

	Bohnen	Schalen	Waschwasser enthielt Theobromin:
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
Caracas-Cacao . .	82	8	nicht bestimmt
Guayaquil-Cacao . .	87	9	0,026
Domingo-Cacao . .	80	8	0,028
Bahia-Cacao . . .	85	8	0,008
Puerto-Cabello-Cacao	85	9	0,020
Tabasco-Cacao . .	86	9	0,005

100 *g* bei 100° C. getrocknete Bohnen (geschält) enthielten:

	Asche	kohlens. Kali	Fett	Theobromin
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
Caracas-Cacao . .	3,68	0,51	53,8	1,63
Guayaquil-Cacao . .	3,81	0,61	50,6	1,63
Domingo-Cacao . .	3,02	0,74	51,5	1,66
Bahia-Cacao . . .	3,35	0,41	51,7	1,64
Puerto-Cabello-Cacao	3,59	0,54	49,9	1,46
Tabasco-Cacao . .	4,33	1,22	52,6	1,34

100 *g* bei 100° getrockneter Schalen enthielten:

	Asche	kohlensaures Kali	Theobromin
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
Caracas-Cacao . . .	13,32	2,00	1,11
Guayaquil-Cacao . .	5,99	2,29	0,97
Domingo-Cacao . . .	10,61	0,75	0,56
Bahia-Cacao . . . .	5,13	1,94	0,71
Puerto-Cabello-Cacao	9,28	1,35	0,81
Tabasco-Cacao . . .	5,87	1,61	0,42

Der jetzt so vielfach besprochene holländische Cacao enthielt:

in 100 *g* 1,65 *g* Theobromin.

**Das Reductions-Verhältniss der Zuckerarten zu alkalischer Kupferlösung.** F. Soxhlet\*) hat das Verhalten verschiedener Zuckerarten zu alkalischer Kupferlösung einer eingehenden Prüfung unterworfen und gefunden, dass das Reductionsvermögen der Zuckerarten gegenüber alkalischer Kupferlösung nicht durch ein bestimmtes Aequivalent-Verhältniss ausgedrückt werden kann, da ein Gewichtstheil Zucker ganz verschiedene Mengen Kupferoxyd reducirt, je nachdem derselbe auf eine mehr oder minder kupferreiche Flüssigkeit einwirkt. Die

\*) Chem. Centralblatt 1878, 218 u. 236.

durch Titriren einer alkalischen Kupferlösung (Fehling'scher Lösung) mit Zucker gefundenen Reductionswerthe 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. Das Titriren mit Fehling'scher Lösung gibt sehr genaue Resultate, wenn man die bei der Titerstellung angewendete Concentration auch bei der Untersuchung einhält; unter diesen Bedingungen findet man die angewandte Substanz bis auf  $\pm 0,2\%$  durch die Analyse wieder.

Führt man zwei Zuckerbestimmungen mit gleichen Mengen Zucker auf gewichtsanalytischem Wege aus, und wendet man bei der einen eine eben ausreichende Menge Fehling'scher Lösung ein, so dass noch ein kleiner unzersetzter Kupferrest vorhanden bleibt, bei der anderen die doppelte Menge dieser, so differiren, wenn man das Reductionsverhältniss von 1:10 der Rechnung zu Grunde legt, beide Bestimmungen um 6,5—7,5 %. Da man nun bei Bestimmungen unbekannter Zuckermengen die Grösse des nothwendiger Weise zuzusetzenden Ueberschusses nicht reguliren kann, so leuchtet nach Soxhlet ein, dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist.

R. Ulbricht\*) und M. Maercker\*\*) bestätigen die Richtigkeit der Angaben von Soxhlet. Maercker macht jedoch darauf aufmerksam, dass der von Soxhlet aus seinen Untersuchungen gezogene Schluss, «dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist» auf Grund seiner eigenen, mit Behrend und Morgen ausgeführten Untersuchungen in Zweifel zu ziehen sei.

