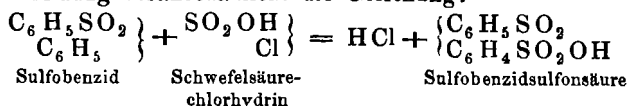
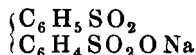


Ihre Bildung veranschaulicht die Gleichung:



0.3567 g des bei 110° getrockneten und dann wasserfreien Natrium-  
salzes der Säure gaben 0.0844 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.02734 = 7.6 pCt. Na.

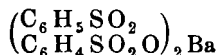
Die Formel



verlangt 7.2 pCt. Na.

0.6125 g des wasserfreien (bei 150° getrockneten) Bariumsalzes  
gaben 0.1950 BaSO<sub>4</sub> = 0.11466 = 18.7 pCt. Ba.

Die Formel



verlangt 18.7 pCt. Ba.

Die ausführliche Untersuchung der Säure behalten wir uns vor.

#### 548. H. Rodewald u. B. Tollens: Ueber das Reductionsverhält- niss des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung.

(Eingegangen am 25. November.)

Ogleich wir schon seit längerer Zeit mit Untersuchung des Ver-  
haltens des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung beschäftigt sind,  
so haben wir doch bisher mit der Publication der Resultate gezögert,  
weil eine während des Verlaufs unserer Arbeit erschienene Unter-  
suchung von F. Soxhlet<sup>1)</sup> über denselben Gegenstand zwar von uns  
ebenfalls gefundene Zahlen enthält, während andere Resultate und be-  
sonders die Schlussfolgerungen Soxhlet's nicht mit den unserigen  
übereinstimmen.

So war es geboten, vor der Publication unserer Untersuchung,  
dieselbe zu wiederholen und zu variiren.

Eine Revision der älteren Arbeiten über den Milchzucker schien  
in dieser Hinsicht geboten, da, während über das Reductionsvermögen  
der Dextrose Einigkeit herrschte, beim Milchzucker fast Jeder, welcher  
ihn in dieser Hinsicht geprüft, andere Zahlen gegeben hatte, so dass  
die letzteren sich zwischen 6 $\frac{1}{2}$  und 8 Mol. Kupferoxyd auf 1 Mol.  
Milchzucker bewegen, und Chemiker, welche viel Milchzuckerprüfungen  
ausführen, meist vorher empirisch das Reductionsverhältniss ihrer  
Lösungen feststellen<sup>2)</sup>, wobei sich zu verschiedenen Zeiten auch ver-  
schiedene Zahlen ergaben.

<sup>1)</sup> Chemisches Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg. 1878, S. 218, 236.

<sup>2)</sup> z. B. G. Kühn, Journal f. Landwirthsch., 25. Jahrg. 1877. Analytischer  
Anhang, S. 45.

Der von uns angewandte Milchzucker war aus käuflichen, ausgesuchten Milchzuckerdrusen durch 4—6 maliges Umkrystallisiren erhalten und stellte völlig weisse, z. Th. mit deutlichen Krystallen besetzte Krusten dar.

Die alkalische Kupferlösung wurde meist auf folgende Weise hergestellt:

60 g bestes, käufliches Natriumhydroxyd in Stangen und 173 g umkrystallisiertes Seignettesalz einerseits, und 34.639 g reiner Kupfervitriol andererseits, wurden in destillirtem Wasser zu je  $\frac{1}{2}$  Liter gelöst, von diesen Lösungen kurz vor dem Gebrauche gleiche Raumtheile gemischt, und dann hiervon die betr. Anzahl cc abgemessen. Keine der Lösungen ist länger als 14 Tage nach ihrer Bereitung gebraucht worden. Zuweilen sind Lösungen von im übrigen gleicher Zusammensetzung nur mit 70 g Natriumhydroxyd statt obiger 60 g gebraucht worden, was wir an den betr. Orten anführen werden.

