die Fällung nimmt man zweckmässig in einer geräumigen, weithalsigen Flasche vor und giesst die Eisenlösung in dünnem Strahl ein.

Man lässt auch nach vollständigem Absetzen noch einen Tag stehen, decantirt alsdann und wäscht schliesslich mit Wasser nach, bis das Waschwasser mit Silbernitrat versetzt, nur noch einen in Ammoniak unlöslichen Niederschlag gibt. Das so ausgewaschene Jod wird auf ein dickes Colatorium gespült, ausgepresst und direct wieder zur Lösung benutzt. Das Jod ist frei von Chlor und enthält nur geringe Mengen Quecksilber, die jedoch, da ja so wie so Sublimat bei der Bestimmung der Hübl'schen Zahl zugesetzt wird, keine Rolle spielen.

Der Verfasser empfiehlt, die Jodrückstände immer gleich einzudampfen, da man dann nur wenig Rückstand aufzubewahren hat. Das Erhitzen des Rückstandes auf 100° fördert die Umsetzung der Salze und es bleibt auch nur wenig jodsaures Salz.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Zuckerbestimmung. Ueber die Bestimmung des Rohrzuckers neben dem Traubenzucker des Handels haben H. A. Weber und W. Mc. Pherson ¹⁾ eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, in welcher sie zunächst angeben, dass sich aus dem specifischen Gewicht, dem Drehungsvermögen, dem Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung und dem Aschengehalt bei käuflichem Traubenzucker, respective Glukosesyrup, die Menge von Maltose, Dextrose und Dextrin auf dem Wege indirecter Analyse berechnen lasse.

Sie geben für den Fall, dass 10 g Glukose zu 100 cc gelöst sind, und dass S die aus dem specifischen Gewicht ermittelte Gesamtmenge von Kohlenhydraten ²⁾, K die Kupferreduktionskraft, ausgedrückt in

¹⁾ The Journal of the Americ. chemical Society **17**, 312.

²⁾ Zur Ermittlung von S zieht man zunächst als Correctur für die Asche $0.0008 \times$ dem Procentgehalt an Asche von dem specifischen Gewicht ab und dividirt die Differenz zwischen der so erhaltenen Zahl und 1 durch 0,0386.

Procenten Dextrose ¹⁾, $[\alpha]_D$ das specifische Drehungsvermögen bedeutet, folgende Formeln an:

$$\text{Maltose (M)} = \left(\frac{[\alpha]_D + 1,42 K - 195}{27,2} \right) S$$

$$\text{Dextrose (D)} = \frac{SK}{100} - 0,61 M$$

$$\text{Dextrin} = S - (M + D).$$

Die Verfasser erkennen selbst an, dass die Resultate nur annähernde seien. Dies ist, abgesehen davon, dass eine indirecte Analyse dreier Körper neben einander an und für sich wenig genau ist, weiter auch aus dem Grunde einleuchtend, weil die Verfasser gar nicht berücksichtigen, dass auch die Dextrine Fehling'sche Lösung reduciren. Ausserdem muss auch, abgesehen von anderen Ungenauigkeiten, nach den Erfahrungen Soxhlet's, welche zur Aufstellung empirischer Tabellen bei gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungen geführt haben, die Multiplication des gewogenen Kupferoxyds mit einem constanten Factor als fehlerhaft bezeichnet werden.

Die Verfasser studirten sodann das Verhalten verschiedener Glukosesyrupe und fester Traubenzucker in Bezug auf ihr Verhalten bei der Inversion unter verschiedenen Bedingungen und fanden, dass immer eine, wenn auch nur geringe Inversion des Dextrins eintritt, so dass, wenn man vor und nach der Inversion polarisirt, stets eine gewisse Abnahme der Rechtsdrehung zu beobachten ist.

Am geringsten fanden die Verfasser diese Differenz, wenn folgendermaassen verfahren wurde: Das halbe Normalgewicht (13,024 g) wird zu 100 cc gelöst, von dieser Lösung werden 50 cc mit 5 cc rauchender Salzsäure versetzt und dann 10 Minuten lang erhitzt, so dass die Temperatur zuletzt eben 68° beträgt.

Die Verfasser geben auf Grund ihrer Versuche folgende Correction an, welche an der bekannten Clergetformel anzubringen ist, wenn Traubenzucker (Glukosesyrup) zugegen ist.

