

am besten durch Titration einer Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalte fest.

Die Methode ist zuverlässig, rasch und leicht ausführbar, und die möglichen Fehler sind nach den mitgetheilten Beleganalysen nur klein.

Verlangt man eine besondere Genauigkeit und will man die durch die vorhandenen Chloride und Bromide verursachten Fehler ausschliessen, so können bestimmte Correcturen angebracht werden; diese Correcturen haben die Verfasser in den oben mitgetheilten Versuchen festgestellt. Es müssen jedoch hierzu die vorhandenen Chloride und Bromide ihrer Menge nach annähernd bekannt sein. Zur Ausgleichung des durch die Chloride verursachten Fehlers multiplicirt man das Product der Gewichte des Chornatriums und des Jodkaliums in Grammen mit 0,004 und addirt den so erhaltenen Werth zu dem gefundenen Jod; durch Multiplication des Gewichtes des Bromkaliums in Grammen mit 0,0016 erhält man denjenigen Werth, welcher von dem gefundenen Jod in Abzug zu bringen ist.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber Zuckerbestimmung liegen eine grosse Anzahl von Arbeiten vor, welche theils von der Ermittlung mehrerer Zuckerarten neben einander, theils von der Ausführung der Bestimmung einzelner Zuckerarten nach etwas von der gewöhnlichen abweichenden Methoden handeln.

Zur Bestimmung derjenigen Zuckerarten, welche direct reducirend wirken, sind bisher hauptsächlich entweder das titrimetrische Fehling-Soxhlet'sche*) Verfahren oder das gewichtsanalytische Allihn'sche**), respective Meissl'sche***), in Gebrauch.

*) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 425.

) Vergl. diese Zeitschrift **20, 434 und **22**, 448.

***) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 446 und **22**, 590.

Eine Anzahl von Vorschlägen beziehen sich nur auf die Art in welcher bei dem Allihn'schen, respective Meissl'schen, Verfahren die Menge des reducirten Kupfers ermittelt wird.

Jaroslav Formanék*) empfiehlt, da die alkalische Fehling'sche Lösung manche Asbestsorten angreift, das Kupferoxydul auf einem Papierfilter zu sammeln, in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 zu lösen und das Kupfer dann elektrolytisch zu bestimmen.**)

J. E. Politis***) versetzt zur schnellen Bestimmung des Zuckers die denselben enthaltende Lösung mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ Normal-Kupferlösung und titirt das Kupfer in der abfiltrirten Lösung nach dem Verfahren von de Haen†) mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron.

Die Kupferlösung enthält im Liter 24,95 g Kupfervitriol, 140 g Kaliumnatriumtartrat und 25 g Aetznatron. Die $\frac{1}{10}$ Normal-Hyposulfitlösung mit 24,8 g im Liter wird auf $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung mit 12,7 g Jod im Liter eingestellt. 1 cc der Kupferlösung entspricht 0,0036 g Dextrose.

Zur Ausführung der Analyse erhitzt man in einer Porzellanschale 50 cc der Kupferlösung zum Sieden, fügt 10 cc einer Zuckerlösung hinzu, die etwa 0,1 % Dextrose enthält, und erhält 5 Minuten lang im Kochen. Man füllt auf 100 cc auf, filtrirt, säuert 50 cc des Filtrats schwach an, versetzt mit einem geringen Ueberschuss von Jodkalium und Stärkelösung und titirt das ausgeschiedene Jod mittelst der Hyposulfitlösung. Zieht man den so gefundenen Kupfergehalt von dem überhaupt angewandten ab, so entspricht der Rest der vorhandenen Dextrose.††)

Bei diesem Verfahren ist keine Rücksicht darauf genommen, dass die Menge des durch eine bestimmte Quantität Zucker reducirten Kupfers von dem Ueberschuss an Kupferlösung abhängig ist. Dieser Fehler ist dadurch allerdings abgeschwächt, dass ein verhältnissmässig grosser Ueber-

*) Listy cukovarické 8, 107; durch Chemiker-Zeitung 14, R. 63.

**) Dass man überhaupt nach dem Abfiltriren des Kupferoxyduls jede der bekannten Kupferbestimmungsmethoden in Anwendung bringen kann, bedarf kaum der Erwähnung. In Bezug auf ähnliche Vorschläge vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 603, respective diese Zeitschrift 12, 296; 16, 48; 17, 155 und 20, 231.

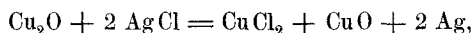
***) Journ. de Pharm. et de Chim. [Ser. 20] 5, 26; durch Dingler's polyt. Journ. 275, 88.

†) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 335.

††) Vergl. diese Zeitschrift 11, 284.

schuss angewandt wird; letzterer bringt aber wieder den Uebelstand mit sich, dass, da von dem Zucker nur etwa 3 cc der Kupferlösung verbraucht werden, fast die ganze Menge zurücktitriert wird.

Eine Methode, bei welcher das Abfiltriren des ausgeschiedenen Kupferoxyduls ganz wegfällt, ist von R. Geduld*) angegeben worden. Dieselbe gründet sich darauf, das ausgeschiedene Kupferoxydul durch Einwirkung einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber entsprechend der Gleichung:



in Kupferchlorid und Kupferoxyd umzusetzen und dann das entstandene Kupferchlorid mit Silbernitrat zu titriren.

Den Endpunkt beim Titriren erkennt man durch Tüpfelversuche auf einer blanken Kupferplatte. Auf dieser wird ein blaugrauer Fleck erzeugt, sobald ein Ueberschuss von Silbernitratlösung vorhanden ist, während die ammoniakalische Chlorsilberlösung einen solchen nicht erzeugt. Eine etwaige Reduction der Silberlösung durch organische Substanzen ist beim Arbeiten in der Kälte nicht zu befürchten, und die Einwirkung von vorhandenem kaustischem Kali oder Natron lässt sich durch Hinzufügen einer äquivalenten Menge von Ammonsulfat aufheben.

Zur Analyse sind erforderlich:

- 1) Kupferlösung, 34,6 g krystallisirten Kupfervitriol in 500 cc enthaltend.
- 2) Eine Lösung von 173 g Seignettesalz und 125 g reinem Aetzkali, zu 500 cc verdünnt. (Beide Lösungen sind die von Allihn vorgeschriebenen.)
- 3) Ammoniumsulfatlösung, 300 g des Salzes im Liter enthaltend.
- 4) Ammoniakalische Chlorsilberlösung. Dieselbe wird dargestellt, indem man das durch Ausfällen von genau 50 g Silbernitrat mit Salzsäure erhaltene und gut ausgewaschene Chlorsilber in 500 cc starken Ammoniaks löst.
- 5) Silbernitratlösung, 47,22 g Silbernitrat im Liter enthaltend.

Die Reagentien müssen selbstverständlich chlorfrei sein.

Bei der Ausführung der Analyse erhitzt man in einem circa $\frac{1}{4}$ l haltenden Kolben 30 cc der Kupferlösung und 30 cc der Seignettesalzlösung zum Sieden und fügt 25 cc der zu untersuchenden Zuckerlösung (Zuckergehalt nicht über 1 %) hinzu. Man schliesst den Kolben mittelst eines Gummistopfens, durch welchen eine mit Kautschukschlauch und Quetsch-

*) Moniteur scientifique [4. Ser.] 2, 62.

hahn verschliessbare Glasröhre geht. Nach 1 Minute langem Sieden schliesst man die Glasröhre und lässt zur Erzeugung einer Druckverminderung rasch erkalten. Unter Vermeidung des Luftzutritts lässt man alsdann 30 bis 35 cc der Ammoniumsulfatlösung und dann 30 cc der ammoniakalischen Chlorsilberlösung in den Kolben eintreten, schliesst denselben wieder und schüttelt gut um. Nach circa 3—5 Minuten ist der Process vollendet und alles Kupferoxydul in Chlorid übergeführt. Die Lösung versetzt man mit Schwefelsäure von 1,16—1,2 specifischem Gewichte bis zur schwach sauren Reaction und bringt sie auf 300 cc. Zur Titration des gebildeten Kupferchlorids mit Silbernitrat macht man mit etwa 30 cc obiger Lösung zuerst eine Vorprüfung.

Diese kleine Probe versetzt man zur Zurückhaltung des Chlorsilbers mit Asbest oder zerzupftem Papier. Man fügt nun die Silberlösung in Portionen von je $\frac{1}{10}$ cc zu und prüft nach jedem Zusatz einen klaren Tropfen der Flüssigkeit auf der Kupferplatte. Der Verfasser bedient sich zu diesem Zweck eines Glasstabs mit langen Baumwollfäden am einen Ende, letztere werden durch die Flüssigkeit gezogen. Hierauf lässt man abtropfen und bringt einen der letzten Tropfen auf die Platte. Nachdem man auf diese Weise die für die 30 cc nöthige Menge von Silbernitrat bestimmt hat, vereinigt man dieselben wieder mit der Hauptlösung, fügt nun fast die berechnete Menge Silbernitrat hinzu und titirt unter Zusatz von je $\frac{1}{10}$ cc bis zu Ende, indem man stets einige Secunden wartet, bis man einen Tropfen auf der Kupferplatte prüft.

