahme durch Trocknen bei 100°. Eine Verbindung der Laktose mit Wasser besteht somit nicht.

Laktose reducirt die Fehling'sche Lösung eben so leicht und rasch als Trauben- und Invertzucker; zur vollständigen Zersetzung der Kupferlösung genügt ein zwei Minuten langes Kochen.

Des Verfassers Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

1) 0,5 g Laktose in 1procentiger Lösung entsprechen 98 cc Fehling'scher Lösung unverdünnt,

0,5 g Laktose in 1procentiger Lösung entsprechen 94 cc Fehling'scher Lösung + 4 Volum Wasser.

Das Reductionsverhältniss ist 1:9,8—1:9,4, also von dem des Trauben- und Invertzuckers verschieden.

2) Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt das Reductionsvermögen der Laktose in demselben Grade wie das des Trauben- und Invertzuckers. Die vierfach verdünnte Fehling'sche Lösung braucht ebenfalls etwa 4% mehr Zucker zur Zersetzung, als die unverdünnte Kupferflüssigkeit.

Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen der Laktose, aber in etwas geringerem Maasse wie das des Trauben- und Invertzuckers. Bei der Bestimmung der Laktose mit alkalischer Kupferlösung würden demnach dieselben Umstände zu beobachten sein, wie bei der Bestimmung des Trauben- und Invertzuckers.

Fehling*) hat früher vorgeschlagen, den Milchzucker nicht direct zu titiren, sondern denselben vorher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu verändern, wodurch sein Reductionsvermögen dem des Traubenzuckers (1:10) gleich werde. Die Umwandlung des Milchzuckers gelingt nicht ganz leicht. Rodewald**) hat festgestellt, dass 1 g Milchzucker mit 50 cc vierprocentiger Schwefelsäure 1—1½ Stunden gekocht werden müsse, um vollständig modificirt zu werden; hierbei wird die Flüssigkeit gelb gefärbt, was schon auf eine geringe Zersetzung der neu gebildeten Zuckerarten hindeuten würde. Rodewald fand, dass 0,5 g Milchzucker nach der Umwandlung in einprocentiger Lösung 97 cc Fehling'sche Lösung, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, reducire, was dem Reductionsverhältniss 1:9,7 entspricht. Das Reductionsvermögen des modificirten Milchzuckers gleicht also genau dem des Invertzuckers, (für dreifach verdünnte Fehling'sche Lösung 1:9,73) nicht aber, wie bisher angenommen wurde, dem des Traubenzuckers.***)

*) Ann. Chem. Pharm. **106**, 75.

**) Inaug.-Dissert. Göttingen 1879.

***) Nimmt man mit Fudakowski an, dass der Milchzucker bei der Veränderung durch Säuren unter Wasseraufnahme in die beiden Isomeren: Laktose und Traubenzucker zerfällt, so dass aus 2 Gewichtstheilen krystallisirten Milchzuckers ein Gewichtstheil Laktose und ein Gewichtstheil wasserfreier Traubenzucker gebildet wird, so müsste, wenn der modificirte Milchzucker das Reductionsvermögen des Invertzuckers hat, die Laktose das gleiche Reductionsvermögen besitzen wie die Lävulose. Dies scheint nach Soxhlet's Versuchen auch wirklich der Fall zu sein.

E. Maltose

bereitete der Verfasser nach folgendem Verfahren:

2 Kilo Kartoffelstärke werden mit 9 l Wasser (kalt angerührt) im Wasserbade verkleistert. Nachdem der Kleister auf 60—65° abgekühlt ist, rührt man den bei 40° bereiteten Aufguss von 120—140 g luft-trockenem Malz in den Kleister ein und erhält eine Stunde auf der angegebenen Temperatur. Dann wird aufgekocht, heiss filtrirt und in flachen Schalen zur Syrupdicke abgedampft. Diesen Syrup kocht man portionenweise mehreremale mit 90 procentigem Alkohol aus. Nachdem man eine Portion ein- oder zweimal mit 90 procentigem Weingeist ausgekocht hat, extrahirt man dieselbe mit absolutem Alkohol, um eine kleine Probe eines reinen und schnell krystallisirenden Extractes zu bekommen. Der mit absolutem Alkohol erhaltene Extract wird zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und in dünner Schicht der Krystallisation überlassen. Der Syrup krystallisirt gewöhnlich nach einigen Tagen. Die auf angegebene Weise gewonnene, braune Krystallmasse dient dazu, die später zu erhaltenden Syrupe zum Erstarren zu bringen [Krystallisationspunkt]. *)