Zieht man von der directen Polarisation $\frac{3}{4}$ der Differenz (oder Summe) der Ablesungen vor und nach der Inversion ab, so erhält man

1) Die Verfasser bringen 10 cc der entsprechend verdünnten Zuckerlösung zu 40 cc Fehling'scher Lösung, kochen 12 Minuten, filtriren durch Asbest, glühen das Kupferoxydul 15 Minuten an der Luft, um es in Oxyd überzuführen, und finden durch Multiplication des so erhaltenen Kupferoxyds mit 0,4535 den Zucker als Dextrose.

annähernd die von dem Glukosesyrup herrührende Drehung R , die hierzu gehörige empirisch ermittelte Correction $x = \frac{R - 15}{130}$ ist von dem Zähler ($a \pm b$) der Clerget'schen Formel abzuziehen.

Im übrigen sei erwähnt, dass bei einem Verhältniss von 20 Rohrzucker zu 80 Glukosesyrup diese Correction im ganzen nur 0,64 beträgt.

Im Anschluss an vorstehende Untersuchungen studirten dieselben Verfasser ¹⁾ die Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure und Essigsäure in dem Sinne, dass sie den Einfluss eines Ueberschusses der Säuren, der beim Neutralisiren derselben mit Natriumcarbonat entstehenden Salze und eines Ueberschusses an Natriumcarbonat auf die Polarisation feststellten.

500 cc einer Normal-Zuckerlösung wurden invertirt, indem in mehreren 100 cc Kölbchen aliquote Theile mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums an concentrirter Salzsäure (von 1,19 spec. Gewicht) versetzt auf dem Wasserbade 10 Minuten lang so erhitzt wurden, dass die Temperatur am Ende 68° C. betrug.

Die invertirten Lösungen wurden vereinigt und gut gemischt. Genau 55 cc dieser invertirten Lösung wurden mit Wasser auf genau 100 cc verdünnt und alsdann polarisirt. In gleicher Weise wurden andere 55 cc unter vorherigem Zusatz von je 5, 10, 15 cc etc. der concentrirten Salzsäure zur Marke aufgefüllt und alsdann unter den absolut gleichen Verhältnissen polarisirt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Invertzuckerlösung (enthaltend 5 cc Salzsäure)	.	— 33,00 °
„	+ 5 „ „	. — 33,90 °
„	+ 10 „ „	. — 34,65 °
„	+ 15 „ „	. — 35,60 °
„	+ 20 „ „	. — 36,40 °

Die Ablesung nimmt demnach für je 5 cc Salzsäure im Mittel um 0,85 zu.

Weitere Versuche wurden angestellt, indem die 55 cc Lösung zunächst mit 3,3 g kohlensaurem Natron neutralisirt und alsdann zur Marke aufgefüllt wurden. In gleicher Weise wurde verfahren, indem noch ausserdem 3,3 g Natriumcarbonat zugesetzt wurden. Die Verfasser machten folgende Ablesungen:

¹⁾ The Journal of the Americ. chemical Society **17**, 320.

	I	II	III
Original-Lösung	— 33,1 ⁰	— 33,0 ⁰	— 33,20 ⁰
„ + 3,3 g Natriumcarbonat (neutral)	— 33,7 ⁰	— 33,7 ⁰	— 33,85 ⁰
„ + 6,6 g Natriumcarbonat	— 36,2 ⁰	— 36,0 ⁰	— 36,30 ⁰

Die Drehung der neutralisirten Lösung nimmt also um nur 0,6⁰ zu, während das Plus an Natriumcarbonat eine Erhöhung von 2,5⁰ bewirkt.

Da bei der Neutralisation Chlornatrium gebildet wird, so musste der Einfluss der äquivalenten Menge Kochsalz constatirt werden. Es wurden deshalb Versuche angestellt, nachdem den 55 cc, ohne sie zu neutralisiren, 3,65 g Na Cl zugefügt waren:

Original-Lösung	— 33,1 ⁰	— 33,15 ⁰
„ + 3,65 g Na Cl	— 35,1 ⁰	— 35,1 ⁰

Das gebildete Kochsalz würde demnach ohne Neutralisation der Salzsäure eine Erhöhung um 2⁰ bewirken. Bei der Neutralisation bei gleichzeitiger Erzeugung derselben Menge Kochsalz betrug die Erhöhung nur 0,6⁰, demnach müssen die 5 cc Salzsäure selbst eine Erhöhung von 1,4⁰ bewirken. Dieser Werth ist zwar höher als die oben gefundenen 0,85⁰, aber sicherlich der richtigere.