Um den Silberfleck deutlich hervortreten zu lassen, erwärmt man die Kupferplatte mit dem Tropfen sehr gelinde, wartet 10—15 Secunden, wäscht mit Wasser ab, trocknet leicht mit Filtrirpapier und erhitzt dann die Seite des Fleckens ziemlich stark mit der Bunsen'schen Flamme. Bei Einhaltung dieser Bedingungen beträgt der Ueberschuss von Silberlösung 0,15—0,20 cc Silberlösung, entsprechend 0,0045 bis 0,0060 g Silber. Man kann anstatt das Kupferchlorid zu titriren auch das bei der ersten Umsetzung abgeschiedene Silber wägen.

Nach Sidersky*) lassen sich Invertzuckerbestimmungen bei hellen Zuckerlösungen so ausführen, dass man dieselben so lange zu Soldaini'scher Lösung**) hinzufügt, bis eine Entfärbung der Kupferlösung eintritt.

*) Journ. fabr. sucre **29**, 497; durch Chemiker-Zeitung **12**, R. 199.

) Diese Zeitschrift **16, 248; **26**, 247 und **29**, 637; vergl. auch diesen Artikel weiter unten S. 71.

Bei gefärbten Zuckerlösungen operirt man folgendermaassen:

25 g Zucker werden in 100 cc gelöst, die Lösung wird nach Zusatz von Bleiessig auf 200 cc aufgefüllt und filtrirt. 100 cc des Filtrats versetzt man mit 25 cc einer concentrirten Sodalösung und filtrirt wieder. 100 cc dieses Filtrats = 10 g Substanz lässt man allmählich in 100 cc auf freier Flamme kochende Soldaini'sche Lösung einfließen. Man kocht 5 Minuten, kühlt durch Zusatz von 100 cc Wasser ab, filtrirt rasch das ausgeschiedene Kupferoxydul ab und wäscht bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus. Das Filter sammt Inhalt gibt man wieder in den Kolben zurück, fügt 25 cc Normal-Schwefelsäure und einige Krystalle chloresaures Kali hinzu und erhitzt vorsichtig. Es bildet sich schwefelsaures Kupferoxyd. Nach erfolgter Umsetzung kühlt man ab, fügt die der Schwefelsäure entsprechende Menge titrirter Ammoniaklösung hinzu und titrirt mit Normal-Schwefelsäure zurück bis die dunkelblaue Farbe der Lösung verschwindet und auch nach längerem Stehen nicht mehr auftritt.

Man erfährt auf diese Weise die Menge der an Kupfer gebundenen Schwefelsäure, somit auch die Menge des Kupfers selbst und die des Invertzuckers. 1 cc Normal-Schwefelsäure entspricht $0,0317 \text{ g Cu} = 0,0317 \times 0,3646 \text{ g Invertzucker}$.

E. Wein*) weist auf die Unbequemlichkeit hin, welche darin liegt, dass die von Allihn angewandte alkalische Kupferlösung von der Fehling'schen, respective Soxhlet'schen, Vorschrift etwas abweicht, so dass man nicht dieselbe Lösung für die Allihn'sche und Soxhlet'sche Methode anwenden kann. Um diesen Uebelstand zu vermeiden hat der Verfasser nachstehende, der Allihn'schen entsprechende Tabelle angegeben, die sich auf die gewöhnliche Fehling'sche Lösung bezieht. Man verfährt im übrigen ganz genau wie bei Allihn, nur wird das Gemisch von Fehling'scher Lösung und Zuckerlösung 2 Minuten lang im Kochen erhalten.

*) Allgem. Brauer- und Hopfen-Zeitung **30**, 527; durch Chemiker-Zeitung **14**, R. 106.

Kupfer mg		Zucker mg	Kupfer mg		Zucker mg	Kupfer mg		Zucker mg
10	. .	4,5	165	. .	83,4	320	. .	166,7
15	. .	7,0	170	. .	86,0	325	. .	169,4
20	. .	9,5	175	. .	88,6	330	. .	172,2
25	. .	12,0	180	. .	91,2	335	. .	175,0
30	. .	14,6	185	. .	93,8	340	. .	177,8
35	. .	17,1	190	. .	96,4	345	. .	180,6
40	. .	19,6	195	. .	99,1	350	. .	183,3
45	. .	22,1	200	. .	101,7	355	. .	186,1
50	. .	24,6	205	. .	104,4	360	. .	188,9
55	. .	27,2	210	. .	107,0	365	. .	191,8
60	. .	29,7	215	. .	109,7	370	. .	194,7
65	. .	32,2	220	. .	112,3	375	. .	197,6
70	. .	34,7	225	. .	115,0	380	. .	200,5
75	. .	37,3	230	. .	117,6	385	. .	203,4
80	. .	39,8	235	. .	120,2	390	. .	206,3
85	. .	42,3	240	. .	122,9	395	. .	209,1
90	. .	44,8	245	. .	125,5	400	. .	212,0
95	. .	47,4	250	. .	128,3	405	. .	214,9
100	. .	49,9	255	. .	131,1	410	. .	217,8
105	. .	52,4	260	. .	133,7	415	. .	220,7
110	. .	54,9	265	. .	136,4	420	. .	223,6
115	. .	57,5	270	. .	139,1	425	. .	226,5
120	. .	60,0	275	. .	141,9	430	. .	229,4
125	. .	62,5	280	. .	144,6	435	. .	232,4
130	. .	65,1	285	. .	147,3	440	. .	235,3
135	. .	67,7	290	. .	150,0	445	. .	237,6
140	. .	70,3	295	. .	152,8	450	. .	240,6
145	. .	73,9	300	. .	155,6	455	. .	243,5
150	. .	75,5	305	. .	158,3	460	. .	246,5
155	. .	78,2	310	. .	161,1	465	. .	249,4
160	. .	80,8	315	. .	163,9	470	. .	252,4

Ueber die Bestimmung des Invertzuckers, speciell neben Rohrzucker, haben sehr viele Autoren gearbeitet.

Zur Kenntniss des Invertzuckers selbst ist zunächst eine Abhandlung von A. Herzfeld*) anzuführen.

*) Zeitschr. f. Zuckerindustrie **37**, 906; durch Chemiker-Zeitung **11**, R. 278.

Bei der Herstellung von Invertzucker ist es wesentlich, völlige Umwandlung des Rohrzuckers zu erzielen, ohne durch zu weitgehende Einwirkung der Säure bereits gebildete Lävulose zu zerstören. Der Eintritt der eben vollendeten Inversion lässt sich daran erkennen, dass die Linksdrehung ein Maximum erreicht.

Der Verfasser gibt eine Tabelle, in welcher sich die Mengen von Invertzucker, sowie die entsprechenden Drehungswinkel bei Anwendung des 200 mm Rohres finden, welche verschiedenen ursprünglichen Rohrzuckermengen entsprechen. Dieselbe gilt nur für die Temperatur von 20° C. *)

Volumpro- cente Rohr- zucker	Entsprechend Invertzucker	Saccharometer- grade	Kreis- grade	$[\alpha]_D$
10 . .	10,53 . .	— 12,2 . .	— 4,22 . .	20,04
11 . .	11,58 . .	— 13,5 . .	— 4,65 . .	20,08
12 . .	12,64 . .	— 14,7 . .	— 5,08 . .	20,11
13 . .	13,68 . .	— 16,0 . .	— 5,52 . .	20,15
14 . .	14,74 . .	— 17,2 . .	— 5,95 . .	20,19
15 . .	15,79 . .	— 18,5 . .	— 6,39 . .	20,23
16 . .	16,84 . .	— 19,8 . .	— 6,83 . .	20,27
17 . .	17,90 . .	— 21,2 . .	— 7,27 . .	20,30
18 . .	18,95 . .	— 22,4 . .	— 7,71 . .	20,34
19 . .	20,00 . .	— 23,6 . .	— 8,15 . .	20,38
20 . .	21,05 . .	— 24,9 . .	— 8,60 . .	20,42
21 . .	22,10 . .	— 26,2 . .	— 9,04 . .	20,46
22 . .	23,16 . .	— 27,5 . .	— 9,49 . .	20,49
23 . .	24,21 . .	— 28,8 . .	— 9,94 . .	20,53
24 . .	25,26 . .	— 30,1 . .	— 10,39 . .	20,57
25 . .	26,32 . .	— 31,4 . .	— 10,85 . .	20,61

Burkhard **) hat das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers für concentrirte Invertzuckerlösungen bei 0° bestimmt und dabei folgende Formeln über die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Concentration erhalten, in denen p die Gewichtsprocente Invertzucker, q die Gewichtsprocente Wasser bedeuten:

*) Hinsichtlich der Abweichung von diesen Werthen bei im Vacuum eingedickten Invertzuckersyrupen vergl. diese Zeitschrift 28, 214.