Die mit 90 procentigem Alkohol erhaltenen Auszüge verdampft man, nachdem der Alkohol zum grossen Theile abdestillirt ist, zum dicken Syrup und rührt in diesen nach dem Erkalten eine geringe Menge bereits krystallisirter Maltose ein. Nach 3—5 Tagen ist der dunkelbraune Syrup zu einer steifen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei verrieben, auf den Absaugetrichter gebracht und, nachdem alles abgesogen, einmal mit Methylalkohol nachgewaschen. Die abgesogene Mutterlauge ist tief braun gefärbt, die Krystallmasse hellgelb geworden. Letztere presst man ab, um den Methylalkohol möglichst wieder zu gewinnen. Man wiederholt den beschriebenen Waschprocess mit Methylalkohol noch einmal und krystallisirt dann aus 80 procentigem Weingeist oder aus verdünntem Methylalkohol um. Für die ersten Reinigungen empfiehlt sich gestörte Krystallisation aus 80 procentigem Alkohol, der, um eine Ausscheidung von Syrup zu verhindern, in der Hitze mit Maltose nur halb gesättigt sein darf. Je 100 g so trocken als möglich gepresster Maltose (höchstens 20 % Flüssigkeit enthaltend) löst man mit 30 cc Wasser im Wasserbade,

*) Kann man sich auf andere Weise in den Besitz einer, wenn auch sehr kleinen Menge von krystallisirter Maltose setzen, so fällt die zuletzt beschriebene Operation weg.

fügt 260 cc 90 procentigen Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Die Lösung darf beim Erkalten keinen Syrup ausscheiden und muss klar bleiben. Rührt man in die erkaltete Lösung etwas krystallisirte Masse (einen zurückbehaltenen Rest) ein, so beginnt die Krystallbildung sehr rasch; nach öfterem Schütteln ist die ganze Flüssigkeit in einigen Stunden zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Unterlässt man die Einbringung von Krystallen, so beginnt die Krystallbildung nach längstens 24 Stunden und schreitet dann langsam vor; wenn man nicht schüttelt, so scheidet sich am Rande und Boden eine dicke Krystallkruste ab; beim Schütteln auch hier ein Brei von feinen Nadeln. Es empfiehlt sich, zuerst die gestörte Krystallisation und später die freiwillige, langsame anzuwenden; auch ist es von Vortheil, nach der ersten gestörten Krystallisation wieder eine Waschung des Krystallbreis mit Methylalkohol vorzunehmen, der sich in der Regel wieder stark gelb färbt. Um schöne, durchscheinende Krystallkrusten mit glänzenden Krystallflächen zu erhalten, muss man die oben angegebene Concentration einhalten und die Lösung, am besten im Kolben, 8—14 Tage stehen lassen. Nach der ersten Umkrystallisirung aus 80 procentigem Alkohol wird die weitere Reinigung rascher durch Methylalkohol bewirkt. Man erhitzt 100 g lufttrockner Maltose mit 24 cc Wasser über freiem Feuer, bis alles zum Syrup gelöst ist, fügt 600 cc Methylalkohol (wie man ihn durch Destilliren eben gewinnt) hinzu, kocht auf und filtrirt. Die Krystallisation erfolgt nach einigen Stunden und geht beim Schütteln rasch vor sich. Aus Methylalkohol erhält man nicht so schöne Krystallkrusten wie aus 80 procentigem Weingeist.

Zu den Versuchen dienten mehrere nach der beschriebenen Methode gewonnene Präparate. Durch die Elementaranalyse derselben und die Bestimmung ihres Krystallwassergehaltes wurde dargethan, dass der wasserfreien Maltose die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, der wasserhaltigen die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (wie sie zuerst Schulze aufgestellt hat) zukommt.

Soxhlet's Versuche mit Maltose führten zu folgenden Ergebnissen:

1) Die Maltose hat von allen vom Verfasser untersuchten Zuckerarten das kleinste Reductionsvermögen. Sie zersetzt die alkalischen Kupferlösungen langsamer als Trauben- und Invertzucker und Laktose, aber doch schneller als der Milchzucker.