Es ist somit die Fehling'sche Lösung, welche als solche bekanntlich nicht lange haltbar ist, in zwei getrennt aufzubewahrende Theile zerlegt, welche für sich unveränderlich sind. Auch Märcker und Holdefleiss<sup>1)</sup> sowie Soxhlet<sup>2)</sup> wenden zur Zuckerbestimmung zwei Lösungen an, welche im Augenblick des Gebrauchs gemischt werden, und von denen eine den Kupfervitriol, die andere Alkali und Seignettesalz enthält.

Märcker und Holdefleiss wenden geringere Concentration an als wir, indem sie die zu 1 Liter Fehling'scher Lösung nöthige Menge Kupfervitriol oder 34.632 g zu 1 Liter und die dazu gehörige Menge Alkali und Seignettesalz ebenfalls zu 1 Liter lösen, so dass die 2 zusammengemischten Liter einem Liter Fehling'scher Lösung entsprechen.

In neuerer Zeit wird bekanntlich meist nicht mehr das ursprüngliche Titrirverfahren, sondern das von Scheibler<sup>3)</sup> besonders empfohlene, gewichtsanalytische benutzt, indem man den betr. Zucker mit überschüssiger Fehling'scher Lösung erhitzt, das gefällte Kupferoxydul abfiltrirt, wäscht und nach Ueberführung in Kupferoxyd wägt, und auch wir haben dasselbe vorzugsweise angewandt. Da jedoch nach den Untersuchungen besonders von Märcker und Holdefleiss<sup>4)</sup> das ursprüngliche, einfache Verfahren der Befeuchtung des gefällten Kupferoxyduls mit Salpetersäure, Eintrocknen und Glühen kein ganz richtiges Resultat giebt, und, wie wir bei früheren Arbeiten

1) Landwirthsch. Jahrbücher v. Nathusius und Thiel, Suppl. 1877, S. 130.

2) Chemisches Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg., S. 219.

3) Zeitschr. des Ver. f. Rübenz.-Ind. im Zollverein 19, 822. Siehe auch Gratama (Zeitschr. f. anal. Chemie 1878, S. 155). Nach G. hat Mulder diese Methode schon 1851 empfohlen.

4) Landwirthsch. Jahrbücher v. Nathusius und Thiel, Suppl. 1877, S. 131.

ebenfalls bemerkt haben, das Lösen des ganzen Niederschlags von Kupferoxydul in Salpetersäure, Abdampfen und Glühen höchst umständlich und kaum ohne Verlust ausführbar ist <sup>1)</sup>, haben wir das viel einfachere Verfahren der Reduction des Kupferoxydules mit Wasserstoff und Wägung des Kupfers angewandt.

Einige Vorversuche im Rose'schen Tiegel zeigten die Brauchbarkeit dieser Methode, jedoch auch, dass leicht geringer Verlust durch kleine Verpuffungen etc. entstehen kann, und dass der entweichende Wasserstoff zuweilen etwas grünlich brennt.

Desshalb haben wir später das Kupferoxydul vom Filter in ein vorher geglühtes und in einem besonderen Glasrohr gewogenes Porzellanschiffchen gebracht, die sorgfältig verbrannte Filterasche dazu, und darauf das Schiffchen in einem weiteren Rohre aus böhmischen Glase mit untergelegten Platinblättchen unter Ueberleiten von gereinigtem Wasserstoff bis zur vollendeten Reduction erhitzt, worauf die Gewichtsvermehrung des Schiffchens das Kupfer ergab. Auf die von Märcker und Holdefleiss sowie von Soxhlet hervorgehobene geringe Präcipitation von Kupferoxyd durch das Papier wurde ebenfalls geachtet, und dieselbe in den einzelnen Versuchen bestimmt, sie war übrigens im Ganzen sehr gering und betrug nur wenige Milligramme.

Ogleich diese Methode befriedigende Resultate ergab, haben wir sie doch sofort verlassen, als Soxhlet mit seiner eleganten Methode der Asbestfiltration des Kupferoxydules hervortrat, weil sich bequemer und schneller auf diese Weise arbeiten lässt, die Bedenken wegen des durch das Papier niedergeschlagenen Kupfers wegfallen, und weil die Gefahr der Oxydation und Wiederauflösung von gefällttem Kupferoxydul in einem engen und kleinen Asbestfilter geringer ist als in einem Papierfilter, welches grosse Oberfläche bietet.