**) Neue Zeitschr. f. Zuckerindustrie 14, 176; durch Chemiker-Zeitung 9, 661.

$$[\alpha]_D = 27,19 - 0,004995 p + 0,002391 p^2$$

$$[\alpha]_D = 50,602 - 0,483385 q + 0,002391 q^2$$

hieraus ergibt sich für reinen trockenen Invertzucker $[\alpha]_D = 50,602$.

Herzfeld gibt in der eben erwähnten Arbeit ferner eine Tabelle über das spezifische Gewicht von Invertzuckerlösungen bei $17,5^\circ \text{C}$., bezogen auf Wasser von 4°C . als Einheit.

Aus den einzelnen der Tabelle zu Grunde liegenden Bestimmungen ergibt sich die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Concentration, entsprechend der Formel:

$$d = 1 + 0,00362999 p + 0,000030187 p^2 + 0,00000031208 p^3,$$

wobei p die Gewichtstheile Invertzucker in 100 Gewichtstheilen der Lösung bedeutet. Nach dieser Formel berechnet sich die Tabelle:

Gewichts- procente	Specificsches Gewicht	Gewichts- procente	Specificsches Gewicht
10 . . .	1,03901	19 . . .	1,07772
10,5 . . .	1,04109	19,5 . . .	1,07995
11 . . .	1,04316	20 . . .	1,08218
11,5 . . .	1,04527	20,5 . . .	1,08441
12 . . .	1,04737	21 . . .	1,08665
12,5 . . .	1,04949	21,5 . . .	1,08889
13 . . .	1,05160	22 . . .	1,09114
13,5 . . .	1,05374	22,5 . . .	1,09339
14 . . .	1,05588	23 . . .	1,09566
14,5 . . .	1,05802	23,5 . . .	1,09792
15 . . .	1,06018	24 . . .	1,10019
15,5 . . .	1,06235	24,5 . . .	1,10246
16 . . .	1,06453	25 . . .	1,10474
16,5 . . .	1,06671	25,5 . . .	1,10702
17 . . .	1,06889	26 . . .	1,10930
17,5 . . .	1,07109	26,5 . . .	1,11158
18 . . .	1,07330	27 . . .	1,11387
18,5 . . .	1,07551	27,5 . . .	1,11616

Es ist hervorzuheben, dass diese spezifischen Gewichte höher sind als die von Rohrzuckerlösungen entsprechender Concentration, während die spezifischen Gewichte entsprechend concentrirter Lösungen, sowohl von Dextrose als von Lävulose, niedriger sind. Dieser Umstand spricht dafür, dass der Invertzucker nicht als eine einfache Mischung von Dextrose und Lävulose anzusehen ist.

Ueber die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker mit Hilfe von alkalischer Kupferlösung habe ich in dieser Zeitschrift **26**, 247, respective 251, und **28**, 609 berichtet. An letzterer Stelle ist der Beschluss des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches mitgeteilt, wonach die Herzfeld'sche*), respective Meissl'sche**) und Hiller'sche, Methode zu diesen Bestimmungen benutzt werden sollen und es finden sich dort genaue Arbeitsvorschriften für diese Verfahrungsweisen.

Es erübrigt mir noch über die sonstigen Arbeiten über diese Frage zu berichten, welche sich namentlich auch darum drehen, ob nicht an Stelle der Fehling'schen die Soldaini'sche Lösung anzuwenden sei.

Nach Bodenbender und Scheller***) bedingen schon geringe Abweichungen bei der Ausführung der Herzfeld'schen Methode der Invertzuckerbestimmung bedeutende Differenzen. Die Verfasser sind deshalb der Ansicht, dass man mit Fehling'scher Lösung überhaupt nicht im Stande sei, Invertzucker neben Rohrzucker genau zu bestimmen. Will man die Fehling'sche Lösung benutzen, so führt nach Ansicht der Verfasser nur eine doppelte Reductionsbestimmung vor und nach der Zerstörung des Invertzuckers mittelst Alkalis zum Ziele. Sie empfehlen folgendes Verfahren:

Man stellt sich eine Lösung von 175 g Seignettesalz und 40 g Aetzkali in 400 cc dar, und ausserdem eine Lösung von 20 g Aetzkali in 100 cc Wasser. Man kocht 50 cc der mit Bleiessig geklärten und 10 g Zucker enthaltenden Lösung auf und trägt sie in 50 cc einer siedenden Fehling'schen Lösung (25 cc Kupfersulfat-, 20 cc Seignettesalz- und 5 cc Aetzkali-lösung) ein und erhält 2 Minuten lang im Sieden. Eine zweite Portion von 10 g Zucker in 50 cc wird mit 5 cc der Aetzkali-lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers 2 Minuten lang gekocht. Man fügt nun 25 cc der Kupfer- und 20 cc der Seignettesalzlösung hinzu und kocht wieder 2 Minuten lang. Die Differenz der bei beiden Versuchen erhaltenen Kupfermengen entspricht dem vorhandenen Invertzucker.

Statt der Fehling'schen Lösung kann man sich nach Angabe der Verfasser mit Erfolg für Invertzuckerbestimmungen der Soldaini'schen Lösung bedienen.

*) Diese Zeitschrift **26**, 253.

) Diese Zeitschrift **22, 592.

***) Zeitschr. f. Zuckerindustrie **37**, 138; durch Chemiker-Zeitung **11**, R. 68.

Dieselbe ist weit haltbarer als die Fehling'sche, eben so empfindlich wie diese gegen Invertzucker und wird durch Rohrzuckerlösung erst bei 6—7 Minuten langem Kochen reducirt.

Man stellt dieselbe dar durch Auflösen von 40 *g* Kupfervitriol und Füllen mit 40 *g* krystallisirter Soda. Man filtrirt das basische Kupfercarbonat ab, wäscht auf Schwefelsäurereaction aus, trägt dasselbe portionenweise in eine heisse concentrirte Lösung von 416 *g* doppelt kohlensaurem Kali ein und digerirt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade.

Die Lösung verdünnt man auf 1400 *cc*, kocht 2 Stunden lang am Rückflusskühler und filtrirt. Die so erhaltene Soldaini'sche Lösung hat alsdann ein spezifisches Gewicht von etwa 1,18 (40° Brix.)

Bei Invertzuckerbestimmungen in Rohrzucker kocht man 75—100 oder 100—150 *cc* der Lösung auf einer Asbestplatte auf und lässt 5 Minuten lang sieden. Mittelst einer Pipette trägt man alsdann vorsichtig, um ein Ueberschäumen zu verhüten, die zu untersuchende und nicht zu verdünnte Zuckerlösung (10 *g* Zucker enthaltend) ein. Nachdem die Flüssigkeit wieder in's Sieden gekommen ist, erhält man dieselbe noch 4—5 Minuten lang darin, kühlt dann rasch ab, filtrirt durch ein Asbestfilter und bestimmt das Kupfer in bekannter Weise. Es entsprechen 50 *mg* Invertzucker unter diesen Verhältnissen 141 *mg* Kupfer.

Nach den Untersuchungen von E. Parcus*) kann man Rohrzuckerlösungen 15 Minuten lang mit Soldaini'scher Lösung kochen ohne dass Reduction eintritt, wenn die vorhandene Rohrzuckermenge 5 *g* nicht übersteigt und das Volumen des Reagens' im Verhältniss zum Gewichte des Rohrzuckers ein nicht zu geringes ist, wie nachstehende Daten beweisen.

Rohrzucker	Soldaini'sche Lösung	Dauer des Kochens	
<i>g</i>	<i>cc</i>	Minuten	
5 . . .	100 . . .	15	keine Reduction
10 . . .	100 . . .	15	Reduction
5 . . .	10 . . .	5	starke Reduction
5 . . .	20 . . .	10	Reduction
5 . . .	30 . . .	10	"
5 . . .	40 . . .	10	keine Reduction.

Es lässt sich hieraus ableiten, dass man bei Anwendung von 5 *g* Rohrzucker, 50 *cc* Soldaini'scher Lösung und 10 Minuten langem Kochen eine Reduction durch den Rohrzucker sicher nicht zu erwarten hat.

*) Chemiker-Zeitung 12, 741 u. 1316.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit des Invertzuckernachweises hat der Verfasser gefunden, dass die Menge der Kupferlösung einen ähnlichen Einfluss ausübt, der allerdings erst bei sehr kleinen Invertzuckermengen bemerkbar ist, da von 2 *mg* Invertzucker an überhaupt stets Reduction eintritt.

