schuss von unterschwefligsaurem Natron mit Jodlösung weggenommen worden, so verschwindet die Farbe nach einiger Zeit auch ohne Zusatz von Bicarbonaten.

Ueber Traubenzuckerbestimmung, auf das Kupferoxydul bezogen.

Von

Dr. F. Mohr.

Bei der Bareswil-Fehling'schen Methode der Traubenzucker-Bestimmung ist es nicht immer möglich das Aufhören des Entstehens eines gelben Wölkchens auf der Oberfläche oder das Verschwinden der blauen Farbe der Kupferlösung zu beobachten; so bei allen gefärbten Flüssigkeiten, rothem Wein, Bier, Most, Auszug aus süßen Früchten. Es ist deshalb mehrmals versucht worden den Zucker aus der Menge des Kupferoxyduls zu bestimmen, zuletzt noch durch Verwandlung des Kupferoxyduls in salpetersaures Oxyd und Titriren mit Cyankaliumlösung. Da man zu diesen Versuchen einen ganz reinen Traubenzucker bedarf, so wurde zunächst die Darstellung eines solchen vorgenommen.

Man löst möglichst kräftigen Stärkezucker im Wasserbade in etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf und filtrirt dann in einen Glas-trichter, dessen Spitze unten durch einen Kork geschlossen ist. Wenn der Trichter beinahe gefüllt ist, setzt man ihn mit einer Glasplatte bedeckt auf einem Statif mehrere Monate in einen kühlen Keller, wo der Traubenzucker als Hydrat wieder krystallisirt.

Man löst nun den Stopfen und lässt alles noch Flüssige abfließen; dann bedeckt man den Zucker mit einer Schichte Weingeist von 80 % und deplacirt damit so lange, bis der Zucker blendend weiss ist. Man trocknet zuerst an freier Luft, dann in einem Chlorcalciumtopf. Wärme darf man nicht eher anwenden, bis die meiste Feuchtigkeit schon entfernt ist, weil sonst der Zucker in der Feuchtigkeit erweicht und zusammenbackt.

Es ist auffallend, wie wenig Zucker herauskrystallisirt, wenn man einen geringhaltigen Stärkezucker verwendet. Das Dextrin und die andern fremden Stoffe halten den Zucker in Auflösung.

Der Traubenzucker zersetzt bei seiner Wechselwirkung mit Kupferoxyd in alkalischer Lösung nach Fehling und Neubauer 10 At. Kupfervitriol. Da diese auf Cu_2O zurückgehen, so sind überhaupt 5 At. Sauerstoff ausgetreten.

Das Kupferoxydul nimmt 5 At. Sauerstoff auf, um wieder in Kupferoxyd überzugehen. Soll diese Oxydation nun durch $\frac{1}{10}$ übermangansaures Kali, mit 3,162 Grm. des Salzes im Liter, geschehen, so gibt jeder Cubikcentimeter $\frac{1}{10000}$ At. Sauerstoff ab, und es stellt also jeder Cub.-Cent. dieser Flüssigkeit den 5ten Theil von $\frac{1}{10000}$ At. Traubenzucker oder $\frac{0,0198}{5} = 0,00396$ Grm. Traubenzucker dar.

Bei der gewöhnlichen Zuckerprobe wird die alkalische Kupferlösung zuerst erhitzt, und dieser die Zuckerlösung aus der Bürette hinzugefügt. Es ist also von Anfang an viel Kupferlösung im Ueberschuss vorhanden; sie nimmt allmählich ab bis sie zu Ende ganz zerstört ist. In dem Falle, wo wir die Zuckerlösung nicht aus der Bürette, sondern gewogen oder gemessen auf einmal zusetzen, findet etwas Aehnliches statt, nur ist am Ende noch immer Kupferlösung im Ueberschuss und es musste ermittelt werden, ob die Grösse dieses Ueberschusses, der ganz unbekannt bleibt, keinen Einfluss auf das Resultat ausübt.

Die Fehling'sche Flüssigkeit stellte ich, wie dieser, mit 34,64 Grm. Kupfervitriol dar, nahm aber vom Tartarus natronatus nur 60 Grm. und 200 CC. Aetznatronlösung. Von dieser Lösung entsprechen 100 CC. einem halben Gramm reinen, trockenen Traubenzuckers. Sie wird immer in überschüssiger Weise angewendet.

0,2 Grm. Traubenzucker würden von dieser Lösung 40 CC. erfordern; es wurden nun dreimal 0,2 Grm. Traubenzucker abgewogen und in 3 Operationen 50, 70 und 90 CC. Kupferlösung hinzugefügt, zum Kochen erhitzt, nach dem Abkühlen auf ein neues Filtrum gebracht, ausgewaschen und dann weiter behandelt.