0,5 g Maltose in einprocentiger Lösung entsprechen 64,2 cc Fehling'scher Lösung unverdünnt,

0,5 g Maltose in einprocentiger Lösung entsprechen 67,5 cc Fehling'scher Lösung + 4 Volumen Wasser.

Reductionsverhältniss 1:6,09 — 1:6,41.

2) Die Concentration der angewandten Kupfer- und Zuckerlösung beeinflusst das Reductionsvermögen der Maltose in ähnlichem Maasse wie das des Traubenzuckers, Invertzuckers und der Laktose, aber in umgekehrter Richtung. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erhöht das Reductionsvermögen. Kupferüberschuss ist bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung ohne Einfluss auf das Reductionsvermögen. Bei starker Verdünnung erhöht Kupferüberschuss das Reductionsvermögen in geringem Maasse.

Die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Maltose, im Gegensatz zu den anderen Zuckerarten, aus unverdünnter Fehling'scher Lösung — aber auch nur aus unverdünnter — ganz unabhängig von der Grösse des einwirkenden Kupferüberschusses gleiche Mengen Kupferoxyd reducirt, diese Thatsache bietet eine bequeme Grundlage für die gewichtsanalytische Bestimmung der Maltose. Man hat, wenn man annähernd einprocentige Maltoselösung benutzt, nur ein einziges Reductionsverhältniss zu beachten: 100 wasserfreie Maltose = 113 Kupfer; man braucht dann nur dafür besorgt zu sein, dass die unverdünnte Fehling'sche Lösung im Ueberschuss ist. Die Flüssigkeiten werden kalt gemischt, 4 Minuten im Sieden erhalten und im Uebrigen verfahren wie beim Milchzucker etc.

Aus den bisher mitgetheilten Ergebnissen von Soxhlet's Versuchen folgt, dass

1) jede der untersuchten Zuckerarten — Invertzucker, Traubenzucker (Dextrose), Milchzucker, Laktose (Galaktose) und Maltose — ein anderes Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösungen hat und dass

2) das Reductionsverhältniss zwischen Kupfer und Zucker kein constantes ist, sondern ein variables, abhängig

a) von der Concentration der auf einander einwirkenden Lösungen,

b) von der Menge des in der Lösung befindlichen Kupfers.

In der Regel wirken die beiden in a) und b) genannten Factoren gleichzeitig bestimmend auf das Reductionsverhältniss ein.

Es erscheint deshalb bei der Bestimmung der Zuckerarten mittelst alkalischer Kupferlösung ein Abgehen von dem bisher Gebräuchlichen, sowohl in der Ausführung der Methode, als auch bei der Berechnung

der Resultate dringend erforderlich. Die auf dieses Verfahren der Zuckerbestimmung Bezug habenden Verhältnisse sind complicirtere geworden. Da man nun weiss, dass jede Zuckerart ein anderes Reductionsvermögen hat, so kann man nach der Reductionswirkung einer Substanz nicht mehr so kurzhin den Gehalt an »Zucker« berechnen. Man wird zuerst die Natur des Zuckers ermittelt haben müssen, bevor man eins der verschiedenen Reductionsverhältnisse für die Berechnung wird benutzen können.

Als eine Methode von allgemeiner Anwendungsfähigkeit empfiehlt Soxhlet das maassanalytische Verfahren. Bei der Ausführung desselben hat man nun keinen Grund mehr, die Fehling'sche Lösung stark zu verdünnen und auf diese Weise sich in die Nothwendigkeit zu versetzen, mit kleinen Mengen — 10 cc wie bisher gebräuchlich — zu arbeiten und die Erkennung der Endreaction durch Verdünnung zu erschweren, weil man auf das Reductionsverhältniss von 1:10 keine Rücksicht zu nehmen braucht, sondern nur den Wirkungswerth der Kupferflüssigkeit für eine bestimmte Concentration zu beachten hat. Betrachtet man das Verschwinden der blauen Farbe als Endreaction, so kann man nur annähernd richtige Resultate erhalten. *) Der Punkt, wo alles Kupfer ausgefällt ist, kann nur durch Prüfung der filtrirten Flüssigkeit auf Kupfer festgestellt werden; auf geringen Zuckerüberschuss zu prüfen, geht nicht an, weil nur die Anwesenheit einer verhältnissmässig grossen Menge Zucker im Filtrate nachgewiesen werden kann. Soxhlet rath wenigstens 50 cc Fehling'sche Lösung für jeden Versuch zu verwenden und folgendermaassen zu verfahren:

25 cc der Kupfervitriollösung **), mit dem gleichen Volumen der Seignettesalz-Natronlauge ***) gemischt, werden in einer tiefen Porzellan-

*) Bei Titirung diabetischer Harne wird man sich mit einer geringeren Genauigkeit begnügen müssen, weil man bei diesen nur bis zum Verschwinden der blauen Farbe gehen kann; das durch Kochen mit der Lauge gebildete Ammoniak — Einige meinen es seien besondere Körper im diabetischen Harn enthalten, welche Kupferoxydul zu lösen vermögen — löst Kupferoxydul, so dass das Filtrat immer Kupferreaction zeigt.

**) 34,639 g krystallisirten Kupfervitriol in 500 cc enthaltend. Es genügt, den sogenannten chemisch reinen Kupfervitriol des Handels einmal umzukrystallisiren, indem man die heiss gesättigte und filtrirte Lösung kalt rührt; das zwischen Fliesspapier trocken gepresste Krystallmehl, 24 Stunden in dünner Schicht an einem trockenen Orte ausgebreitet, hat dann den richtigen Wassergehalt. Selbstverständlich ist eine besondere Titerstellung mit einem reinen Zucker empfehlenswerth.

***) 173 g Seignettesalz werden in 400 cc Wasser gelöst und mit 100 cc einer Natronlauge versetzt, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält.

schale zum Kochen erhitzt und von der Zuckerlösung portionenweise so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit nach dem entsprechend langen Aufkochen nicht mehr blau erscheint. Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Lösung annähernd — etwa auf 10 % der vorhandenen Menge — fest; man verdünnt nun die Zuckerlösung so weit, dass sie circa 1 % Zucker enthält.*)

Man erhitzt nun neuerdings 50 cc Fehling'sche Lösung, ohne mit Wasser zu verdünnen, mit einer dem vorhergehenden Versuche entsprechenden Menge der Zuckerlösung — wenn man mit Traubenzucker arbeitet, also mit etwa 23 cc — so lange, als für die betreffende Zuckerart erforderlich**) und giesst nun die ganze Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter. Ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer selbstverständlich überflüssig, ist es gelb, so kann noch immer Kupfer in demselben gelöst sein; um dieses zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltrirt ist, das Filtrat im Becherglase mit Essigsäure an und versetzt mit Ferrocyankaliumlösung. Dunkle Rothfärbung zeigt Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa nur Spuren von Kupfer an; verändert sich die Farbe nicht, so ist alles Kupfer ausgefällt. War Kupfer in Lösung, so nimmt man zu einem neuen Versuch eine grössere Menge der Zuckerlösung und zwar gibt die Intensität der Kupferreaction hierfür einen Anhaltspunkt. Erwies sich beim ersten Versuch das Filtrat frei von Kupfer, so nimmt man 1 cc Zuckerlösung weniger etc. Mit der Anstellung solcher Versuche fährt man so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 cc verschiedene Mengen Zuckerlösung angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Mengen liegende Quantität Zuckerlösung kann als diejenige angesehen werden, welche gerade zur Zersetzung von 50 cc Fehling'scher Lösung nothwendig ist. In der Regel brauchen nicht mehr als 5—6 Versuche angestellt zu werden, um die richtige Menge zu finden.

Als Beispiel für die Ausführung einer Traubenzuckerbestimmung

*) Der Gehalt der Lösung wird dann zwischen 0,9 und 1,1% betragen; eine in diesen Grenzen liegende geringe Abweichung in der Concentration hat übrigens keinen Einfluss auf das Resultat.

**) Bei Traubenzucker, Invertzucker und Laktose 2, bei Maltose 4, bei Milchsucker 6 Minuten.

theilt Soxhlet folgende von ihm ausgeführte Gehaltsbestimmung eines käuflichen Stärkezuckers mit. 10 g der Substanz wurden zu 250 cc gelöst; von dieser Lösung waren 8 cc erforderlich, um 50 cc Fehling'sche Lösung so weit zu zersetzen, dass die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. 50 cc Fehling'sche Lösung entsprechen 23,75 rund 24 cc einprocentiger Traubenzuckerlösung. Es waren also 8 cc der Zuckerlösung auf 24 cc oder 83,3 cc auf 250 cc aufzufüllen, um eine Lösung von annähernd 1 % Gehalt an Traubenzucker zu erhalten. Von dieser Lösung wurden zu 50 cc Fehling'scher Lösung hinzugesetzt:

- 1) 23,0 cc, Filtrat blaugrün,
- 2) 24,0 « « grünlich,
- 3) 25,0 « « gelb; keine Kupferreaction,
- 4) 24,5 « « « mit Ferrocyankalium dunkelroth,
- 5) 24,7 « « « « hellroth,
- 6) 24,8 « « « « keine Kupferreaction.