Geringere Mengen geben, mit einem grösseren Volum (100 *cc*) der Soldaini'schen Lösung gekocht, keine Reduction, eine solche tritt aber ein, wenn man ein geringeres Volum (5 *cc*) anwendet. Hierdurch die Empfindlichkeit der Reaction zu erhöhen ist nicht möglich, weil nach dem oben Angeführten unter diesen Umständen eine Reduction des Rohrzuckers zu befürchten sein würde. Dagegen lässt sich die Empfindlichkeit des Reagens' gegen Invertzucker erhöhen durch Verdünnen desselben auf sein zweifaches Volum. Rohrzucker übt alsdann keinen störenden Einfluss aus.

Für den qualitativen Nachweis von Invertzucker neben Rohrzucker empfiehlt Parcus folgende Verhältnisse. Man löst 10 *g* Zucker in 50 *cc* Wasser, filtrirt und fügt 25 *cc* des klaren Filtrats zu 50 *cc* siedender Soldaini'scher Lösung. Man erhält alsdann die Flüssigkeit 5 Minuten lang im Kochen und filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul ab.

Bei Producten, die einer Klärung mittelst Bleiessigs bedürfen, löst man 20 *g* in einem 50 *cc* Kölbchen, versetzt mit der nöthigen Menge Bleiessig und füllt zur Marke auf. In 25 *cc* des Filtrats fällt man, gleichfalls in einem 50 *cc* Kölbchen, das Blei mit kohlensaurem Natron aus, füllt zur Marke und prüft 25 *cc* des Filtrats in der oben angegebenen Weise auf Invertzucker.

Hierbei ist darauf zu achten, dass die alkalischen Zucker, selbst nach der Klärung mit Bleiessig, fast immer mit dem Reagens Trübungen geben, welche durch geringe Mengen von Kalk veranlasst sind. Man darf sich hierdurch nicht verleiten lassen, auf die Anwesenheit von Invertzucker zu schliessen, sondern muss sich in solchen Fällen erst durch Filtration überzeugen, dass die Trübung auch von ausgeschiedenem Kupferoxydul herrührt.

Gegen die Benutzung der Soldaini'schen Lösung hat Herzfeld*) den Umstand geltend gemacht, dass es bisher nicht gelungen sei, eine Lösung von constanter Zusammensetzung, sowohl in Bezug auf Kupfergehalt als auf Alkalinität, zu erhalten. Er zieht aus diesem Grunde die

*) Zeitschrift f. Zuckerindustrie 38, 630 und 633; durch Chemikerzeitung 12, R. 211.

Fehling'sche Lösung für die Invertzuckerbestimmungen vor. Demgegenüber haben Striegler*) und ebenso Scheller**) Vorschriften zur Darstellung Soldaini'scher Lösung von constanter Zusammensetzung angegeben.

Ersterer rath vor allem, nicht mehr Kaliumbicarbonat anzuwenden als dem Sättigungsgrade bei gewöhnlicher Temperatur entspricht. Man löst 12,77 g krystallisirtes Kupfersulfat in kaltem Wasser, versetzt mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und wäscht den Niederschlag mit circa $\frac{3}{4}$ l Wasser gründlich aus. Den ausgewaschenen Niederschlag bringt man in einen 2—3 l fassenden Kolben, fügt 597,7 g doppekkohlensaures Kali und etwa 2 l Wasser hinzu und erwärmt bei 40—45° C. bis sich das Bicarbonat gelöst hat. Alsdann erhitzt man auf freier Flamme bis zur vollständigen Lösung des Kupferhydroxyds und erhält die Lösung 1—1½ Stunden lang im Kochen, um das überschüssige Bicarbonat zu zerstören. Man lässt erkalten, spült in einen 2 l-Kolben, füllt zur Marke auf und filtrirt, nachdem man gut umgeschüttelt hat.

Die so erhaltene Lösung ist für sich sehr beständig und zersetzt sich nicht bei halbstündigem Kochen. Dagegen bewirkt eine Verdünnung derselben mit 5 Volumtheilen Wasser eine Ausscheidung. Man darf deshalb nach erfolgter Reduction weder die Lösung mit Wasser verdünnen, noch bei der Filtration des ausgeschiedenen Kupferoxyduls dasselbe mit reinem Wasser auswaschen, sondern muss sich hierzu, solange noch Kupferlösung vorhanden ist, einer Auflösung von Kaliumbicarbonat in kaltem Wasser bedienen. Erst nach dem Verschwinden der Kupferreaction wäscht man mit reinem Wasser das Bicarbonat aus.

Zu Invertzuckerbestimmungen kocht man 150 cc des Reagens' auf, fügt zu der siedenden Flüssigkeit 50 cc der höchstens 0,2 procentigen Invertzuckerlösung und erhält nach erneutem Sieden noch 5 Minuten lang im Kochen.

Striegler fand im Gegensatz zu den Angaben von Bodenbender und Scheller die Herzfeld'sche Ansicht, dass das Reductionsvermögen des Invertzuckers kein constantes sei***), bestätigt. Verfasser untersuchte Lösungen, die in 50 cc neben wechselnden Mengen Invertzucker stets 5 g Rohrzucker enthielten. Nach seinen Versuchen entsprechen:

*) Zeitschrift f. Zuckerindustrie **39**, 773; durch Chemikerzeitung **13**, R. 259.

) D. Zuckerindustrie **14, 1098; durch Chemikerzeitung **13**, R. 260.

***) Siehe gleich unten.

mg Kupfer: 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5
mg Invertzucker: 19,4 16,3 13,7 11,5 9,4 7,5 5,8 3,5 2,6 1,1.

Die Vorschrift von Scheller zur Erlangung einer Soldaini'schen Lösung von constanter Zusammensetzung lautet:

Man löst 15,8g reinen Kupfervitriol und 7,2g Aetzkali in je 100 cc Wasser, vermischt beide Lösungen und trägt das Gemisch sammt dem ausgeschiedenen Kupferoxydhydrat in 1700 cc einer Lösung von 594g Kaliumbicarbonat ein. Man erhitzt eine Stunde lang auf dem Wasserbade, lässt erkalten und füllt auf 2000 cc auf.

Man kann auch direct die Lösung der 15,8g Kupfervitriol in die heisse Auflösung von 594g Bicarbonat eintragen, 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzen und nach dem Erkalten auf 2000 cc auffüllen. Die Lösung soll eine absolut constante Zusammensetzung besitzen und sehr haltbar sein. Innerhalb 3 Monaten tritt keine Ausscheidung ein.

Herzfeld*) tritt trotzdem in neueren Veröffentlichungen zu Gunsten der Fehling'schen Lösung gegen die Soldaini'sche auf, indem er hervorhebt, dass diese, weil sie nur den fünften Theil an Kupfer enthalte wie die Fehling'sche, in manchen Fällen unempfindlicher sei und bei erheblicher Verdünnung beim Kochen schon von selbst eine Ausscheidung gebe, so dass man die Concentration genauer beachten müsse.

Auch die nothwendige lange Kochdauer, sowie die feinkörnige Form, in welcher sich das Kupferoxydul ausscheidet, so dass leicht trübe Filtrate entstehen, rügt der Verfasser. Ebenso ist es unbequem, dass bei Gegenwart selbst kleiner Blei- oder Kalkmengen in Soldaini'scher Lösung Trübungen auftreten, die zu Täuschungen Anlass geben könnten. Schliesslich zeigt Herzfeld, dass die Soldaini'sche Lösung ebensowenig wie die Fehling'sche ein constantes Reductionsverhältniss zu Invertzucker besitzt.

Pellet**) empfiehlt statt der Lösungen von Fehling und Soldaini eine nach seiner Vorschrift bereitete Kupferlösung, die kein freies Alkali enthält. Er weist darauf hin, dass durch die Einwirkung des freien Alkalis auf die in Zuckerlösungen befindlichen organischen Substanzen häufig Producte gebildet werden, die auch ihrerseits zu Reductionen

*) Zeitschrift für Zuckerindustrie **40**, 52 und 265; durch Chemikerzeitung **14**, R. 41 und 108.

) Sucrerie belge **17, 189; durch Chemiker-Zeitung **13**, R. 26.

Veranlassung geben, auch wenn vorher eine Behandlung der Zuckerlösungen mit Bleiessig stattgefunden hat. Wird z. B. Glukose durch Kochen mit Alkali zerstört, so reducirt die erhaltene Lösung nicht mehr das Pellet'sche Reagens, dagegen erhält man mit Fehling'scher Lösung noch höhere Reductionswerthe als vor der Zerstörung der Glukose.

Die Lösung wird dargestellt, indem man 70 g reines krystallisiertes Kupfersulfat, 200 g Seignettesalz, 100 g wasserfreies kohlensaures Natron und 7 g Salmiak unter Erwärmen in 600 cc Wasser auflöst. Nach dem Erkalten füllt man auf 1000 cc auf und filtrirt nöthigenfalls.

Zur Titerstellung benutzt man Zuckerlösungen, die in 10 cc 0,05 g Invertzucker enthalten und welche, um sie haltbar zu machen, mit 1 g Salicylsäure pro Liter versetzt sind.