In gleicher Weise wurden Versuche mit Essigsäure angestellt. Die Zuckerlösungen wurden mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums an Essigsäure ¹⁾ versetzt und eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. ²⁾ Die Anordnung der Versuche war ähnlich wie oben und ist aus den angeführten Beobachtungen ersichtlich:

Original-Lösung	— 31,10 ⁰	— 31,0 ⁰
„ + 10 cc Essigsäure	— 30,85 ⁰	— 30,8 ⁰

Bei der Inversion mit Essigsäure findet man einerseits die Linksdrehung um 33,1 — 31,1 = 2⁰ niedriger als bei der Inversion mit Salzsäure, andererseits scheint ein weiterer Zusatz von Essigsäure die Drehung im Gegensatz zum Verhalten der Salzsäure zu erniedrigen. Dieses Resultat bestätigt die Angabe von Ost, der die Behauptung von Jungfleisch und Grimbert, Essigsäure sei ohne Einfluss auf die Drehung einer Invertzuckerlösung, widerlegte.

1) 5 cc brauchten zur Neutralisation 3,05 g trockenes kohlen-saures Natron.

2) Längeres Erhitzen bewirkte keine Zunahme der Drehung. Im Original ist nicht gesagt, ob das Erhitzen in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäss vorgenommen wurde, doch ist dies wohl zweifellos.

Bei neutralisirten, mit kohlensaurem Natron und essigsaurem Natron versetzten Lösungen ergaben sich folgende Werthe:

Originallösung	— 31,20°	— 31,10°
„ + 3,05 g Na ₂ CO ₃ (neutral) . .	— 32,65°	— 32,60°
„ + (3,05 × 2) g Na ₂ CO ₃ . .	— 34,80°	— 34,80°

Originallösung	— 31,10°	— 31,10°
„ + 4,72 g Na C ₂ H ₃ O ₂ . . .	— 32,40°	— 32,40°

Die Verhältnisse verglichen mit denjenigen unter Anwendung von Salzsäure sind wiederum verschieden. Die Neutralisation bringt eine Erhöhung der Drehung von 1,5° hervor, während der einfache Zusatz des Acetates eine solche von 1,3° bedingt.

Die Abnahme um 0,2° muss demnach dem Einfluss der 5 cc Essigsäure obiger Concentration zugeschrieben werden. Der Zusatz der 3,05 g Na₂ CO₃ zu der neutralisirten Lösung erhöht die Drehung um 2,2°, während die Erhöhung bei Anwendung von Salzsäure 2,5° betrug. Die Differenz ist also fast identisch, der Unterschied von 0,3° wird wahrscheinlich durch die verschiedenen Gewichtsmengen an Natriumcarbonat bedingt sein.

Wenn sich daher mit Essigsäure eine vollständige Inversion erzielen liesse, so wäre deren Verwendung statt der bisher gebräuchlichen Salzsäure deshalb vorzuziehen, weil der Einfluss der Essigsäure bei der Polarisation fast gleich Null ist.

Nach Ansicht der Verfasser lässt sich mit Essigsäure eine vollständige Inversion erzielen. Denn dieselbe Zuckermenge ergab einmal mit Salzsäure und einmal mit Essigsäure invertirt, einen gleichen Verbrauch an Fehling'scher Lösung.

Zieht man andererseits den oben bestimmten Einfluss der Säuren bei der Polarisation in Betracht, so ergeben sich auch fast gleiche Resultate.

Mit Salzsäure . . .	— 33,0	— (— 1,4) = 31,6°
„ Essigsäure . . .	— 31,1	+ (— 0,2) = 31,3°

Weber und Mc. Pherson glauben deshalb auch, die Inversion mit Essigsäure bei der Bestimmung von Rohrzucker neben Glukose empfehlen zu können. Einerseits ist die Hydrolyse des Dextrins geringer,

andererseits bedarf die Inversion mit Essigsäure kaum einer Beaufsichtigung.

Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung der Zuckerarten mit Fehling'scher Lösung hat H. Elion¹⁾ Studien gemacht. Er schreibt die Verschiedenheiten, welche man unter sonst gleichen Umständen erhält, je nachdem man frisch bereitete oder ältere Fehling'sche Lösung verwendet, dem Umstande zu, dass sich neben der durch den Zucker bedingten Reduction eine secundäre Reduction der Kupferlösung vollzieht, welche bei verschieden alter Fehling'scher Lösung verschieden ist.

Elion glaubt, durch einen, in unten angegebener Weise durchgeführten blinden Versuch diesen Fehler vermeiden zu können, so dass man nach seiner Meinung nicht immer erst im Moment des Gebrauchs die Kupferlösung mit der Seignettesalzkalilösung zu mischen, oder gar, wie Kjeldahl vorschreibt, letztere erst frisch zu bereiten gezwungen ist.

Der Verfasser weist ferner auf die Gefahr hin, dass der Asbest durch die Fehling'sche Lösung etwas angegriffen wird und er empfiehlt deswegen als Gewicht des Röhrchens das Mittel aus den Gewichten anzunehmen, welche dasselbe vor der Analyse und nach der Entfernung des gewogenen Kupfers mittelst verdünnter Salpetersäure zeigt.

Der Verfasser wendet die üblichen Lösungen für die Bestimmung des Zuckers an. Bei der Ausführung der Zuckerbestimmung werden kalt 25 cc der Kupferlösung, 25 cc der alkalischen Seignettesalzlösung und 25 cc der Zuckerlösung gemischt. Man erhitzt zum Sieden und erhält darin 2—4 Minuten. Alsdann erfolgt die Ausführung der Analyse genau nach der Allihn'schen Vorschrift.

Elion führt aber nun noch einen blinden Versuch mit der Fehling'schen Lösung aus, indem er statt der 25 cc Zuckerlösung 25 cc destillirtes Wasser anwendet. Die hierbei gefundene Kupfermenge wird bei der Berechnung in Abzug gebracht.

Die nachstehende Zusammenstellung der Versuche des Verfassers mit Maltose gibt ein Bild über den Werth der empfohlenen Modification.

¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas **15**, 116; vom Verfasser eingesandt.

Zeitdauer des Kochens in Minuten	mg Maltose enthalten in den 25 cc Zuckerlösung	100 Theile Maltose ent- sprechen Theilen Kupfer ohne mit Berücksichtigung des blinden Versuchs		Anzahl der Bestimm- ungen
4	50	119,2	114,2	3
4	100	117,4	114,6	4
4	130	116,8	114,9	2
4	185	115,5	114,1	5
4	210	115,1	113,5	1
4	250	114,8	113,8	8
2	100	116,0	115,1	2
2	130	114,7	114,1	1
2	185	114,8	114,2	5
2	280	114,7	114,3	1
8	132	119,8	116,3	1)
8	183	118,0	114,9	
15	183	120,1	114,1	

Es empfiehlt sich hiernach, die Kochdauer auf 2--4 Minuten zu beschränken. Im Mittel der zuerst angeführten 32 Versuche ergibt sich das Reductionsvermögen der Maltose zu

$$100 \text{ Maltose} = 114,25 \text{ Kupfer.}$$

Der Verfasser kommt demnach für Maltose zu dem Ergebniss, dass dieselbe, wie ursprünglich Soxhlet angegeben hat, nur ein Reductionsverhältniss zeigt. Die ohne Berücksichtigung des blinden Versuchs erhaltenen Werthe Elion's stimmen ziemlich gut mit den von Wein erhaltenen Werthen überein.

Bezüglich der anderen Zuckerarten hat Elion keine Belege mitgetheilt, selbstverständlich kann bei diesen nicht die Rede davon sein, dass das mit der Concentration der Zuckerlösung wechselnde Reductionsvermögen durch die secundäre Reduction der Fehling'schen Lösung bedingt werde.

