titäten so umgerechnet sind, dass mit 100 diejenige Silbermenge bezeichnet ist, welche dem Verhältniss von $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 : 12 \text{ Ag}$ entspricht:

Angewandte Menge Silber.	Erhaltenes Silber.	Verhältniss von 1 Molecül Dextrose : Atomen Silber.
104,3	102,44	12,29
111,2	104,55	12,58
119,8	106,75	12,81
115,6	108,00	12,96
134,0	133,25	15,99 { *)
176,8	147,39	17,96 }

Die Ausscheidung ist also auch hier (analog den Verhältnissen bei der Reduction der Fehling'schen Lösung) mit grösserem Ueberschuss an Silberlösung eine grössere.

Das Verhältniss 1 Molecül Dextrose : 12 Atomen Silber würde genau der Bildung von Ameisensäure entsprechen und, wie der Verfasser nachgewiesen hat, entsteht auch in der That sehr viel Ameisensäure; ausserdem constatirte er mehrfach, dass sich Oxalsäure gebildet hatte. Es erklärt sich hieraus der Mehrverbrauch an Silberlösung, da, wenn sich nur Oxalsäure gebildet hätte, das Verhältniss 1 : 18 sein müsste. Ob sich noch andere Oxydationsproducte bilden, hat Tollens nicht untersucht.

An diese thatsächlichen Ermittlungen knüpft der Verfasser theoretische Betrachtungen über die Natur des Traubenzuckers, auf die ich hier nur hinweisen kann.

Ueber die Darstellung von Traubenzucker nach der Schwarzenbauer'schen Methode**) und die Bestimmung desselben mit Knapp'scher Lösung hat Worm-Müller***) und auf dessen Veranlassung auch Jac. G. Otto†) specielle Versuche angestellt, die nicht in allen Punkten mit den Angaben Soxhlet's††) im Einklang stehen.

Bezüglich der Reindarstellung des Traubenzuckers fanden die Verfasser der beiden ganz zu einander gehörigen Abhandlungen, dass man unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln nach der Neubauer's-

*) Bei diesen Versuchen war noch etwas Natron zugefügt worden.

**) Vergl. diese Zeitschrift 15, 192.

***) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 26, 78.

†) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 26, 87.

††) Vergl. diese Zeitschrift 20, 429 und 447.

schen Vorschrift sogar ohne Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ein völlig reines Product erhält, das mit dem nach Soxhlet's Vorschrift bereiteten ganz übereinstimmende Eigenschaften zeigt. Müller und Otto empfehlen folgendermaassen zu verfahren:

Man setzt zu 600 cc 80 procentigen Alkohols 20 resp. 30—40 cc*) rauchende Salzsäure und trägt bei gewöhnlicher Temperatur (25° C. resp. 15—20° C.) so lange gepulverten Rohrzucker ein, bis derselbe nicht mehr gelöst wird. Wenn dies nach 3—4 Wochen der Fall ist, filtrirt**) man durch ein mit Alkohol befeuchtetes Filter und stellt zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Sobald sich keine weiteren Krystalle ausscheiden, giesst man die Mutterlauge völlig ab, übergiesst die Krystalle mit 90procentigem Alkohol, verreibt sie und befreit sie am anderen Tage mittelst eines Saugfilters vom Alkohol, behandelt sie wieder einen Tag mit Alkohol und fährt damit fort, bis der zuletzt abgesaugte Alkohol nicht mehr sauer reagirt. Trocknet man nun die Krystalle erst bei niedriger Temperatur, etwa 40°, und dann in einem allmählich anzuheizenden Luftbade zuletzt bei 100°, so sind dieselben vollkommen chemisch rein.

Zum Vergleich stellte Otto auch einmal genau nach Soxhlet's Methode und einmal nach Soxhlet, aber unter Benutzung von Aethylalkohol***) statt Methylalkohol zum Umkrystallisiren, reinen Traubenzucker dar. †)

*) Es scheint, dass je nach der Versuchstemperatur bald das eine, bald das andere Verhältniss vorteilhafter ist; denn es zeigt sich, dass bei zu hoher Temperatur oder zu hohem Salzsäuregehalt die Flüssigkeit beim Invertiren leicht gelblich wird, was immerhin eine weitergehende Zersetzung des Zuckers befürchten lässt. Ist die Temperatur zu niedrig, oder die Salzsäuremenge zu gering, so ist die Ausbeute weniger beträchtlich.

**) Dieser Operation legt Worm Müller einen besonderen Werth bei, indem er angibt, dass hierdurch die Reinheit des Productes so gesteigert werde, dass ein Umkrystallisiren unnöthig sei.

***) Nach Soxhlet soll es nicht gelingen aus gewöhnlichem Alkohol reine Traubenzuckerkrystalle zu erhalten, da sich vor dem Krystallisiren immer ein Syrup bilde. Otto vermeidet dies, indem er den umzukrystallisirenden Traubenzucker 5—10 Minuten lang mit einer zur vollständigen Lösung nicht ganz ausreichenden Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler kocht, dann durch einen Heisswassertrichter in einen Kolben filtrirt, diesen verkorkt und sofort unter einen Strom kalten Wassers bringt. Nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung ohne vorherige Syrupbildung und geht dann, wenn die Lösung nach dem Abkühlen an einen kühlen Ort gestellt wird, in 24 Stunden vollständig von statten.

†) Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass neuerdings Arno Behr

Das Aussehen der drei Präparate war völlig schneeweiss, alle drei erwiesen sich mit 10 % Alkohol geschmolzen selbst in dickeren Schichten völlig farblos, blieben sogar nach einviertelstündigem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure unverändert und hatten einen Schmelzpunkt von 146°. Bei der Elementaranalyse ergaben sie Zahlen, die sehr gut mit der Formel stimmten.

Das specifische Drehungsvermögen fand Otto zu 52,84, 52,87 und 52,81, was sehr gut mit der von Soxhlet gefundenen Zahl 52,85 übereinstimmt.

Hieraus schliesst Otto, dass man nach der Schwarz-Neubauer'schen Methode einen eben so reinen Traubenzucker erhalten kann, wie nach Soxhlet's Vorschrift, und dass sich beim Umkrystallisiren der Dextrose sowohl Aethyl- wie Methylalkohol verwenden lässt. Die Schwarz-Neubauer'sche Methode hat gegenüber der von Soxhlet den Nachtheil, dass sie nur sehr langsam zum Ziele führt, dadurch aber auch den Vortheil, dass sie zu keiner Zeit eine irgend erhebliche Arbeit nöthig macht; ausserdem liefert sie die beste Ausbeute.

Hinsichtlich der Titrirung mit Knapp'scher Lösung erkennen die Verfasser an, dass wenn man in der von Soxhlet angegebenen Weise verfährt, d. h. wenn man die ganze in einem Versuche anzuwendende Zuckerlösung in einem Acte der unverdünnten Knapp'schen Lösung zusetzt, das Reductionsverhältniss keineswegs das ursprünglich von Knapp angegebene $1 \text{ cc} = 2,5 \text{ mg}$ Traubenzucker ist, sondern dass dann, wie Soxhlet fand, 1 cc 2,02 mg Traubenzucker (in $\frac{1}{2}$ procentiger Lösung) entspricht. Dagegen weisen sie darauf hin, dass, wenn man die zuerst von Worm Müller und Hagen*) angegebenen Bedingungen einhält, d. h. wenn man die Knapp'sche Lösung mit dem 3—4 fachen Volumen Wasser verdünnt, die Zuckerlösung successive (in Mengen von circa 2 cc) zusetzt und zwischen jedem Zusatz $\frac{1}{2}$ —1 Minute kocht, das Reductionsverhältniss für Lösungen von 1—0,05 % Traubenzuckergehalt gleich dem von Knapp angegebenen $1 \text{ cc} = 2,5 \text{ mg}$ ist.**)

(Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 15, 1104), sowie auch O. Hesse (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 15, 2349) angegeben haben, dass sich Traubenzucker auch aus wässriger Lösung krystallisirt erhalten lässt.

*) Pflügers Archiv f. d. gesammte Physiologie 16, 569; 590 und 23, 220.

**) Sind sehr verdünnte Lösungen zu titriren, so bewirkt das in Form von Zuckerlösung zugesetzte Wasser natürlich auch eine beträchtliche Verdünnung,

Resultate sind, wie Soxhlet gezeigt hat, auch von der zur Erkennung des Endpunktes gewählten Reaction abhängig. Worm Müller bediente sich der von Pillitz angegebenen: Tüpfeln auf Filtrirpapier und Behandeln der befeuchteten Stelle mit Salzsäuredampf und Schwefelwasserstoff; Otto benutzt die etwas empfindlichere Lenssen'sche, nämlich Prüfen des Filtrates mit Essigsäure und Schwefelwasserstoff. Die Resultate zeigen jedoch keine erheblichen Differenzen, und speciell sind die ausführlicher mitgetheilten Zahlen von Otto alle in fast absoluter Uebereinstimmung unter einander und mit dem Knapp'schen Reductionsverhältnisse.

Ueber die Bestimmung des Stärkemehls in Körnerfrüchten hat G. Francke*) Mittheilungen gemacht. Darnach ist ein Ueberführen der Stärke in Dextrose mit Hülfe von Salz- oder Schwefelsäure deshalb nicht ausführbar, weil sich dabei auch ein Theil der Cellulose in Traubenzucker verwandelt. Eine Erhitzung mit Wasser allein unter Druck bewirkt nur eine sehr allmähliche Auflösung der Stärke.

Versucht man zuerst mit Malzauszug eine Vorverzuckerung der Stärke vorzunehmen und hierauf mit Wasser unter Druck eine vollständige Ueberführung in Zucker zu bewirken, so erhält man nach dem Verfasser durch Zersetzung der erst gebildeten Maltose ebenfalls zu niedrige Resultate. Francke empfiehlt deshalb am meisten mit Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Milchsäure**) in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen.

Soxhlet gibt demgegenüber in seiner bereits früher***) besprochenen Arbeit über diesen Gegenstand an, dass beim Erhitzen mit Wasser allein gar keine und beim Erhitzen mit Wasser und Milchsäure nicht-alle Stärke in Zucker umgewandelt werde.

deshalb empfiehlt es sich, bei etwa 0,1 procentigen Lösungen die Knapp'sche Flüssigkeit anfänglich nur mit 3 Volumen und bei etwa 0,05 procentigen nur mit 2 Volumen Wasser zu verdünnen.

*) Zeitschrift für Spiritusindustrie 1882 p. 306; durch Ber. d. deutsch. chemischen Gesellschaft z. Berlin **16**, 976.

**) Weniger als 0,5 %, da bei diesem Verhältniss schon Cellulose mitgelöst wird.

***) Diese Zeitschrift **22**, 100.