Man lässt 100 cc der Pellet'schen Lösung, mit 50 cc der Invertzuckerlösung versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade stehen, filtrirt rasch das Kupferoxydul ab, wäscht mit heissem Wasser aus, glüht und wägt das Kupferoxyd.

Bei der Analyse verfährt man genau wie bei der Titerstellung. 1 Theil Kupferoxyd entspricht stets 0,25 Theilen Invertzucker. Deshalb ist die Aufstellung einer Tabelle nicht erforderlich.

Bei Rohzuckern verwendet man 20 cc Reagens, 80 cc Wasser und 50 cc der zur Polarisation benutzten Zuckerlösung, 26,048 g in 100 cc enthaltend.

Nach Delville*) ist dagegen die Pellet'sche Lösung viel weniger empfindlich als die Fehling'sche. So z. B. lässt sich $\frac{1}{2}$ mg Glukose, in 5 cc Wasser gelöst, mit Pellet'scher Lösung nicht mehr nachweisen, und selbst bei etwas grösseren Mengen ist die Reduction nur undeutlich.

Das Verfahren der Bestimmung des Invertzuckers mit Fehling'scher Lösung hat Preuss**) von neuem studirt. Die von Allihn ursprünglich für Dextrose aufgestellte Tabelle gilt auch für Invertzucker, wenn man eine Kochdauer von einer halben Stunde und die von Allihn angegebene Fehling'sche Lösung wählt.

Preuss hat, indem er im allgemeinen stets die Herzfeld'sche Vorschrift (vergl. diese Zeitschrift 26, 253) befolgte, einerseits eine Tabelle für gewöhnliche Fehling'sche Lösung und eine Kochdauer von

*) Bull. Chim. Belg. 2, 113.

**) Zeitschr. f. Zuckerindustrie 38, 722; durch Dingler's polyt. Journ. 270, 227, resp. Chemiker-Zeitung 13, R. 239.

15 Minuten aufgestellt, welche folgende Beziehungen zwischen reducirtem Kupfer und vorhandenem Invertzucker ergibt:

Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker
<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>
25 . .	8,3	225 . .	117,7
50 . .	19,4	250 . .	132,6
75 . .	33,3	275 . .	146,4
100 . .	47,3	300 . .	160,6
125 . .	61,3	325 . .	175,0
150 . .	75,4	350 . .	189,4
175 . .	89,5	375 . .	203,8
200 . .	103,6	400 . .	218,2

Andererseits hat Preuss mit Herzfeld und Gerken zusammen eine Tabelle für eine Kochdauer von 3 Minuten aufgestellt, welche hauptsächlich zur Controle der Inversionsmethode dienen soll, und die in Folge dessen neben dem Kupfer gleich die dem vorhandenen Invertzucker entsprechende Rohrzuckermenge enthält.

Da diese Tabelle bereits in dieser Zeitschrift **28**, Amtliche Verordnungen und Erlasse S. 9 abgedruckt ist, so verweise ich hier nur auf dieselbe.

Schliesslich hat der Verfasser noch eine Tabelle zur Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker, welch' letzterer bekanntlich ja die Reduktionsfähigkeit des Invertzuckers nicht unwesentlich beeinflusst, aufgestellt. Dieselbe setzt ein Arbeiten genau nach den Vorschriften von Herzfeld und Einhalten einer Kochdauer von 2 Minuten voraus. Sie enthält folgende Beziehungen.

Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer
<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>
10 . .	44,0	140 . .	291,7
20 . .	63,4	150 . .	309,4
30 . .	84,5	160 . .	326,8
40 . .	104,5	170 . .	342,8
50 . .	124,5	180 . .	360,8
60 . .	143,6	190 . .	377,4
70 . .	163,0	200 . .	393,9
80 . .	182,0	210 . .	410,1
90 . .	201,0	220 . .	426,2
100 . .	219,5	230 . .	442,4
110 . .	237,8	240 . .	457,4
120 . .	256,1	250 . .	472,9
130 . .	274,0		

Zu dieser von der Herzfeld'schen^{*)} nicht unwesentlich abweichenden Tabelle ist zu bemerken, dass sie auf Versuche mit Mischungen von ganz reinem Rohrzucker und Invertzucker gegründet ist, dass aber die gewöhnliche Handelsraffinade bei gleicher Behandlung selbst 21,2 mg Kupfer ergab, die jedoch, wie eine Prüfung mit Soldaini'scher Lösung ergab, nicht durch Invertzucker veranlasst war.

Die Soldaini'sche Lösung empfiehlt Preuss, was hier beiläufig bemerkt sein mag, für qualitative Zwecke als recht empfindlich.

Bruhns und Volpert^{**)} haben zur Bestimmung des Invertzuckergehaltes von Rohzuckern die Wolff'sche Modification des Biggart'schen Verfahrens^{***)} unbequem und nicht genau gefunden. Sie empfehlen folgendermaassen zu arbeiten. Man löst 11 g Rohrzucker in etwa 100 cc Wasser, füllt mit wenig Bleiessig, füllt zu 110 cc auf, filtrirt 100 cc (entsprechend 10 g Zucker) ab, füllt das Blei mit Glaubersalz aus, füllt zu 200 cc auf und filtrirt. Je 40 cc, enthaltend 2 g Zucker, werden mit 10 cc Kupferlösung nach Herzfeld's Vorschriften $\frac{1}{2}$ Minute aufgekocht. Hierauf wird Probe genommen, mit Essigsäure und Ferrocyankalium geprüft, weitere Kupferlösung zugesetzt, nochmals geprüft etc. In der Regel genügen 3 Versuche.

Der Berechnung liegt ein Versuch zu Grunde, wonach 10 cc Fehling'sche Lösung, mit 40 cc Wasser verdünnt, bei Gegenwart von 2 g Rohrzucker bei 2 Minuten langem Kochen 23,8 cc einer $\frac{2}{10}$ procentigen Invertzuckerlösung entsprechen. Je 0,1 cc Kupferlösung mehr oder weniger entspricht 0,01 % Invertzucker.

Eine interessante Arbeit über die Bestimmung von Rohrzucker, Invertzucker, Dextrose und Lävulose bei gleichzeitiger Anwesenheit hat F. G. Wiechmann^{†)} veröffentlicht.

Die vom Verfasser angegebene Methode basirt hauptsächlich auf dem von Sieben^{††)} angegebenen Princip der Zerstörung von Lävulose durch längeres Kochen mit Salzsäure, wobei Dextrose nicht angegriffen wird.

Wiechmann fand, dass sich zwar nach der Sieben'schen Vorschrift der Zweck völliger Zerstörung der Lävulose, ohne dass die

*) Diese Zeitschrift **26**, 254.

) Deutsche Zuckerindustrie **11, 1229; durch Chemiker-Zeitung **10**, R. 171.

***) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 649.

†) The School of Mines Quarterly Vol. 11, No. 3, S. 255; vom Verfasser eingesandt.

††) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 137.

Dextrose überhaupt verändert wird, noch nicht ganz erreichen lässt und hält nähere Studien über die geeignetsten Bedingungen für angezeigt; trotzdem hat er aber im allgemeinen ganz zufriedenstellende Resultate erhalten.

Dammüller*) hat bei Studien über das von Sieben vorgeschlagene Verfahren gefunden, dass die günstigste Erhitzungsdauer nicht 3 Stunden, sondern nur $1\frac{1}{2}$ Stunden betrug; denn er erhielt unter diesen Umständen die stärkste Rechtsdrehung. Der Verfasser fand ferner, dass nur dann, wenn etwa gleich viel Lävulose und Dextrose vorhanden sind, die nach der Behandlung noch vorhandene Dextrose annähernd der ursprünglich vorhandenen Menge entspricht, während, wenn wenig oder keine Lävulose vorhanden ist, die Dextrose ziemlich stark angegriffen wird.

Die von Wiechmann angegebenen Belegzahlen bestätigen jedoch diese Ansicht nicht.

Wiechmann benutzte bei seinen Analysen die nach Soxhlet's Vorschrift bereitete Fehling'sche Lösung. Der Gang der Untersuchung ist folgender.

I. Bestimmung des Gesamtzuckers.

Das halbe Normalgewicht (13,024 g) des zu untersuchenden Zuckers wird nach Herzfeld's Vorschrift**) mit 5 cc concentrirter Salzsäure invertirt und auf 100 cc gebracht. 50 cc der klaren Lösung werden auf 1000 cc verdünnt. 25 cc dieser Lösung, entsprechend 0,1628 g Substanz, neutralisirt man mit 25 cc einer Lösung von 1,7 g krystallisirter Soda in 1000 cc Wasser und erhält sie nach Zusatz von 50 cc Fehling'scher Lösung nach der von Herzfeld für Invertzuckerbestimmungen angegebenen Weise 3 Minuten lang im Sieden.

Es sei A die hierbei gefundene Kupfermenge.

II. Bestimmung des gesammten reducirenden Zuckers.

Der Verfasser hält sich für die Bestimmung des Invertzuckers genau an die von Herzfeld hierfür angegebenen Vorschriften.