Verschiedene Mengen von Zucker reduciren allerdings gegenüber derselben Menge Fehling'scher Lösung verschieden, unter sorgfältiger Einhaltung gleicher Verhältnisse ist aber diese Verschiedenheit so constant, dass die Gewichtsanalyse unter Berücksichtigung derselben zu einer Methode von grosser Genauigkeit wird. Das Verfahren ist folgendes:

34,632 g reiner Kupfervitriol einerseits und 63 g Aetznatron mit 173 g Seignettesalz andererseits werden je zu 1 l gelöst und getrennt aufbewahrt. Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden je 25 cc

\*) Chem. Centralblatt 1878, 392.

\*\*) Ebendaselbst 584.

davon in einem, mit einer 100 cc Marke versehenen Becherglase abgemessen, mit der Zuckerlösung, welche nicht mehr als höchstens 0,12 g Dextrose enthalten darf, versetzt und das Volum auf 100 cc ergänzt, um stets in gleicher Concentration zu arbeiten. Das Becherglas senkt man darauf in ein Wasserbad, lässt es 20 Minuten im siedenden Wasser, filtrirt und wäscht endlich den Niederschlag von Kupferoxydul mit 300 cc siedendem Wasser aus. In einem Platintiegel verbrannt, reducirt man endlich den Niederschlag mittelst des Rose'schen Deckels im Wasserstoffstrome bei lebhafter Rothgluth.

Hierbei war dem Verf. wohl bekannt:

1. dass durch das Filter möglicherweise Kupfer zurückgehalten werden konnte. Soxhlet spricht z. B. von 20 mg, welche durch ein Filter zurückgehalten wurden. Die von dem Verf. zu diesem Zweck angestellten Versuche ergaben, dass allerdings die Filter kleine Mengen Kupfer zurückhalten, allein die Mengen sind nicht so gross, um die Methode unbrauchbar zu machen.

2. dass das im Wasserstoffstrome reducirte Kupfer Wasserstoff absorbirt. Dieser Umstand ist für die Genauigkeit der Methode irrelevant, da er bei der Feststellung der Reductionsaequivalente verschiedener Zuckermengen, von der die Gewichtsanalyse auszugehen hat, ebenso vorliegt, wie bei der Anwendung der Methode zur eigentlichen Zuckerbestimmung. Mittelst reiner Dextrose stellten die Verf. nun zunächst das Reductionsaequivalent verschiedener Zuckermengen fest und fanden (inclusive der vom Filter zurückgehaltenen Kupfermengen) folgende Zahlen als Mittel einer grossen Anzahl von Bestimmungen.

Es reducirten:

0,1111 g	Dextrose	0,196 g	Cu
0,1000	«	«	0,182 «
0,0667	«	«	0,130 «

Die vorstehenden Zahlen, in ein Ordinaten- und Abscissen-System eingetragen, bilden eine Curve, deren Lauf nach der Gleichung

$$\begin{aligned}
 (y &= a + b x + c x^2) \\
 196 &= a + 111,1 b + 111,1^2 c \\
 182 &= a + 100 b + 100^2 c \\
 130 &= a + 66,7 b + 66,7^2 c
 \end{aligned}$$

berechnet, die Constanten

$$a = - 19,26$$

$$b = + 2,689$$

$$c = - 0,006764$$

ergibt. Hiernach berechnen sich folgende Zahlen:

Milligramm reducirtes Kupfer	Milligramm Dextrose	Milligramm reducirtes Kupfer	Milligramm Dextrose
196	111,1	152,5	80
194,7	110	144,4	75
188,5	105	135,8	70
182	100	127	65
175,1	95	117,8	60
167,9	90	108,2	55
160,4	85	98,3	50

Durch Interpolation kann man mit Leichtigkeit die Zwischenglieder dieser Reihe, wie sie in den gewogenen Kupfermengen bei der Analyse ermittelt wurden, finden. Die Verf. haben es bequem gefunden, die vorstehenden Werthe in «Millimeterpapier» einzutragen, durch Linien zu verbinden und das Resultat der Analyse direct von der so construirten Curve abzulesen.