Bei diesen quantitativen Bestimmungen des Milchzuckers durch Erhitzen mit Fehling'scher Lösung ist durch zahlreiche Versuche von uns von neuem gefunden und näher präcisirt worden, dass folgenden Umständen hierbei Rechnung getragen werden muss, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen:

- a) der Zeitdauer der Erhitzung,
- b) der Verdünnung der Lösungen,
- c) dem vorhandenen Ueberschuss an Fehling'scher Lösung.

#### a) Zeitdauer der Erhitzung.

Um zu ergründen, wie lange man erhitzen muss, um Vollendung der Reaction zu erlangen, haben wir einige Versuchsreihen angestellt, in welchen bestimmte Gemenge von Zucker und Fehling'scher Lösung je 2 oder 4 Minuten lang (vom Beginn des Aufwallens an ge-

<sup>1)</sup> Siehe auch Soxhlet l. c., S. 222.

rechnet) auf dem Sandbade gekocht wurden, worauf wir filtrirten und das Filtrat weiter kochten; hierbei stellte sich heraus, dass, wenn vorher 2 Minuten gekocht war, ein darauf folgendes Kochen von 5 Minuten noch unbedeutende Kupferoxydulabscheidung gab, wenn dagegen vorher 4 Minuten gekocht worden war, das dann erhaltene Filtrat bei 10 Minuten langem Kochen keine Abscheidung mehr lieferte.

Hieraus folgt, dass ein 4 Minuten langes Kochen auf dem Sandbade genügend zur Vollendung der Reaction ist.

Erhitzt man das Gemenge von Milchzucker und Fehling'scher Lösung im Wasserbade, so findet zwar auch bald starke Abscheidung von Kupferoxydul statt, aber das Filtrat von diesem scheidet bei fortgesetztem Kochen im Wasserbade wenn auch nicht viel doch stets im auffallenden Lichte sichtbare Spuren Oxydul noch ab. Dies war der Fall, wenn vorher 5, 10, 15 ... bis 30 Minuten lang gekocht worden war.

Da das längere Erhitzen im Wasserbade dem kurzen Kochen auf dem Sandbade gegenüber keine Vortheile bot, und die stets bemerkbare, geringe, spätere Abscheidung von Kupferoxydul uns misstrauisch machte, haben wir das Wasserbad verlassen und in unseren Versuchen die gemengten Flüssigkeiten stets 4 Minuten auf dem Sandbade in Erlenmeyer'schen Kolben gekocht<sup>1)</sup>; hierbei wurde die auf dünner Sandschicht bis zum Beginn des Aufwallens nöthige Zeit, welche auch ca. 4 Minuten betrug, nicht mitgerechnet.

#### b) Die Verdünnung der Lösungen.

Soxhlet hat gefunden und Märcker<sup>2)</sup> bestätigt, dass der Traubenzucker je nach der Verdünnung der aufeinander reagirenden Lösungen verschiedene Mengen Kupferoxydul reducirt, beim Milchzucker hat Soxhlet dagegen keine derartigen Differenzen bemerkt.

Wir haben durch eine Reihe von Einzelversuchen, in denen bestimmte Mengen Milchzuckerlösung mit entsprechenden Mengen Fehling'scher Lösung verschiedenen Verdünnungsgrades zusammengebracht wurden, constatirt, dass von einem Molekül Milchzucker verschiedene Mengen Kupferoxydul reducirt werden, je nach dem Grade der Verdünnung, und zwar gab ein Molekül krystallisirter Milchzucker,  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , unter sonst gleich bleibenden Umständen (auf 1 g Milchzucker 160 cc Fehling'scher Lösung gerechnet, also geringer Ueberschuss der letzteren), wenn die Fehling'sche Lösung mit folgendem Volum Wasser verdünnt war, die nebenstehenden Zahlen für die endlich erhaltenen Atome Kupfer.

<sup>1)</sup> Um Stossen und Ueberkochen zu vermeiden, schüttelt man zuweilen um oder rührt mit einem Glasstabe.