Man löst 26,048 g in Wasser, fällt mit Bleiessig, füllt zu 100 cc auf und polarisirt. In einem aliquoten Theile des Filtrats fällt man das Blei mit Natriumsulfat aus, füllt zu einem bestimmten Volum auf

*) Zeitschr. f. Zuckerindustrie **38**, 751; durch Chemiker-Zeitung **12**, 240.

) Vergl. diese Zeitschrift **26, 253. Eine Klärung mit Bleiessig ist zu vermeiden.

und filtrirt. 50 cc dieses Filtrats werden alsdann in der angegebenen Weise mit 50 cc Fehling'scher Lösung gekocht. Man wählt zweckmässig die Volumverhältnisse derart, dass die 50 cc der Zuckerlösung im Stande sind 200—300 mg Cu zu liefern.

Es sei B die 0,1628 g Substanz entsprechende gefundene Kupfermenge.

III. Bestimmung der Dextrose bei Anwendung der Sieben'schen Methode zur Zerstörung der Lävulose.

Man behandelt 100 cc der invertirten Zuckerlösung (von Versuch I), 2,5 g ursprünglicher Substanz entsprechend, mit 60 cc von 6fach Normal-Salzsäure 3 Stunden lang im kochenden Wasserbade. Man kühlt rasch ab, neutralisirt mit 6fach Normal-Natronlauge, füllt auf 250 cc auf und filtrirt. In 25 cc des Filtrats bestimmt man nach der Allihn'schen Methode die Dextrose.

Es sei C die 0,1628 g entsprechende gefundene Kupfermenge.

Bei der Berechnung geht der Verfasser davon aus, dass der Invertzucker als aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose bestehend anzunehmen ist und dass demnach weiterer reducirender Zucker als freie Dextrose, respective freie Lävulose, vorhanden ist. Bei den folgenden Ueberlegungen ist nicht darauf Rücksicht genommen, dass das Reductionsverhältniss von Dextrose, Lävulose und Invertzucker nicht ganz gleich ist, sondern sich nach Soxhlet's Angaben wie 100 : 94 : 96 verhält, auch ist auf den Einfluss, welchen der gleichzeitig anwesende Rohrzucker bei der Bestimmung II ausübt, keine Rücksicht genommen. Bei ganz genauen Bestimmungen müsste diesen Umständen, so weit möglich, Rechnung getragen werden.

Die Berechnungsweise gebe ich in etwas veränderter Form an.

Es ist:

A = Kupfer, entsprechend invertirtem Rohrzucker + gesamtem reducirendem Zucker, respective = Gesamt-Dextrose + Gesamt-Lävulose,

B = Kupfer, entsprechend gesamtem reducirendem Zucker, demnach

A — B = Kupfer, entsprechend invertirtem Rohrzucker, woraus sich der Gehalt an Rohrzucker berechnen lässt. *)

*) Verfasser gibt nicht an, nach welcher Tabelle die Umrechnung erfolgen soll, zweckmässig wird man wohl die von Preuss (dieses Heft S. 77, beziehungsweise diese Zeitschrift 28, A. V. u. E. S. 9) für 3 Minuten Kochzeit aufgestellte Tabelle benutzen.

$A =$ Kupfer, entsprechend Gesamt-Dextrose $+$ Gesamt-Lävulose,
 $C =$ Kupfer, entsprechend Gesamt-Dextrose,

mithin

$A - C =$ Kupfer, entsprechend Gesamt-Lävulose.

- 1) Ist nun $C = A - C$, respective $2C = A$, d. h. ist die Gesamt-Dextrose $=$ der Gesamt-Lävulose, so heisst das mit andern Worten neben Rohrzucker ist nur noch Invertzucker vorhanden.
- 2) Ist dagegen $C > A - C$, d. h. ist die Gesamt-Dextrose grösser als die Gesamt-Lävulose, so ist freie Dextrose vorhanden. Derselben entspricht eine Kupfermenge $= C - (A - C) = 2C - A$, welche unter Benutzung der Allihn'schen Tabelle in Dextrose umgerechnet wird.
- 3) Wenn $C < A - C$ ist, d. h. wenn die Gesamt-Dextrose kleiner ist als die Gesamt-Lävulose, so ist freie Lävulose vorhanden. Derselben entspricht eine Kupfermenge von $(A - C) - C = A - 2C$, die auf Lävulose berechnet wird.

Die dem Gehalt an Invertzucker entsprechende Kupfermenge ergibt sich im ersten Falle $= B$, in den beiden letzten Fällen aus der Differenz $B - (2C - A)$ respective $B - (A - 2C)$. Zur Berechnung benutzt man die Herzfeld'sche, respective Hiller'sche, Tabelle. Zur Controle kann man dann auch noch den bei der Polarisation gefundenen Werth mit in Rechnung ziehen.

Der Verfasser benutzte für seine Versuche Gemische von bekanntem Gehalt an Rohrzucker, Invertzucker und freier Dextrose, respective Lävulose.

Die Invertzuckerlösungen wurden nach Herzfeld's Vorschrift aus chemisch reinem Rohrzucker dargestellt.

Die krystallisirte wasserfreie Dextrose war nach Behr's Patent erhalten.

Die Lävulose wurde gewonnen durch Behandeln von 18 g Inulin mit 36 cc concentrirter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,840 und 516 cc Wasser. Die Lösung blieb 9 Tage lang stehen, wurde alsdann genau mit Barythydrat neutralisirt und das Filtrat zu einer Lösung von 1,0043 specifischem Gewicht eingedampft.

Mittelst Fehling'scher Lösung, sowie auf polaristrobometrischem Wege wurde der Nachweis geführt, dass die Lösung die Eigenschaften chemisch reiner Lävulose besass.

Da die Methode nicht nur mit allen Fehlerquellen der indirecten Analyse behaftet ist, sondern auch noch dadurch zu Fehlern Anlass gibt, dass man die den Kupfermengen entsprechenden Zuckermengen aus Tabellen entnehmen muss, welche für andere Verhältnisse, namentlich für einen anderen Ueberschuss an Kupferlösung, gelten, als er im entsprechenden Fall vorhanden war, so wäre eine Bestätigung der Anwendbarkeit immerhin wünschenswerth.

Theoretisch rationeller würde es sein, sich an Stelle der gewichtsanalytischen Methode des Soxhlet'schen maassanalytischen Verfahrens zu bedienen.

Auch über Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker durch Polarisation nach dem Clerget'schen System*) liegen eine grosse Anzahl von Mittheilungen vor, welche die verschiedenartigen Einflüsse behandeln, die durch die Art der Inversion, die Temperatur, das angewandte Klärmittel etc. auf die Resultate der Polarisation ausgeübt werden.

W. Gantenberg**) hebt gegenüber der Vorschrift von Reichardt und Bittmann***), die eine Anwendung von Bleiessig zur Klärung streng vermeidet, hervor, dass sich in sehr vielen Fällen die Benutzung dieses Mittels nicht entbehren lasse. Da eine Klärung der bereits invertirten Lösung mit Bleiessig sich ohne Beeinflussung der Drehung nicht ausführen lässt, so behandelt er die Zuckerlösung vor der Inversion mit Bleiessig †).

Gantenberg macht weiter auf diejenigen Punkte besonders aufmerksam, welche bei der Ausführung der Clerget'schen Methode vorzugsweise zu beachten sind. Nach ihm verfährt man folgendermaassen. Man wägt das Normalquantum ab, löst in Wasser, klärt mit beliebigen Mengen Bleiessig (wenn nöthig auch mit Tannin) füllt auf 100 cc auf und polarisirt.

*) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 583; **23**, 248; **27**, 433; **28**; 225 und A. V. u. E. **42**; **29**, 615.

) Chemiker-Zeitung **11, 953.

***) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 583.

†) G. Burkhard (Chemikerzeitung **11**, 1042) erinnert in Bezug auf diese Arbeit daran, dass die Klärung mit Bleiessig vor der Inversion bereits in der ursprünglichen Clerget'schen Abhandlung empfohlen ist, und dass der Werth der ganzen Publication Gantenberg's im Wesentlichen nur der einer übersichtlichen Zusammenstellung der zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln sei.

50 cc des Filtrats werden in einem 100 cc KÖlbchen mit so viel concentrirter Salzsäure versetzt, bis alles Blei als Chlorblei ausgefällt ist. Man erhitzt alsdann das KÖlbchen auf dem Wasserbade bei etwa 66—68° C., kühlt rasch ab, füllt zur Marke auf, lässt mindestens 10 Minuten lang stehen, filtrirt und polarisirt bei 20° C. Den erhaltenen Drehungswinkel verdoppelt man und setzt die bei beiden Polarisationen erhaltenen Werthe in die Clerget'sche Formel ein. Zu beachten ist hierbei speciell: 1) Dass die Temperatur des Wasserbades ziemlich constant 66—68° C. betrage. Man vermeide deshalb, um ein Ueberhitzen zu verhüten, das KÖlbchen auf den Boden des Wasserbades zu stellen. 2) Die Inversionsdauer darf höchstens 15 Minuten in Anspruch nehmen. 3) Die Polarisation nach dem Invertiren muss rasch ausgeführt werden, da, in Folge der Wärmestrahlung der Polarisationslampe, die Flüssigkeit wärmer wird, was eine Erniedrigung des Drehungswinkels bewirkt. 4) Darf man die Kapseln der Polarisationsröhren nur so wenig wie möglich anziehen, da durch die Pression der Deckgläschen erhebliche Differenzen entstehen können.