Die Genauigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmungen ergibt sich aus folgenden Controlbestimmungen.

Angewandte Dextrose Milligramm	Reducirtes Kupfer Milligramm	Danach berechn. Dextrose Milligramm	Differenz Milligramm
50	100,0	50,85	+ 0,85
65	126,5	64,83	— 0,17
75	144,0	74,80	— 0,20
100	182,0	100,0	— 0,10
100	181,5	99,65	— 0,35
100	182,5	100,35	+ 0,35
111,1	197,0	111,9	+ 0,80
111,1	195,8	111,0	— 0,10

Hiernach erklären die Verf. die gewichtsanalytische Methode der Zuckerbestimmung für eine Methode von grosser Genauigkeit. Einige Controlbestimmungen wurden auch mit Stärkemehl ausgeführt, welche nach Sachsse (etwa 2,5 g mit 200 cc Wasser und 20 cc Salzsäure) im Wasserbade invertirt, folgende Zahlen ergaben. Das Stärkemehl enthielt 78,92 % trockne und aschefreie Stärke.

2,5035 g bester Stärke, nach dem Invertiren auf 1 l aufgefüllt, davon reducirten:

25 cc = 0,1080 g Cu = 0,0549 g Dextrose = 0,04941 g Stärke = 78,9 %

50 cc = 0,1940 « « = 0,1095 « « = 0,09855 « « = 78,8 %

2,751 g Stärke à 500 cc, davon reducirten:

15 cc = 0,1399 g Cu = 0,0724 g Dextrose = 0,06516 g Stärke = 78,94 %

20 cc = 0,1783 « « = 0,0916 « « = 0,08694 « « = 79,00 %

23 cc = 0,1959 « « = 0,111 « « = 0,0999 « « = 78,95 %

### Bestimmung von Dextrose und Invertzucker neben Rohrzucker.

Strohmer und Klaus hatten früher schon versucht, die Methode von Sachsse\*) auch zur Bestimmung reducirender Zucker neben Rohrzucker anzuwenden und sind dabei zu dem Resultat gekommen, dass die Methode zur Lösung dieser Aufgabe durchaus unbrauchbar sei. Nach neueren Untersuchungen von Heinrich\*\*) liegt der Grund hiervon in dem nicht unbedeutenden Alkaligehalt der Sachsse'schen Lösung. Bereitet man jedoch letztere nach Heinrich's Vorschlag durch Auflösen von 18 g Quecksilberjodid, 25 g Jodkalium und nur 10 g Aetzkali zum Liter, so ist dieselbe auf Rohrzucker ohne Wirkung und mithin die Sachsse'sche Methode auch brauchbar, um reducirenden Zucker neben Rohrzucker zu bestimmen.

Beim Titriren lässt man die Zuckerlösung zu der Quecksilberlösung hinzufliessen, nachdem man diese bis zum Sieden erhitzt hat. Der weitere Zufluss der Zuckerlösung wird so regulirt, dass die Flüssigkeit nie längere Zeit aus dem Sieden kommt. Namentlich lasse man vor Herausnehmen der Probe die Flüssigkeit erst ordentlich aufkochen. Die Nothwendigkeit, etwa besonders rasch zu verfahren, hat sich nie herausgestellt, man kann mit aller Ruhe operiren, ohne einen ungünstigen Einfluss des Rohrzuckers befürchten zu müssen.

### Ueber die Trennung des Nitroglycerins von der Nitrocellulose.

Nach Untersuchungen von Nobel entsteht durch Auflösen von mindernitrirter Cellulose (Collodiumwolle) in Nitroglycerin ein gelatineartiger Explosivstoff (Spreng-Gelatine, Gelatin-Dynamit). Bei der chemischen Untersuchung derartiger Gemenge von Nitroglycerin und Nitrocellulose liegt die Schwierigkeit der Trennung nicht so sehr in dem gleichen

\*) Diese Zeitschrift 16, 121; 17, 231.

\*\*) Chem. Centralblatt 1878, 409.