Die üblichen Vorschriften zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Zuckerarten mittelst Kupferlösungen weichen in Bezug auf die anzuwendenden Mengen von Lösung, auf die Zusammensetzung der Zuckerlösungen und auch hinsichtlich der Arbeitsweise von einander nicht unerheblich ab und doch müssen sie zur Erzielung richtiger Resultate

1) Die Zahl der Versuche ist in der Originalabhandlung nicht angegeben.

genau eingehalten werden. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, hat G. Defren¹⁾ unter Anwendung derselben Kupferlösung und unter Einhaltung ein und derselben Arbeitsbedingungen das Reductionsvermögen der drei Zucker, Dextrose, Maltose und Laktose, für die verschiedenen Concentrationen bestimmt.²⁾

Die Kupferlösung wird erhalten durch Auflösen von 69,278 g reinen krystallisirten Kupfersulfats, unter Zusatz von 1 cc concentrirter Schwefelsäure zu 1000 cc. Die alkalische Seignettesalzlösung wird dargestellt durch Auflösen von 346 g reinem Seignettesalz und 100 g Natriumhydroxyd zum Liter.

Die Einwirkung der Zuckerlösung auf die alkalische Kupferlösung vollzieht der Verfasser nach der von O'Sullivan³⁾ gegebenen Vorschrift.

15 cc der Kupferlösung, sowie 15 cc der Seignettesalzlösung bringt man in einen trockenen Erlenmeyer-Kolben von circa 250—300 cc Inhalt. Man fügt 50 cc ausgekochtes destillirtes Wasser hinzu und stellt den Kolben während 5 Minuten in ein kochendes Wasserbad. Hierauf lässt man aus einer Bürette 20—25 cc einer circa $\frac{1}{2}$ procentigen Zuckerlösung zufließen und stellt den Kolben während 12—15 Minuten wiederum in das kochende Wasserbad. Alsdann wird sofort wie üblich filtrirt und das abgeschiedene Kupferoxydul zur Wägung gebracht.

Für die Filtration bedient sich der Verfasser eines mit Asbest ausgelegten Gooch'schen Porzellantiegl. Die Asbestschicht sei circa 1 cm dick. Man filtrirt unter Benutzung der Saugpumpe. Der Tiegel mit dem ausgewaschenen Kupferoxydul wird in ein Platindreieck gestellt, welches sich innerhalb einer eisernen Schale befindet. Diese wird zur Rothgluth erhitzt, wodurch der Inhalt des Tiegl in 5 Minuten vollkommen trocken wird; man stellt ihn dann in einen zur Rothgluth erhitzten Platintiegel und erhitzt noch etwa 15 Minuten.

Nach dem Erkalten im Exsiccator wird der Tiegel sammt dem enthaltenen Kupferoxydul rasch gewogen. Die vorhande Zuckermenge in den angewandten 20—25 cc der Lösung ergibt sich alsdann nach der unten angegebenen Formel, respective der im Original mitgetheilten Tabelle.

¹⁾ The Journal of the Americ. chemical Society **18**, 749.

²⁾ Vergleiche hierzu auch die Arbeit von Kjeldahl, diese Zeitschrift **35**, 344 (1896).

³⁾ Journal of the Chemical Society 1876, S. 130.

Die gegen die Anwendung des Asbests gemachten Einwände ¹⁾ hält auch Defren nicht für stichhaltig. Ein Asbest, der zuerst mit Salpetersäure von 1,05—1,1 specifischem Gewicht ausgekocht und alsdann nach dem Entfernen der Säure kochend mit einer 25 procentigen Natronlauge behandelt ist, soll nach seinen Angaben fast absolut widerstandsfähig gegen heisse Fehling'sche Lösung sein. Dagegen verliert der Asbest etwas an Gewicht beim Behandeln des Tiegelinhaltes mit verdünnter Salpetersäure zur Entfernung des Kupferoxydes. Vor jeder Bestimmung ist deshalb das Gewicht des Tiegels zu controliren.

Den wie oben behandelten Asbest bewahrt man am besten für den Gebrauch unter Wasser in einer Flasche mit weitem Halse auf.

Die Bestimmungen des Verfassers ergeben als Beziehungen zwischen angewandten Zuckermengen und gewogenem Kupferoxyd folgende Verhältnisse. Bezeichnen D, M und L die Mengen an Dextrose, Maltose, respective Laktose in den 20, respective 25 cc angewandter Zuckerpflösung und W die entsprechenden Gewichte des gefundenen Kupferoxyds, so berechnen sich die Zuckermengen nach folgenden Gleichungen:

$$D = (0,4400 + 0,000037 W) W$$

$$M = (0,7215 + 0,000061 W) W$$

$$L = (0,6270 + 0,000053 W) W$$

Zur Vereinfachung hat Defren nach diesen Formeln die Werthe von Dextrose, Laktose und Maltose berechnet, welche den gewogenen Kupferoxydmengen (von 30—320 Milligramm) entsprechen, und sie in Tabellenform mitgetheilt.