<sup>2)</sup> Chemisches Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg., S. 237.

Vol. Wasser:	Anzahl der Versuche:	Atome Kupfer: <sup>1)</sup>
1	2	7.34
2	2	7.46
3	6	7.47
4	2	7.53
5	6	7.43
6	3	7.44.

Eine andere Reihe mit einem etwas grösseren Ueberschuss an Fehling'scher Lösung (auf 1 g Milchzucker 180 ccm gab folgende Zahlen:

Vol. Wasser:	Anzahl der Versuche:	Atome Kupfer:
1	2	7.45
3	3	7.57
6	2	7.49.

Aehnliche, noch bestimmtere Resultate haben andere Versuche ergeben, und es zeigt sich also, dass mit sehr wenig verdünnter Fehling'scher Lösung der Milchzucker eine etwas geringere, reducirende Kraft äussert als mit stärker, verdünnter und, wie die unten folgenden Versuche es näher erläutern, es ist wahrscheinlich, dass die stärkere Einwirkung von Alkali auf den Zucker, welche in der concentrirten Lösung stattfindet, die Ursache der Differenzen ist, indem ein gewisser Antheil Zucker zerstört wird, ehe er Zeit hat, Kupferoxyd zu reduciren.

Bei noch stärker (6—9fach) verdünnter Fehling'scher Lösung scheint die Menge des Kupferoxydules der in nur 3—5fach verdünnter Lösung gefällten Menge gegenüber wieder abzunehmen, sei es durch verringerte Reduction, veranlasst durch Mangel an Alkali <sup>2)</sup>, sei es durch Wiederauflösen von etwas Oxydul während des lange dauernden Filtrirens des grossen Flüssigkeitsquantums.

### c) Einwirkung von überschüssiger Fehling'scher Lösung.

Wie Soxhlet und auch Märcker bei der Dextrose und Soxhlet beim Milchzucker gefunden, wird um so mehr Kupferoxydul durch dieselbe Quantität Zucker abgeschieden, je mehr Ueberschuss an Kupferlösung vorhanden ist, und, wie die oben angeführten Zahlen schon zeigen, veranlasste in unseren Versuchen eine Vermehrung der Fehling'schen Lösung von 160 ccm auf 180 cc für 1 g Milchzucker <sup>3)</sup> die Reduction von ca.  $\frac{1}{10}$  Atom Kupfer mehr; hierbei blieben die Filtrate blau. Wenn jedoch weniger Kupferlösung genommen wurde, so dass

<sup>1)</sup> Cu = 63.172 nach Hampe. Nimmt man Cu = 63.4, so reducirt 1 Mol. Milchzucker 0.03 Atome Kupfer weniger.

<sup>2)</sup> Aehnliches hat Heinrich an der Dextrose beobachtet s. Chemisches Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg. 1878, S. 409.

<sup>3)</sup> In den meisten Versuchen ist entweder genau oder annähernd 0.25 g angewandt worden.

das Filtrat grünlichblau, grünlich oder gelbgrünlich war oder so wenig Kupfer enthielt, dass es nur durch die mehr oder weniger starke Bräunung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure erkennbar war, so wurde weniger Kupfer von 1 Mol. Milchzucker reducirt. Z. B. bei mit gleichen Vol. Wasser verdünnter Fehling'scher Lösung:

bei 145.8 ccm. F. L. auf 1 g M.-Z. 7.23 At. Kupfer					
- 146.1	-	-	-	1	- 7.27 - -
- 149.7	-	-	-	1	- 7.25 - -
- 151.2	-	-	-	1	- 7.32 - -
- 152.3	-	-	-	1	- 7.35 - - u. s. w.