Mithin verbraucht 24,75 cc.

24,75 cc der Zuckerlösung enthalten, da 50 cc Fehling'sche Lösung durch 23,75 cc einprocentiger Traubenzuckerlösung (1 g in 100 cc) zersetzt werden, 0,2375 g Traubenzucker; 250 cc (= 83,3 ursprünglicher Lösung) also 2,399 g und 250 cc ursprünglicher Lösung (= 10 g Substanz) 7,20 g; mithin enthält die angewandte Substanz 72,0 % wasserfreien Traubenzucker. Selbstverständlich kann man sich in den meisten Fällen die zweifache Auffüllung, um die geeignete Concentration zu erhalten, ersparen, da man ja meistens den Zuckergehalt der Substanz annähernd kennt und es genügt, die Concentration bis auf $\frac{1}{4}$ % richtig zu haben.

Bei gefärbten Flüssigkeiten lässt sich der Kupfergehalt im Filtrat schwieriger durch die Ferrocyankaliumprobe erkennen; die Schwefelwasserstoffreaction, an und für sich unempfindlicher, gibt noch schlechtere Resultate. In solchen Fällen hat der Verfasser folgendes Verfahren eingeschlagen. Man kocht das Filtrat im Becherglase mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa eine Minute und lässt 3—4 Minuten ruhig stehen; hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wischt den Boden des letzteren mit einem Stück weissen Filtrirpapiere aus, das man um einen Glasstab gewickelt hat. War noch Kupfer in der Lösung, so ist es durch das Kochen mit Zuckerlösung als Kupferoxydul abgeschieden worden und färbt, da es sich während des kurzen Stehens zu Boden gesenkt hat, das Wischpapier roth. Grössere Mengen lassen sich schon durch den rothen Beschlag an Boden und

Wandungen des Becherglases mit Leichtigkeit und Sicherheit erkennen. Mittelst dieser Reaction hat Soxhlet z. B. die Mengen des unzersetzten Zuckers in käuflicher Zuckercouleur bestimmt, einer Flüssigkeit, welche wohl die am stärksten gefärbte und für die Erkennung einer Farbenreaction ungünstigste sein dürfte.

Auf die beschriebene Weise ausgeführt, gibt das Titriren mit Fehling'scher Lösung sehr genaue Resultate. Wendet man 100 cc Fehling'sche Lösung zu jedem Versuche an, so weichen, wenn der Berechnung der richtige Reductionswerth zu Grunde gelegt wird, die gefundenen von den berechneten Mengen in der Regel nicht um mehr als $\pm 0,2\%$ ab (statt 100 findet man 99,8 — 100,2).

Auf die angegebene Art lässt sich ein reducirender Zucker neben einem Körper, der nach längerer Einwirkung die Fehling'sche Lösung ebenfalls reducirt, fast eben so genau bestimmen, als für sich allein, so z. B. Trauben- oder Invertzucker neben Rohrzucker. Von einer Lösung, die in 100 cc 1 g Invertzucker und 25 cc Rohrzucker enthielt, wurden anstatt der berechneten 49,4 cc 49,2 cc für 100 cc Fehling'sche Lösung verbraucht. Diese Genauigkeit wird erreicht, weil beide Flüssigkeiten nur ganz kurz auf einander einwirken und weil das Kupfer durch den rasch reducirenden Invertzucker früher aus der Lösung geschafft wird, als die Wirkung des Rohrzuckers beginnt. Anders verhält sich dies selbstverständlich, wenn man die Zuckerlösung portionenweise zufließen lässt, so dass nach der Zersetzung des Invertzuckers der Rohrzucker immer noch mit einer kupferreichen Flüssigkeit in Berührung ist. Auch bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker findet eine stärkere Kupferausscheidung statt, als der anwesenden Invertzuckermenge entspricht, weil nach der Zersetzung des Invertzuckers noch immer Kupfer vorhanden ist, welches durch die Zersetzungsproducte des Rohrzuckers reducirt werden kann, und zwar wird dann noch um so mehr Kupfer reducirt werden, je mehr Rohrzucker resp. je mehr Zersetzungsproducte desselben vorhanden sind. Demgemäss kann man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker nicht einfach nach der von Märcker vorgeschlagenen Methode verfahren und verschiedene Verhältnisszahlen benutzen, die für reinen Invertzucker gefunden wurden, sondern man muss solche Verhältnisszahlen der Berechnung zu Grunde legen, welche für verschiedenartige Gemische von Rohr- und Invertzucker gefunden wurden. Meissl*) hat auf Grund

*) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1879. Novemberheft.

von Versuchen mit Zuckergemischen von wechselndem Rohr- und Invertzuckergehalt eine solche Tabelle aufgestellt. Mit Hilfe derselben wird sich auch auf gewichtsanalytischem Wege die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker mit genügender Genauigkeit ausführen lassen.

II. Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Quecksilberlösungen.

Soxhlet führte die bezüglichen Versuche mit Knapp'scher*) und mit Sachsse'scher**) Lösung aus. Beide Flüssigkeiten waren genau nach Vorschrift bereitét. Die in den Kreis der Untersuchung gezogenen Zuckerarten sind die oben bei den Versuchen mit Kupferlösung genannten.

Von den verschiedenen in Vorschlag gekommenen Verfahrungsweisen, um bei maassanalytischen Zuckerbestimmungen mit alkalischen Quecksilberlösungen den Endpunkt zu erkennen, fand Soxhlet die von Sachsse (a. a. O.) vorgeschlagene Prüfung mit alkalischer Zinnoxidulösung am empfindlichsten. Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass man je nach dem gewählten Verfahren zur Erkennung des Endpunktes mit der Quecksilbermethode verschiedene Resultate erhält.

Bezüglich der Einzelheiten der Versuche verweise ich auf die Originalabhandlung und theile hier nur die Ergebnisse mit.

Die verschiedenen Zuckerarten zeigen gegen alkalische Quecksilberlösungen ein verschiedenes Reductionsvermögen. Eine Ausnahme scheinen nur der Invert- und Traubenzucker in ihrem Verhalten zur alkalischen Cyanquecksilberlösung zu machen.***)

Die Mengen der Quecksilberlösungen, welche von 1 g der verschiedenen Zuckerarten in einprocentiger Lösung reducirt werden, gibt der Verfasser an wie folgt:

*) Diese Zeitschrift **9**, 395.

) Diese Zeitschrift **16, 121.

***) Das Reductionsvermögen beider gegen die genannte Lösung differirt nur um 1%. Falls dies, was Soxhlet anzunehmen geneigt ist, innerhalb der Beobachtungsfehler liegen sollte, so müsste auch der Lävulose ein dem Traubenzucker gleiches Reductionsvermögen für die Cyanquecksilberlösung zugeschrieben werden. Ausserdem stehen sich in ihrem Verhalten zur Cyanquecksilberlösung sehr nahe der Milhzucker und die Maltose; sie differiren im Reductionsvermögen um etwa 1,6%; der für den veränderten Milhzucker gefundene Reductionswerth stimmt mit dem aus Traubenzucker und Laktose berechneten ebenfalls bis auf 1,6% überein, wenn man mit Fudakowski annimmt, dass der Milckzucker bei der Umwandlung gleiche Theile Traubenzucker und Laktose liefert.

Traubenzucker	497,5 cc	Knapp,	302,5 cc	Sachsse.
Invertzucker	502,5 «	«	376,0 «	«
Lävulose	508,5 «	«	449,5 «	«
Milchzucker	322,5 «	«	214,5 «	«
Laktose	413,0 «	«	226,0 «	«
Veränderter Milchzucker	448,0 «	«	258,0 «	«
Maltose	317,5 «	«	197,6 «	«

Im Verhalten zu Sachsse'scher Lösung differiren die Zuckerarten viel bedeutender als in dem zu Knapp'scher. Es wird sich daher die Sachsse'sche Lösung zum Nachweis der Identität einer Zuckerart viel besser eignen.