Ich verzichte jedoch auf eine Wiedergabe dieser Tabelle, da die O'Sullivan'sche Arbeitsweise nicht allgemein im Gebrauch ist und nachdem die Kjeldahl'sche Vorschrift ²⁾ nunmehr vorliegt, viel eher zu erwarten ist, dass letztere sich nach und nach ganz allgemein einbürgert.

Die Umwandlung des Kupferoxyduls in Oxyd vor der Wägung empfiehlt Woy ³⁾ auch bei Einhaltung der Kjeldahl'schen Vorschrift zur Reduction der Fehling'schen Lösung. Er hat zur bequemen Ausführung der Methode die ganzen Kjeldahl'schen Tabellen ²⁾ durch

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **36**, 48 (1897).

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **35**, 344 (1896).

³⁾ Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 445; vom Verfasser eingesandt.

Multiplication mit dem Factor $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu O}} = \frac{63,49}{79,44} = 0,79859$ (der log. dieses Factors ist 902332) umgerechnet.

Ich muss es mir leider versagen, die Tabellen, welche auch als selbständige Brochüre erschienen sind¹⁾ an dieser Stelle zum Abdruck zu bringen und verweise hinsichtlich derselben auf das Original.

Die Reduction des Kupferoxyduls und Kupferoxyds bei der Bestimmung des Zuckers mit Kupferlösung bewirkt Bruhns²⁾ mit Hülfe von Methylalkohol. Der Verfasser gibt an, dass sich so die Bestimmungen rascher und einfacher gestalteten als bei der Reduction im Wasserstoffstrom oder bei der Wägung als Kupferoxyd.

Nach der Vorschrift des Verfassers soll das Kupferoxydul auf einem Papierfilter gesammelt werden, doch dürfte sich wohl auch bei Benutzung eines Gooch'schen Tiegels die Reduction mit Methylalkohol leicht durchführen lassen.

Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmung sind im Original eine Reihe specieller Vorschriften gegeben, deren genaue Befolgung der Verfasser als unerlässlich bei der von Herzfeld, Winter und Bruhns ausgearbeiteten Methode der Invertzuckerbestimmung im Rohzucker bezeichnet, die aber auch für andere zuckerhaltige Substanzen von allgemeinem Werthe sind.

Eine Bleiessigfällung ohne nachfolgende Entfernung des Bleies darf dem Erhitzen mit Fehling'scher Lösung niemals vorausgehen, da selbst bei Anwendung von 1 cc Bleiessig auf 100 cc Flüssigkeit in das Kupferoxydul nicht unerhebliche Mengen von Blei übergehen. Die Ausfällung des Bleies mit Natriumsulfat ist namentlich bei alkalischer Reaction der zuckerhaltigen Flüssigkeit unvollständig und daher meistens zu verwerfen. Mit Natriumcarbonat erreicht man annähernd den gewünschten Zweck, doch findet man häufig beim Filtriren Schwierigkeiten; ausserdem ist zu berücksichtigen, dass bei einem Ueberschuss dieses Salzes die Fehling'sche Lösung ein anderes Reductionsvermögen erhält.

Wenn irgend möglich, wird man daher die Bleiessigfällung ganz unterlassen, und der Verfasser schlägt dies für alle im Uebrigen normalen festen Zucker deutscher Rohzuckerfabriken als Norm vor. Bei

¹⁾ Tabellen zur Bestimmung der Zuckerarten von Dr. R. Woy, Weimar, Verlag von Carl Steinert 1897.