Wie oben bemerkt, ist zu den bezeichneten Versuchen Fehling'sche Lösung mit 60 g Natriumhydroxyd auf 1 Liter angewandt worden; eine Reihe von Versuchen haben wir jedoch mit Fehling'scher Lösung, welche 70 g Natriumhydroxyd auf 1 Liter enthielt, angestellt und wenn auch recht geringe, so doch constante Differenzen mit den oben angeführten Zahlen bemerkt; z. B. reducirte, wenn auf 1 g Milchzucker 160 ccm dieser etwas alkalireicheren Flüssigkeit angewandt wurden, 1 Mol. Milchzucker bei 3facher Verdünnung der Fehling'schen Lösung im Mittel von 3 Versuchen 7.41 Atome Kupfer, wenn 5fache Verdünnung angewandt wurde, im Mittel von 2 Versuchen 7.34 Atome Kupfer, während die früheren dem entsprechenden Zahlen 7.47 und 7.43 waren. Es erklärt sich dies leicht durch die Wirkung des Alkali auf den Milchzucker, welches, so nothwendig es auch in gewisser Quantität ist, um die Reaction zu ermöglichen, doch, falls es zu concentrirt ist, den Zucker theilweise zerstört, ehe er auf die Kupferlösung wirken kann.

Es fällt der Gehalt eines Liters von 60 g Natriumhydroxyd in die Grenzen der Vorschrift, welche Fehling ursprünglich gegeben hat; es lautet nämlich Fehling's Originalvorschrift <sup>1)</sup> folgendermaassen:

- 40 g krystallisirter Kupfervitriol,
- 160 g neutrales weinsaures Kali,
- 600—700 g Natronlauge <sup>2)</sup> v. 1.12 spec. Gew.,

das ganze auf 1154.4 ccm verdünnt.

Auf 1000 ccm umgerechnet beträgt dies:

- 34.6504 g Kupfervitriol,
- 138.6 g neutrales weinsaures Kalium,
- 54.6—63.7 g Natriumhydroxyd.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 72, 106. Bödeker (Ann. Chem. Pharm. 100, S. 264) wendet 480 ccm Natronlauge von 1.14 spec. Gew. = 67.3 g Natriumhydroxyd an.

<sup>2)</sup> Wenn, wie an manchen Orten angegeben, statt der von Fehling vorgeschriebenen 600—700 g Natronlauge 600—700 ccm genommen werden, so entspricht dies 672—784 g Lauge auf 1154.4 ccm oder für 1 Liter berechnet, einem Gehalte von 61.1—71.3 g Natriumhydroxyd. Eine Zusammenstellung der sehr verschiedenartigen, in der Literatur verbreiteten Angaben über die Herstellung von Fehling'scher Lösung wird in der ausführlichen Abhandlung erfolgen. Natronlauge von 1.12 spec. Gew. hält nach Gerlach (Fresen. Zeitschr. 8, 279) 10.5 pCt. NaOH.

Eine kleine Vermehrung des Gehalts an Alkali hat in unseren Versuchen schon das Entstehen kleiner Differenzen veranlasst, und dies wird wohl noch mehr der Fall sein, wenn man andere Vorschriften anwendet, in denen der Gehalt an Alkali noch höher steigt.

Wir sind völlig bei der Vorschrift mit 60 g Natriumhydroxyd stehen geblieben, lösen:

- a) 34.639 g Kupfervitriol zu 500 ccm,
- b) 60 g Natriumhydroxyd in Stangen,  
173 g Seignettesalz (umkrystallisirt) zu 500 ccm

und mischen (höchstens einige Stunden vor dem Gebrauch) gleiche Raumtheile der beiden Lösungen, um Fehling'sche Lösung von ursprünglichem Wirkungswerth zu erhalten.

Wenn Soxhlet zu den Proben mit Milchzucker dieselbe Lösung angewandt hat, welche er (s. l. c. S. 219) zu den Versuchen mit Dextrose benutzt hat, so hat er nur 40 g Natriumoxyd oder 51.6 g Natriumhydroxyd angewandt, also etwas weniger als die von uns benutzten 60 g, dies ist, wie die Vergleichung der von Soxhlet wie von uns gefundenen Zahlen es erweisen, jedoch wohl ohne erheblichen Einfluss auf das Resultat gewesen.