Das Kupferoxydul wird am besten mit saurem schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt, wodurch es sich leicht löst und eine entsprechende Menge Eisenoxydul bildet. Diese Lösung ist aus mehreren Gründen dem Eisenchlorid vorzuziehen. Sie ist nicht der Bildung von Chlor unterworfen, weil Salzsäure fehlt; sie hat eine viel schwächere Farbe wie Eisenchlorid und in freier Schwefelsäure ist das Eisenoxydul weit weniger empfindlich gegen Sauerstoff als bei freier Salzsäure. Man bereitet diese Lösung indem man rohes Caput mortuum oder Colcothar Vitrioli mit nur wenig

verdünnter englischer Schwefelsäure übergiesst und in einer Porzellanschale bis zur Trockne erhitzt. Man löst in warmem Wasser, was längere Zeit dauert, filtrirt und prüft ob Eisenoxydul vorhanden ist mit der Chamäleonlösung selbst. Im Fall dies sich zeigt, leitet man etwas Chlorgas hinein, lässt verstopft eine Zeitlang stehen und prüft dann von neuem auf Eisenoxydul. Sobald keines mehr vorhanden ist, öffnet man die Flasche, stellt sie warm und bläst mit einem Blasebalg wiederholt das Chlorgas heraus, bis solches nicht mehr wahrgenommen wird. Die Flüssigkeit hat concentrirt eine violett-röthliche Farbe, verdünnt ist sie ganz farblos. Man kann auch den käuflichen Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit Zusatz von Schwefelsäure in gleicher Weise verwenden.

Die obigen 0,2 Grm. Traubenzucker in dieser Weise behandelt und das Eisenoxydul mit $\frac{1}{10}$ Chamäleon gemessen erforderten

bei 50 CC. Fehling'scher Lösung 49,4 CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon,

< 70 < < < 49,5 < < <

< 90 < < < 49,2 < < <

es macht also im Wesentlichen keinen Unterschied, ob etwas oder viel mehr Kupferflüssigkeit verwendet wird, und man kann das Kupferoxydul als Maass des Traubenzuckers ansehen.

Die Messung mit $\frac{1}{10}$ Chamäleon ist ungleich schärfer als jene mit Cyankalium, abgesehen davon, dass sie richtiger ist. Sie umfasst auch eine Operation weniger, und die Chamäleonflüssigkeit aus reinen Stoffen bereitet ist fast für unbestimmte Zeit haltbar. Um nun den absoluten Werth der Zehntel-Chamäleonflüssigkeit auf Traubenzucker mit der obigen Voraussetzung, dass 1 At. derselben 10 At. Kupferoxyd reducirt, zu vergleichen, wurde eine Reihe Versuche mit sehr ungleichen Mengen der alkalischen Kupferlösung angestellt.

Die Resultate sind folgende:

Angewandte Menge Traubenzucker.	CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon.	1 CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon = Grammen Traubenzucker.
0,2 Grm.	51,4	0,00390 Grm.
0,2 <	49,4	0,00404 <
0,2 <	49,5	0,00404 <
0,2 <	49,2	0,00406 <
0,2 <	49,3	0,00405 <
0,3 <	70,0	0,00420 <
0,376 <	101,9	0,00369 <
0,5 <	128,0	0,00366 <

0,5 Grm.	126,6	0,00395 Grm.
0,5 "	132,7	0,00376 "
0,5 "	123,6	0,00404 "
0,5 "	131,0	0,00382 "
0,5 "	127,5	0,00392 "

Mittel 0,003933 Grm.

Das mittlere Resultat liegt also ganz nahe bei der theoretischen Zahl 0,00396 und man kann annehmen, dass diese durch die obigen Versuche bestätigt werde. Auch würde man keinen erheblichen Fehler machen, wenn man 1 CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon = 4 Milligramm Traubenzucker setzte, da unter den 13 Versuchen 6 um ein Kleines über 4 Milligrammen stehen.

Wodurch überhaupt die Unterschiede in den obigen Zahlen begründet sind, ist nicht ganz einleuchtend.

Möglich dass das Kupferoxydul noch kleine Mengen organischer Körper einschliesst, welche auf Chamäleon wirken. Ein vollständiges Auswaschen des Kupferoxyduls ist absolut nothwendig, da die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt ziemlich lange die Chamäleonflüssigkeit entfärbt und zwar nicht rasch, wie Eisenoxydul, sondern langsam wie Oxalsäure.

Zur Werthbestimmung eines gegebenen Stärkezuckers hat man nur gleiche Mengen reinen und des zu untersuchenden Zuckers mit gleichen Mengen Kupferlösung zu behandeln und die beiden ausgewaschenen Mengen Kupferoxydul in obiger Weise zu messen. So wurde ein käuflicher Stärkezucker zu 0,5 Grm. abgewogen und als Kupferoxydul mit 93,4 CC. $\frac{1}{10}$ Cham. gemessen; 0,5 Grm. reiner Zucker erforderte 123,6 CC.; der

Gehalt des Stärkezuckers ist also $\frac{93,4}{123,6} = 75,56\%$ reiner Zucker.

Neues Bürettengestell.

Von

Dr. R. Pribram.

(Hierzu Fig. 2 auf Taf. III.)

Das Bürettengestell besteht aus einem eisernen Stativ, auf dessen Träger b b eine eiserne Röhre a sich mit Leichtigkeit verschieben lässt. Die Röhre a ist etwa halb so hoch als der Träger des Stativs und hat