²⁾ Centralblatt f. d. Zuckerindustrie d. Welt, No. 3 vom 16. Oct. 1897; vom Verfasser eingesandt.

schlechteren Producten muss man der Erfahrung des Chemikers die Wahl des einzuschlagenden Weges anheimgeben.¹⁾

In jedem Falle aber ist die Zuckerlösung vorher unter Zusatz von etwas sorgfältig ausgewaschenem, ammoniak- und alaufreiem Thonerdehydrat zu filtriren, damit sie in völlig blankem Zustande mit der frisch bereiteten, ebenfalls durchaus blanken Fehling'schen Lösung zusammenkommt. Die Mischung erfolgt sorgfältig im kalten Zustande in einem Erlennmeyer'schen Kolben aus Jenaer Hartglas mit breitem Boden; die Mündung wird mit einem kleinen Trichter lose verschlossen. Man erhitzt auf einem 6,5 cm im Durchmesser haltenden kreisrunden Ausschnitt einer Asbestpappe, die man auf ein nicht zu feines Drahtnetz legt, mit einem einfachen Bunsenbrenner; die Flamme desselben soll den Kreis gerade ausfüllen. Vom ersten starken Aufwallen der Flüssigkeit an ist die Kochzeit zu berechnen, die man genau inne zu halten hat. Gleichzeitig mit der Entfernung der Flamme sind 100 cc kaltes, luftfreies destillirtes Wasser zur Abkühlung einzugiessen. Man schwenkt zur Beförderung der Mischung und Aufrührung des Niederschlages sanft um und giesst die Flüssigkeit sofort auf das sorgfältig vorbereitete, mit der einfachen Seite fest an die Trichterwand gelegte, mit der dreifachen Seite den Trichter am obern Rande berührende Filter. Bei richtiger Wahl des Papiere (z. B. Schleicher & Schüll No. 589 mittel) und der angegebenen Lage des Filters im Trichter dauert das Durchlaufen der 200 cc eine Minute ohne Anwendung einer Saugvorrichtung, wenn man ununterbrochen nachgiesst, und das Filtrat ist fast stets tadellos klar. Sollte dies anfänglich nicht der Fall sein, so genügt es stets, die ersten 50 cc nochmals auf das Filter zurückzugießen. Zum Auffanggefäß benutzt man einen 200 cc fassenden Mischcylinder mit Ausguss. Der Niederschlag muss gleich zu Anfang zum Theil mit auf das Filter gelangen.

Sobald der letzte Tropfen aus dem Glase auf das Filter gegossen ist, stellt man den Kolben hin, spült schnell mit kaltem Wasser das an den Wänden Haftende auf den Boden hinunter und wendet sich dann sofort zu dem Filter, auf welchem man nun über die Fehling'sche Lösung durch vorsichtiges Auftröpfeln rings am Rande herum kaltes Wasser schichtet, sodass das Filter stets voll bleibt, bis die Fehling'sche Lösung ganz verdrängt ist, bis man also die Spitze des Kegels

¹⁾ Vor allem dürfte als Fällungsmittel das Natriumphosphat in Betracht kommen; vergl. diese Zeitschrift **37**, 160 (1898).

deutlich sehen kann. Erst dann giesst man den Inhalt des Kolbens unter Nachwaschen mit kaltem Wasser darauf, und wenn das kalte Wasser abgelaufen ist, wäscht man mit 200—300 cc siedend heissem Wasser tüchtig nach.

Das nasse Filter darf durchaus nicht bläulich gefärbt sein; dies deutet auf einen Fehler beim Einlegen oder den sonstigen Manipulationen, namentlich auf zu säumiges Aufschichten des kalten Wassers. Man trocknet das herausgenommene Filter zwischen Filtrirpapier ab und bringt es sofort zur Veraschung in eine Platinschale von 6—7 cm Durchmesser. Zur vorherigen Wägung wird diese Schale in der Weise vorbereitet, dass man sie zum Glühen erhitzt, 1 cc Methylalkohol hineintröpfelt, verdeckt, ein wenig abkühlen und dann einige Zeit im Gehäuse der Wage stehen lässt. Ist die Schale schon unmittelbar vorher zur Reduction benutzt worden, so braucht man nur das Kupfer aus ihr mit einem kräftigen Pinsel zu entfernen und sie bis zur Tarirung im Gehäuse der Wage stehen zu lassen, sie verändert ihr Gewicht nicht irgendwie erheblich.