Wie schon erwähnt ist erst in neuerer Zeit die gewichtsanalytische Bestimmung von Zuckerarten, besonders auf Scheibler's Empfehlung, in Gebrauch gekommen, früher dagegen ist stets titirt worden, indem man in das abgemessene Volum verdünnter oder nicht verdünnter Fehling'scher Lösung so lange Zuckerlösung einfließen liess, bis die über dem Kupferoxydul stehende Flüssigkeit möglichst farblos geworden war, oder wohl auch bis sich in derselben mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff oder Blutlaugensalz kein Kupfer mehr nachweisen liess.

Das Urtheil darüber, ob die Flüssigkeit farblos geworden ist oder nicht, ist selbst bei reinen Flüssigkeiten nicht leicht, völlige Gewissheit über die Beendigung der Reaction ist sehr schwer zu erlangen und bei gefärbten oder unreinen Flüssigkeiten wohl gar nicht. Unbequem ist die Reaction auf Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bringt Verluste herbei, wenn man nicht die Titration vielfach wiederholen will<sup>1)</sup>; ferner aber auch leicht Täuschung, da, falls man nicht sehr rasch operirt, sich während des Filtrirens der Probe leicht Kupfer wieder löst und zu der Meinung Anlass giebt, es sei noch Kupfer in Lösung. Die umgekehrte Reaction, nämlich mit Fehling'scher Lösung auf das Vorhandensein von zuviel zugesetztem Zucker, kann man nicht anwenden, da, wie wir uns davon überzeugt haben, selbst mehrere Cubikcentimeter Ueberschuss an einprocentiger Milchzuckerlösung von

<sup>1)</sup> Die von Baswitz (diese Berichte XI, 1445) vorgeschlagene hübsche Tüpfelprobe möchte meist zu unempfindlich sein.

der grossen Menge des gegenwärtigen Alkali's so zersetzt werden, dass nach einige Minuten langem Kochen der überschüssige Zucker nicht mehr auf neue Fehling'sche Lösung wirkt.

Wir haben eine Reihe von Titrirversuchen angestellt auf die Weise, dass 50 ccm Fehling'scher Lösung (25 ccm Kupferlösung und 25 ccm Tartratlösung) mit soviel Wasser verdünnt, dass dieses — die einprocentige Milchzuckerlösung mit eingerechnet — resp. das 3 bis 6 fache der Fehling'schen Lösung betrug, zum Kochen erhitzt wurden, und die Zuckerlösung bald langsam, bald rasch, oder auch auf einmal in der ganzen erforderlichen Menge hinzugegeben wurde, bis die überstehende Flüssigkeit farblos oder vielmehr hellgelblich war, und Kupferreaction mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure im Filtrat nicht mehr eintrat, oder allenfalls in ca. 5 cm dicker Schicht noch eine wahrnehmbare Verfärbung sich mit diesem Reagens zeigte. Wurde die Zuckerlösung langsam eingetragen, brauchte man weniger derselben, operirte man rasch oder brachte die ganze erforderliche Menge gleich hinzu, so brauchte man mehr derselben, um völlige Reduction zu erhalten.

Ohne über die definitive Zahl uns jetzt näher zu äussern, begnügen wir uns, anzuführen, dass für den unten näher präcisirten Zweck sich aus unseren Versuchen mit hinreichender Genauigkeit ergibt, dass 1 Mol. Milchzucker, wenn er nicht successive, sondern auf einmal der 3—4fach verdünnten nicht überschüssigen Fehling'schen Lösung hinzugesetzt wird, zwischen 7.4 und 7.5 Atome Kupfer reducirt<sup>1)</sup>.

Mit Entschiedenheit ist neuerdings Soxhlet<sup>2)</sup> gegen die Anwendung der gewichtsanalytischen Methode bei Bestimmung der Dextrose aufgetreten, und hat er der Anwendung des Titirens beim Bestimmen dieses Zuckers unter Anwendung der von ihm angegebenen Modificationen das Wort geredet, indem er erklärt, „dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist.“<sup>4</sup>

Beim Milchzucker hat Soxhlet nicht so grosse Differenzen bei Gegenwart oder bei Abwesenheit eines Ueberschusses von Fehling'scher Lösung gefunden, sie sind jedoch, wie auch die übrigen Unregelmässigkeiten, vorhanden, und es würde also auch beim Milchzucker die Gewichtsmethode unbrauchbar sein müssen.