R. Creydt*) weist darauf hin, dass die ursprüngliche Clerget'sche Formel $R = \frac{100 S}{144 - \frac{1}{2} t}$, in welcher R die von dem Rohrzucker bewirkte Rechtsdrehung, S die Summe der Drehungen vor und nach der Inversion bedeutet, nicht, wie vielfach angegeben, unbedingt und für alle Verhältnisse richtig ist. Während dieser Formel nämlich die Annahme zu Grunde liegt, dass diejenige Rohrzuckermenge, welche direct eine Rechtsdrehung gleich 100 zeigt, nach der Inversion bei 0° C. — 44, respective bei 20° C. — 34 drehe, zeigt sich, dass man, selbst wenn man gleiche Zuckermengen, gleiche Menge der Salzsäure und gleiche Inversionsdauer anwendet, doch zu verschiedenen Werthen gelangt, je nachdem man die Inversion in einer verdünnteren oder concentrirteren Lösung vornimmt. Creydt schlägt daher vor, das halbe Normalgewicht im 100 cc KÖlbchen nicht in einer beliebigen Wassermenge, sondern stets in 50 cc zu lösen, mit 5 cc concentrirter Salzsäure in bekannter Weise zu invertiren und auf 100 cc aufzufüllen. Er fand unter diesen Umständen, dass einer Rechtsdrehung von 100 nach der Inversion eine Linksdrehung = — 32,4 entspricht, was mit den Beobachtungen von Landolt**) recht gut übereinstimmt.

*) Deutsche Zuckerindustrie **13**, 582; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **19**, 572.

) Vergl. diese Zeitschrift **28, 228.

Demzufolge würde die Clerget'sche Formel dann umzuwandeln sein in

$$R = \frac{100 \cdot S}{142,4 - \frac{1}{2} t}$$

Nach Herzfeld*) leidet die Creydt'sche Vorschrift, das halbe Normalgewicht in 50 cc Wasser gelöst unter Zusatz von 5 cc concentrirter Salzsäure zu invertiren, an dem Uebelstande, dass hierbei Invertzucker, respective Lävulose, durch die concentrirte Salzsäure zerstört wird und man aus diesem Grunde etwas niedrigere Resultate erhält. Dies lässt sich umgehen, wenn man die Inversionsdauer erniedrigt und die Zuckerlösung in verdünnterem Zustande der Inversion unterwirft. Das halbe Normalgewicht muss in mindestens 70 cc Wasser gelöst sein.

Dammüller**) hat auf Veranlassung von Herzfeld die Verhältnisse geprüft und gibt folgende Vorschrift: Man löst das halbe Normalgewicht des Zuckers in 75 cc Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade nach Zusatz von 5 cc concentrirter Salzsäure von 38 % (specifisches Gewicht 1,188) bei 67—70° C. 7½ Minuten lang (wovon 2½ Minuten auf das Anwärmen kommen) unter Umschwenken, kühlt sofort ab, füllt auf 100 cc auf und polarisirt im 200 mm Rohr genau bei 20° C. Alsdann hat eine vollständige Inversion stattgefunden und aller Invertzucker ist noch unverändert vorhanden. Bei reinen Rohrzuckerlösungen ist der beobachtete Drehungswinkel — 16,33°, respective — 32,66° für das ganze Normalgewicht, und alsdann die modificirte Clerget'sche Formel

$$R = \frac{100 S}{142,66 - \frac{1}{2} t}$$

Die genannten Vorschriften müssen peinlichst eingehalten werden. Das Wasserbad habe eine Temperatur von 70—71° C., so dass der Inhalt des Kölbchens ungefähr eine Temperatur von 69° besitzt.

Wohl***) hat bei Studien über das Inversionsverfahren gefunden, dass sowohl die Menge des Wassers als auch die der Säure im Verhältniss zu der vorhandenen Zuckermenge von Einfluss ist, und zwar in der Art, dass bei abnehmendem Zuckergehalt die Wirkung der Verdünnung sich in wesentlich höherem Grade geltend macht als diejenige des relativen Salzsäureüberschusses.

Arbeitet man genau nach der Herzfeld'schen (respectively Dammüller'schen) Angabe, so findet man bei verschiedener Concentration der Zucker-

*) Zeitschrift f. Zuckerindustrie **38**, 699; durch Chemiker-Zeitung **12**, R. 238.

) Zeitschrift f. Zuckerindustrie **38, 742; durch Chemiker-Zeitung **12**, R. 240.

***) Zeitschr. f. Zuckerindustrie **38**, 763; durch Chemikerzeitung **12**, R. 240.

lösung (wobei jedoch stets 5 cc Salzsäure zu den schliesslich auf 100 cc aufzufüllenden 75 cc Lösung gesetzt werden) für die Clerget'sche Constante folgende Werthe:

p = 13,024	c = 13,700	J = — 16,34	C = 142,7
< < 10,000	< < 10,526	< < — 12,40	< < 142,3
< < 6,512	< < 6,855	< < — 7,92	< < 141,7
< < 5,000	< < 5,263	< < — 6,01	< < 141,3
< < 3,256	< < 3,427	< < — 3,80	< < 140,4.

Hierbei bedeutet p die abgewogenen Zuckermengen, $c = p \cdot \frac{20}{19}$ die Concentration der erhaltenen Invertzuckerlösungen, J die Drehung im 200 mm-Rohr und C die Clerget'sche Constante.

Bei Inversionsbestimmungen von Melassen kommt jedoch in Betracht, dass durch den Einfluss der Nichtzuckerstoffe, des Salpeters, schwefelsauren und essigsauren Kalis etc., die Drehung erhöht wird, so dass man auch trotz des wesentlich geringeren Zuckergehaltes derselben bei Anwendung des halben Normalgewichtes doch den Factor $C = 142,7$ beibehalten soll. Wird nur $\frac{1}{4}$ Normalgewicht abgewogen, so muss, weil der Einfluss der Verdünnung schon zu sehr überwiegt, der Factor 142 in die Clerget'sche Formel eingesetzt werden.

Der Verfasser gibt sodann auf Grund zahlreicher Rohzuckeranalysen an, dass die Inversionsmethode bis zu 0,4 % (im Mittel 0,26 %) niedrigere Werthe liefert als die directe Polarisation und dass demnach 0,4 % als unterste Grenze der Zulässigkeit der Berechnung der Raffinose festzuhalten sei.*) Bei Melassen sind die Differenzen erheblich grösser, so dass in diesem Falle erst dann auf die Gegenwart von Raffinose geschlossen werden darf, wenn die nach Clerget erhaltenen Werthe gegenüber der directen Polarisation mehr als 1 % zu niedrig erscheinen.

F. Strohmer und Jos. Cech**) fanden für reine Zuckerlösungen und auch für mit Rohzuckerasche versetzte Lösungen von reinem Zucker die Angaben von Herzfeld durchaus bestätigt, nach der Creydt'schen Vorschrift fanden die Verfasser stets niedrigere Werthe.

Herles***) fand, nach den Vorschriften von Herzfeld arbeitend, für eine Zuckermenge, die direct 100 drehte nach der Inversion — 33,3,

*) Vergl. diese Zeitschrift 28, A. V. u. E. 17.

**) Oesterr. Zeitschr. f. Zuckerindustrie 17, 747; durch Chem. Centralblatt [4. F.] 1, Bd. 1, 299.

***) Böhmisches Zeitschr. f. Zuckerindustrie 13, 559; durch Chemiker-Zeitung 13, R. 283.

während er bei Befolgung der Creydt'schen Methode stets weniger, — 32,15 bis — 32,53 fand. Erhitzt man unter Beibehaltung der übrigen Vorschriften von Herzfeld statt 7,5 Minuten 15 Minuten lang, so erhält man gleichfalls niedrigere Werthe.

Die Anwesenheit von Salzen, Salpeter, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, erhöht die Linksdrehung, während Acetate dieselbe dadurch etwas vermindern, dass sie bei der Inversion einen Theil der Salzsäure binden, für welche eine äquivalente Menge von weniger stark wirkender Essigsäure frei wird.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur betont Herles, dass die Clerget'sche Annahme, je einem Grad über 0° entspreche eine Abnahme um $0,5^{\circ}$ der Linksdrehung (wenn die ursprüngliche Rechtsdrehung 100° betrug), nicht für alle Concentrationen zutreffend ist, dass aber diese kleinen Schwankungen, namentlich wenn zugleich Salze zugegen sind, die dieselben zum Theil wieder aufheben, ohne Belang seien.