Setzt man das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers = 100, so beträgt das Reduktionsvermögen der anderen Zuckerarten (in einprocentiger Lösung):

	Reduktionsvermögen für		
	Fehling'sche	Knapp'sche	Sachsse'sche
	Lösung	Lösung.	Lösung.
	(Titring. unverd.)		
Traubenzucker	100,0	100,0	100,0
Invertzucker	96,2	99,0 (100?)	124,5
Lävulose (?)	92,4	102,2 (100?)	148,6
Milchzucker	70,3	64,9	70,9
Laktose	93,2	83,0	74,8
Veränderter Milchzucker	96,2	90,0	85,5
Maltose	61,0	63,8	65,0

Im allgemeinen zeigt sich, dass wenn das Reduktionsvermögen einer Zuckerart gegen Fehling'sche Lösung geringer ist als das des Traubenzuckers, dies auch für die Knapp'sche und Sachsse'sche Lösung gilt. Das Gegentheil ist nur beim Invertzucker, beziehungsweise bei der Lävulose der Fall. Das für eine der drei Lösungen gefundene Verhältniss gilt jedoch nicht für die anderen Lösungen. Nur der Milchzucker zeigt gegen Fehling'sche und Sachsse'sche Lösung ein im gleichen Verhältniss geringeres Reduktionsvermögen.

Die beiden Quecksilbermethoden haben vor der Fehling'schen Methode, was Genauigkeit, Sicherheit und Bequemlichkeit anbelangt, nichts voraus. Nach den im Verlauf seiner Arbeit an hunderten von Bestimmungen gesammelten Erfahrungen, gibt Soxhlet dem Titriren mit Fehling'scher Lösung unter den von ihm eingehaltenen Bedin-

gungen den Vorzug, weil diese Methode mit grösseren Mengen Zucker zu arbeiten gestattet und weil der Punkt, wo die Reduction beendigt ist, bei der Kupferflüssigkeit plötzlich eintritt und am sichersten festzustellen ist. Die Quecksilbermethoden sind aber für die Zuckerbestimmung nichtsdestoweniger von grosser Wichtigkeit und zwar namentlich dann, wenn es sich darum handelt, die Identität einer Zuckerart festzustellen, oder zwei Zuckerarten neben einander zu bestimmen. Mit Bezug hierauf hat schon Sachsse*) einen Vorschlag gemacht. Er empfahl die Combination der Fehling'schen und seiner Methode, um nachzuweisen, ob eine Zuckerlösung Invertzucker oder Traubenzucker allein, oder ob dieselbe ein Gemenge beider enthalte. Für den letzteren Fall sollte auf dem genannten Wege auch das Mengenverhältniss beider festgestellt werden können. Die Berechnungsweise, die Sachsse mittheilt, fusst auf der Annahme, dass Traubenzucker und Invertzucker die Fehling'sche Lösung in gleichem Maasse, die Jodquecksilberlösung aber in ungleichem Verhältniss reduciren. Nun hat Soxhlet aber gezeigt, dass das Reductionsvermögen des Invertzuckers für Fehling'sche Lösung ein anderes ist als das des Traubenzuckers. Die Berechnung muss demnach in anderer und zwar in folgender Weise durch Auflösung zweier Gleichungen mit zwei Unbekannten ausgeführt werden.

Die allgemeine Formel lautet:

$$a x + b y = F$$

$$c x + d y = S,$$

worin bedeutet:

- a die Anzahl cc Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Traubenzucker reducirt werden;
- b die Anzahl cc Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reducirt werden;
- c die Anzahl cc Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Traubenzucker reducirt werden;
- d die Anzahl cc Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reducirt werden;
- F die Anzahl der für 1 Volumen der Zuckerlösung verbrauchten cc Fehling'scher Lösung;
- S die Anzahl der für 1 Volumen der Zuckerlösung verbrauchten cc Sachsse'scher Lösung;

*) a. a. O.

- x die Menge des gesuchten Traubenzuckers in Grammen, enthalten in einem Volumen der Zuckerlösung;
 y die Menge des gesuchten Invertzuckers in Grammen, enthalten in einem Volumen der Zuckerlösung.

Da bei den Titirungen die Mengen der Kupfer- resp. der Quecksilberlösung immer gleich (50 oder 100 cc) genommen, die Zuckermengen aber gewechselt werden, so berechnet man zweckmässig die auf 100 cc der Zuckerlösung entfallende Anzahl cc Fehling'scher und Sachsse'scher Lösung, so dass dann die gefundenen Trauben- und Invertzuckermengen Gramme in Cubikcentimetern bedeuten.