In Betreff der Dextrose hat Märcker<sup>3)</sup> sich bereits gegen Soxhlet ausgesprochen, und hinsichtlich des Milchzuckers kommen wir zu dem Schlusse, dass die Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung desselben, wenn die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, eine völlig brauchbare und sogar recht genaue Methode ist, und dass wir sie dem alleinigen Titiren vorziehen.

<sup>1)</sup> Nach unseren Versuchen mit sehr geringem Ueberschuss sollte man eine etwas geringere Zahl erwarten.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg. 1878, S. 237.

<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt, 3. Folge, 9. Jahrg. 1. c.



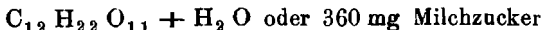
Wie sich aus dem Obenstehenden ergibt, ist das Einhalten einer bestimmten Verdünnung sowohl als auch eines bestimmten sich stets gleichbleibenden Ueberschusses an Fehling'scher Lösung nöthig.

Um einen stets gleichbleibenden Ueberschuss an Fehling'scher Lösung zu erhalten (am besten 160 ccm auf je 1 g krystallisirten Milchzucker) muss man annähernd die vorhandene Menge des Milchzuckers kennen. Dies erfordert vorhergehendes Titriren auf gewöhnliche Art, und hierdurch erfährt man auch, wie viel Wasser durch die Zuckerlösung der Fehling'schen Flüssigkeit hinzugebracht wird, und wie viel man ausserdem zusetzen muss, damit letztere am Ende des Versuches ihr 3—4faches Volum Wasser enthalte.

Wie oben angegeben, giebt das Titriren verschiedene Resultate je nach der Schnelligkeit, mit welcher man die Zuckerlösung einfließen lässt; um möglichst genaue Resultate zu erhalten, muss man 2 oder 3 Titrirungen ausführen, indem man bei der zweiten die in der ersten nöthig gewesenen Cubikcentimeter Zuckerlösung gleich zu Anfang der Operation hinzugesetzt und natürlich ebenfalls den in der ersten Titrirung nur ungefähren Wasserzusatz, wie angegeben, regulirt. Die dritte Titration mit der bei der zweiten gefundenen Anzahl Cubikcentimeter Zuckerlösung beginnend, wird das Resultat liefern.

1 Mol. Milchzucker hat danu zwischen 7.4 und 7.5 Atome Kupfer reducirt, und man benutzt am besten die Zahl, welche sich aus den oben angeführten, gewichtsanalytischen Bestimmungen ergibt, nämlich (als Durchschnitt der Versuche mit 160 ccm mit 2—5 Vol. Wasser verdünnter Fehling'scher Lösung auf 1 g Milchzucker) 7.47 Atome Kupfer. Wenn 1 Mol. Milchzucker 7.47 Atome Kupfer reducirt, entspricht dies einer Anzeige von 6.700 mg Milchzucker auf 1 ccm Fehling'schen Lösung, und man erfährt durch Multiplication der angewandten Menge mit dieser Zahl ziemlich (und für die meisten gewöhnlichen Zwecke wohl genügend) genau die gegenwärtige Menge Milchzucker.

Hierauf berechnet man die zur Gewichtsanalyse nöthigen Mengen der Lösungen, und es ergibt das durch 4 Minuten langes Kochen, Filtriren, Reduciren etc. erhaltene Kupfer dann die genauere Zahl für den Milchzucker. Hierzu muss man das erhaltene Kupfer mit 0.763 multipliciren, wie sich ergibt, wenn man bedenkt, dass 1 Mol. Milchzucker unter obigen Umständen 7.47 Atomen Kupfer entspricht, denn es kommen dann auf



$$7.47 \times 63.172 \text{ oder } 471.896 \text{ mg Kupfer,}$$

und hieraus berechnet sich der obige Multiplicationsfactor nach

$$471.895 : 360 = 1 : 0.763.$$

Göttingen, agricult.-chem. Laboratorium.