Während sowohl die ursprüngliche Clerget'sche, als auch die von Herzfeld verbesserte Inversions-Methode an dem Uebelstande leidet, dass man sich äusserst genau an die gegebenen Vorschriften halten muss, wenn die Resultate richtig ausfallen sollen, hat L. Lindet^{***}) eine Modification vorgeschlagen, die es gestattet auch ohne Beachtung jener Cauteleu zu richtigen Resultaten zu gelangen. Der Verfasser bewirkt nämlich die Inversion bei Gegenwart von Zinkstaub und unter allmählichem Hinzufügen der Salzsäure. Letztere wird dann jedesmal unter Entwicklung von Wasserstoff von dem Zink gebunden, da aber der Process eine gewisse Zeit erfordert, so kann in der Zwischenzeit eine vollständige Inversion stattfinden, dagegen hat man nicht nöthig die Inversionsdauer nur auf 7 Minuten zu beschränken, weil eine Zerstörung der gebildeten Lävulose durch freie Säure nicht mehr zu befürchten ist. Man kann sogar nach vollendeter Inversion, solange noch Zink im Ueberschuss vorhanden ist, mehr Säure zufügen, ohne eine Einwirkung auf die Inversionsproducte constatiren zu können, da stets zuerst das Zink von der Säure angegriffen wird.

Lindet hat die Inversion in Zeiträumen von 10, von 45, respective von 90 Minuten vorgenommen und ist stets zu denselben Resultaten gelangt. Zinkoxyd und Zinkcarbonat wirken nicht so gut wie Zinkstaub, da sie zu rasch neutralisirt werden; ausserdem hat die Anwendung von Zink-

***) Compt. rend. 109, 115.

staub die Annehmlichkeit, dass der nascirende Wasserstoff eine Dunkel-färbung der Lösung verhindert, respective, wenn diese gefärbt ist, sogar Entfärbung bewirkt.

Die Lindet'sche Modification lässt sich sowohl für die Inversion von Saccharose als auch von Raffinose anwenden. Man verfährt wie folgt:

Die 10—20procentige Zuckerlösung wird auf dem kochenden Wasserbade in einem Kölbchen erhitzt, man fügt circa 20 % Zinkstaub hinzu und alsdann allmählich 20 % Salzsäure, welche vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde.

Der Verfasser hat bei seinen Versuchen stets recht befriedigende Resultate erhalten.

Courtonne*) hat gleichfalls durch Versuche die Angaben Lindet's bestätigt gefunden.

In Bezug auf die Anwendung von Klärmitteln finden sich in den oben besprochenen Arbeiten über die Inversionsmethode gleichfalls nähere Angaben.

Wie schon erwähnt, hat Gantenberg die Klärung mit Bleiessig vor der Inversion empfohlen. Herles**) hat bei Versuchen über diesen Gegenstand gefunden, dass bei Klärung von 26,048 g Melasse mit 15 cc Bleiessig (ja selbst mit noch viel mehr) und nachherigem Invertiren mit 5 cc Salzsäure von 38 % eine Aenderung der Polarisation nicht eintrat und dass die Salzsäure auch nach der Ausfällung des Bleies noch völlig zur Inversion genügte.

Strohmer und Cech***) fanden bei Versuchen über den Einfluss des vor der Inversion zugesetzten Bleiessigs das eigenthümliche Ergebniss, dass bei der Befolgung der Creydt'schen Vorschrift die Linksdrehung mit der Menge des Bleiessigs zunahm, während bei Einhaltung der Herzfeld'schen Regeln, mit einer Zunahme des Bleiessigzusatzes die Linksdrehung sich verringerte.

Zur Erklärung dieser Beobachtung führen die Autoren an, dass durch die Umsetzung der Salzsäure mit dem Bleiessig sich freie Essigsäure bilde, die wegen ihrer weniger energischen Wirkung einerseits bei dem Creydt'schen Verfahren nicht wie die Salzsäure eine Zerstörung bereits gebildeter Lävulose veranlasst, während sie andererseits bei dem

*) *Sucrerie indigène* **35**, 430; durch *Chemiker-Zeitung* **14**, R. 137.

) *Böhmische Zeitschrift für Zucker-Industrie* **12, 381; durch *Chemiker-zeitung* **12**, R. 240.

***) In der oben citirten Arbeit.

Herzfeld'schen Verfahren keine so vollständige Inversion bewirkt wie Salzsäure.

Von der Ansicht ausgehend, dass die essigsauren Alkalien sich mit Salzsäure nicht so rasch umsetzen wie das essigsaure Bleioxyd, fällen die Autoren das Blei vor der Einwirkung der Salzsäure mit schwefelsaurem Natron aus und geben demnach folgende Vorschrift zur Ausführung der Clerget'schen Methode bei Melassen, bei welchen eben eine Klärung nicht vermieden werden kann.

69,46 g Melasse werden unter Zusatz von 25 cc Bleiessig zu 200 cc gelöst, nach dem Mischen filtrirt und vom Filtrate 37,5 cc mit Wasser auf 100 cc aufgefüllt und polarisirt. Man erhält so die directe Polarisation.

Weitere 75 cc des Filtrates werden mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat auf 100 cc aufgefüllt und nach dem Mischen abermals filtrirt. Vom Filtrate werden dann 50 cc mit 25 cc Wasser und 5 cc Salzsäure von 1,188 specifischem Gewicht versetzt und in einem etwa 73° warmen Wasserbad in 2—3 Minuten auf 67—70° erwärmt, darauf unter stetem Umschwenken des Kölbchens 5 Minuten lang möglichst genau auf 69° erhalten, dann rasch auf 20° abgekühlt, auf 100 cc aufgefüllt und polarisirt. Es gilt dann die von Herzfeld angegebene Clerget'sche Formel.

Wolf*) hat zum Klären der Melassen Chlorblei empfohlen, Herles**) hält dagegen sowohl Chlorblei als auch salpetersaures Bleioxyd für ungeeignet zur Klärung; er empfiehlt die Anwendung von basischem Bleinitrat, welches man in der Lösung selbst durch successive erfolgenden Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd und Kalilauge erzeugt. Hierbei darf aber die Lösung nicht alkalisch sein oder werden. Durch das basische Bleinitrat wird die Linksdrehung etwas erhöht, so dass Herles bei Einhaltung der Herzfeld-Dammüller'schen Vorschriften die Linksdrehung nach der Inversion, welche einer anfänglichen Rechtsdrehung von 100 entspricht, gleich — 33,5 findet.

Herzfeld, ***) der die Anwendung von Bleiessig bei seinem Inversionsverfahren verwirft und zum Klären nur 0,5—1 g mit Salzsäure

*) Oesterreich. Zeitschrift für Zucker-Industrie **17**, 276; durch Chemikerzeitung **12**, R. 212.

) Böhmisches Zeitschrift für Zucker-Industrie **13, 559; durch Chemikerzeitung **13**, R. 283.

***) Deutsche Zuckerindustrie **13**, 70; durch Chemikerzeitung **12**, R. 41.

ausgezogene Knochenkohle angewandt wissen will, hat in einer späteren Publication*) das von Herles vorgeschlagene basische Bleinitrat als sehr beachtenswerth bezeichnet.

Nach seinen Mittheilungen hat zwar das basische Bleinitrat die Neigung Zucker mit niederzureissen, doch lässt sich durch tropfenweises Zufügen der Lauge dieser Uebelstand auf ein so geringes Maass herabdrücken, dass der Clerget'sche Factor sich kaum ändert; er wird statt $142,66 = 142,6$.

Ueber die übrigen noch vorliegenden, den Zucker betreffenden Arbeiten, speciell die Raffinosebestimmung, werde ich in einem der nächsten Hefte berichten und will im Anschluss an das oben Erwähnte nur noch anführen, dass über die Analyse des Zuckers zwei neue Bücher erschienen sind: *Traité d'analyse des matières sucrées* par D. Sidersky**) und *Sugar Analysis* by Ferdinand G. Wiechmann***), welchen der jetzige gegen früher in mancher Hinsicht nicht unwesentlich veränderte Standpunkt unseres Wissens in dieser Frage zu Grunde liegt.

Auf Einzelheiten der beiden Werke einzugehen ist mir leider nicht möglich, so dass ich mich darauf beschränken muss, sie erwähnt zu haben.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Zur Prüfung des Honigs. Nach Sieben†) soll das durch Vergähren einer Lösung von reinem Zucker mit Presshefe erhaltene Product keine Substanzen enthalten, welche optisch activ sind oder durch

*) Zeitschrift für Zucker-Industrie **40**, 265; durch Chemikerzeitung **14**, R. 108.

**) Paris bei E. Bernard et Cie., imprimeurs-éditeurs 1890.

***) New-York bei John Wiley & Sons 1890.

†) Diese Zeitschrift **24**, 136.