Setzt man an Stelle von a b c d die von Soxhlet angegebenen Reductionswerthe ein, so geht die obige allgemeine Gleichung über in

$$210,4 x + 202,4 y = F$$

$$330,5 x + 266,0 y = S.$$

Auf gleiche Weise kann man durch Combination der Knapp'schen und Sachsse'schen Methode Trauben- und Invertzucker bestimmen; rechnet man mit den von Soxhlet gefundenen Werthen, so würde die Gleichung lauten:

$$330,5 x + 266,0 y = S$$

$$201,0 x + 199,0 y = K,$$

in welcher Formel K die Anzahl cc Knapp'scher Lösung bedeutet, welche durch 100 cc der Zuckerlösung reducirt werden.

Um Laktose neben Traubenzucker durch Combination der Fehling'schen und Sachsse'schen, oder der Knapp'schen und Sachsse'schen Methode zu bestimmen, würde man die Gleichungen:

$$210,4 x + 196,0 y = F$$

$$330,5 x + 442,0 y = S,$$

beziehungsweise

$$330,5 x + 442,0 y = S$$

$$210,0 x + 242,0 y = K$$

a auflösen müssen, in welchen Gleichungen y die Menge der gesuchten Laktose bedeutet.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass die Genauigkeit der auf diesem Wege erhaltenen Resultate, wie aller auf ähnliche indirecte Weise gefundenen, zu wünschen übrig lassen wird; immerhin wird aber die Combination einer Quecksilbermethode mit der Kupfermethode bei der Bestimmung einer Zuckerart, deren Natur nicht genau bekannt ist, ein brauchbareres Resultat geben als der bisher geübte Modus, nach welchem

in einer Flüssigkeit, wenn sie 10 cc Fehling'sche Lösung reducirte, 50 mg »Zucker« gefunden wurden.

Ueber das spezifische Drehungsvermögen der Laktose hat E. Meissl*) Untersuchungen ausgeführt. Es finden sich darüber bis jetzt in der Literatur zwei verschiedene Angaben. Nach Pasteur**) beträgt das Drehungsvermögen der Laktose für die Uebergangsfarbe in frisch bereiteter Lösung $+139,66^{\circ}$ und in aufgekochter oder längere Zeit gestandener $+83,22^{\circ}$ bei 15° C.; nach Fudakowski dagegen für den Strahl D des Spectrums 3 Stunden nach der Lösung $+99,74^{\circ}$ und nach 9 Tagen $+92,83^{\circ}$.

Die von Meissl mit chemisch reiner Laktose***) ausgeführten Versuche ergaben ein von den eben mitgetheilten Zahlen abweichendes Drehungsvermögen, sowie ferner, dass das Drehungsvermögen der Laktose von der Concentration und Temperatur der Lösung abhängig ist. Bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf das Original und theile hier nur die in analytischer Hinsicht von dem Verfasser aus seinen Versuchen abgeleiteten Ergebnisse mit.

Die Concentration oder den Gehalt an activer Substanz erhält man bis auf 0,1 g genau, wenn man annimmt, dass bei $17,5^{\circ}$ C. ein Drehungsgrad (bei Beobachtung in 200 mm langer Röhre) innerhalb

5° und 15°	0,620 g Laktose in 100 cc Lösung
15° < 30°	0,615 < < < 100 < <
30° < 45°	0,610 < < < 100 < <
45° < 60°	0,605 < < < 100 < <

entspricht. Um die Gewichtsmenge Laktose in 100 cc zu finden, hat man also bloß die bei $17,5^{\circ}$ C. abgelesenen Drehungsgrade mit dem entsprechenden Factor zu multipliciren.

Das spezifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in verschiedenen Lösungsmitteln. B. Tollens†) hat neuerdings Untersuchungen darüber angestellt, ob Rohrzucker in verschiedenen Lösungsmitteln dasselbe Drehungsvermögen besitzt oder nicht. Zu diesem Zweck löste er bestimmte Mengen Zucker in möglichst wenig Wasser, brachte sie alle

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **22**, 97.

) Journ. f. prakt. Chem. **68, 427.

***) Dieselbe war nach dem von Soxhlet angegebenen, in diesem Hefte p. 437 mitgetheilten Verfahren dargestellt.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 2297; vom Verfasser eingesandt.