Ist die Veraschung des Filters vollendet, so schiebt man die aus Kupferoxyd und Kupferoxydul bestehende blättrige Masse möglichst auf eine Seite der gerade gestellten Schale, bedeckt diese mit einem Blech, welches in der Mitte ein kleines Loch mit etwas vertieften Rändern besitzt, erhitzt zum kräftigen Glühen und tröpfelt während desselben mit kurzen Pausen 1 cc Methylalkohol (oder bei einiger Uebung im Gebrauch der Methode auch gewöhnlichen 99 procentigen Alkohol) mit Hülfe einer bis an die Marke gefüllten 2 cc-Pipette ein. Dann entfernt man die Flamme und lässt den Rest des Alkohols, also nochmals 1 cc, ohne Unterbrechung einfließen. Die ersten Antheile des Alkohols nehmen bei der Hitze der Gefässwandungen den sphäroidalen Zustand an und verdampfen nur verhältnissmässig langsam; hierbei finden die Dämpfe Zeit, auf das Oxyd ihre reducirende Wirkung auszuüben, was sich durch lebhafteres Erglühen desselben und die Entwicklung von Formaldehyddämpfen documentirt.¹⁾ Der weitere Zusatz des Alkohols nach der Entfernung der Flamme hat den Zweck, durch seine Verdampfung das heisse Kupfer vor der Oxydation durch eindringende Luft zu schützen, bis es genügend abgekühlt ist. Bald tritt ein Moment ein, wo der

¹⁾ Es empfiehlt sich, die Formaldehyddämpfe anzuzünden, um nicht durch ihren Geruch belästigt zu werden.

Alkohol die nicht mehr glühenden Platinwandungen berührt und sehr schnell verdampft, so dass die Dämpfe beim Anzünden eine grosse Flamme geben. Schon kurz nach dem Erlöschen derselben kann man den Deckel abheben und die Schale an der Luft erkalten lassen, bis sie nicht mehr nach Formaldehyd und Methylalkohol riecht, dann genügt ein Verweilen von 5 Minuten im Gehäuse der Wage, um sie zur Wägung fertig zu machen.

Die Platinschale leidet nicht durch die Reduction, da das reducirte Kupfer die Form der Oxydmasse behält und sich wenig anlegt. Man darf daher auch diese Masse nicht vorher zerkleinern, was zur vollständigen Verbrennung der Filterkohle einerseits und zur Vollständigkeit der Reduction andererseits durchaus nicht nothwendig ist, selbst wenn man das feuchte Filter zur Raumersparniss mehrfach zusammengelegt hat. Die Reinheit des erhaltenen Kupfers ergibt sich leicht aus seinem metallischen Aussehen und dem Fehlen schwarzer Flecken. Uebrigens ist eine Controle durch nochmaliges Erhitzen und Reduciren in 5 Minuten auszuführen. Von dem Gewicht des Kupfers ist diejenige Menge abzuziehen, welche durch das Filter aufgenommen wird, deren Betrag man durch einige blinde Versuche genau im Sinne der obigen Vorschriften feststellt. Bei richtiger Ausführung ist die Correctur sehr gering.

Der Verfasser hat die Vollständigkeit der Reduction durch eine Reihe von Versuchen mit reinem Kupferoxyd bewiesen. Es ergab sich dabei, dass Aethylalkohol leicht etwas Kohleabscheidung gibt, doch ist sie meist so unbedeutend, dass eine merkliche Gewichtsvermehrung nicht eintritt. Aether ist für den vorliegenden Zweck unbrauchbar, da er nur eine theilweise Reduction bewirkt.

Der (Methyl- oder Aethyl-)Alkohol muss vollständig säure- und aschefrei sein, weshalb der Verfasser empfiehlt, das käufliche Product nochmals über Kalk zu destilliren.

Auch bei zahlreichen Zuckerbestimmungen fand der Verfasser die Methode, welche eine bedeutende Zeitersparniss gestattet, bewährt.

Sulc¹⁾ hat Studien über das Reductionsvermögen reiner Lävulose ausgeführt. Er fand beim 15 Minuten langen Kochen von 25 cc Kupferlösung, 25 cc Seignettesalznatronlösung (nach Fehling), 50 cc Wasser und 25 cc Zuckerlösung das Verhältniss von Kupfer (y) zu Zucker (x), entsprechend der Gleichung $y = 1,08 + 1,9674 x - 0,001054 x^2$.

¹⁾ Böhm. Zeitschrift für Zucker-Industrie 19, 316; durch Chemiker-Zeitung 19, R. 99.