

	Beobachtet	Berechnet
f : a = (0 $\bar{2}$ 1) : (100)	= 86° 52'	86° 56'
f : b = (0 $\bar{2}$ 1) : (0 $\bar{1}$ 0)	= 44° 45'	44° 39'
d : b = (0 $\bar{1}$ 1) : (0 $\bar{1}$ 0)	= 70° 56'	70° 47'
d : a = (0 $\bar{1}$ 1) : (100)	= 83° 27'	83° 28'
q : m = (011) : (110)	= 59° 46'	59° 42'
q : n = (011) : ($\bar{1}$ 10)	= 73° 7'	73° 10'
f : m = (0 $\bar{2}$ 1) : ($\bar{1}$ 10)	= 69° 35'	69° 28'
f : n = (0 $\bar{2}$ 1) : (1 $\bar{1}$ 0)	= 62° 29'	62° 14'
d : m = (0 $\bar{1}$ 1) : ($\bar{1}$ 10)	= 84° 50'	84° 43'
d : n = (0 $\bar{1}$ 1) : (1 $\bar{1}$ 0)	= 73° 20'	73° 20'
o : a = ($\bar{1}$ 11) : ($\bar{1}$ 00)	= 51° 52'	51° 37'
o : b = ($\bar{1}$ 11) : (0 $\bar{1}$ 0)	= 72° 24'	72° 19'
o : m = ($\bar{1}$ 11) : ($\bar{1}$ 10)	= 49° 15'	49° 36'
o : n = ($\bar{1}$ 11) : (110)	= 69° 53'	69° 45'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

487. H. Ost: Die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung. II.¹⁾

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Lösung von Kupferkaliumcarbonat, welche ich in einer ersten Mittheilung²⁾ beschrieben habe, enthaltend 23.5 g SO₄Cu + 5H₂O, 250 g CO₃K₂ und 100 g CO₃KH im Liter, ist zur gewichts- und maassanalytischen Bestimmung sämtlicher reducirenden Zuckerarten durchaus geeignet und hat vor der Fehling'schen Lösung so erhebliche Vorzüge, dass ich glaube, jeder, welcher die erstere einmal benutzt hat, werde die Fehling'sche Lösung zur Gewichtsanalyse

¹⁾ Die ausführliche Abhandlung erscheint in Fresenius' »Zeitschrift für analytische Chemie«.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1035.

kaum mehr anwenden. Die Vorzüge der Kupferkaliumcarbonatlösung sind folgende:

1. sie ist unbegrenzt lange haltbar;
2. sie greift Rohrzucker viel weniger an als Fehling'sche Lösung;

3. sie erfordert zwar längeres Kochen, im Allgemeinen 10 Minuten, doch ist nach dieser Zeit die Fällung des Kupferoxyduls fast ganz beendet, während überschüssige Fehling'sche Lösung z. B. 50 ccm mit 100 mg Invertzucker nach 3 Minuten langem Kochen 192,5, nach 5 Minuten 198 mg Kupfer gaben. Vgl. auch Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1890, S. 182. Die Bestimmungen mit Fehling'scher Lösung fallen daher in den Händen verschiedener Chemiker nur dann übereinstimmend aus, wenn in Bezug auf Anwärmezeit, Zeitdauer und Heftigkeit des Siedens u. s. w. genau nach derselben Schablone gearbeitet wird. Die Bestimmungen mit Kupferkaliumcarbonat sind viel weniger unsicher und werden verschiedenen Chemikern besser übereinstimmen.

4. Aus der Kupferkaliumcarbonatlösung fallen die Monosaccharide $1\frac{1}{2}$ —2 mal soviel Kupfer als aus Fehling'scher Lösung, was ebenfalls die Genauigkeit wesentlich erhöht.

5. Der Reductionswerth der Kupferkaliumcarbonatlösung gegenüber den einzelnen Zuckerarten zeigt erhebliche Unterschiede; z. B. fallen 50 mg Invertzucker 170.5 mg Kupfer, 50 mg Galactose nur 144.6 mg Kupfer, so dass mit ihr zuweilen die Bestimmung mehrerer Zuckerarten neben einander möglich ist.

Maassanalytisch giebt sie ohne Indicator eine sehr scharfe Endreaction durch Uebergang der blauen Färbung in vollkommene Farblosigkeit; doch ist für maassanalytische Bestimmungen, namentlich für alle Annäherungsbestimmungen, die Fehling'sche Lösung wegen der Zeitersparniss vorzuziehen.

Die Analyse der Zuckerarten mit der Fehling'schen Lösung wird noch dadurch umständlich, dass die bis jetzt aufgestellten Reductionstabellen für verschiedene Lösungen und verschiedene Arbeitsweisen gelten. Die Dextrosetabelle von Allihn und ebenso die neue Lävulose-tabelle¹⁾ von Hönig gelten für eine Lösung mit 125 g Kaliumhydroxyd im Liter, welche verdünnt wird; die neue Invertzuckertabelle²⁾ gilt für die unverdünnte Fehling-Soxhlet'sche Lösung mit 50 g Natriumhydroxyd im Liter für 3 Minuten Kochdauer; und wieder andere Vorschriften geben Steiger³⁾ für Galactose und

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1888, S. 1035.

²⁾ Fischer, Jahresbericht d. techn. Chemie 1888, S. 908.

³⁾ Fischer, Jahresbericht d. techn. Chemie 1889, 985.

Wein¹⁾ für Maltose. Die unten mitgetheilten Tabellen für Kupferkaliumcarbonatlösung gelten für ein und dieselbe Lösung und Arbeitsweise: Gewichtsanalytisch werden 50 ccm der Kupferlösung, enthaltend 298,7 mg Kupfer, mit 25 ccm Zuckerlösung plus Wasser zum Sieden erhitzt, 10 Minuten mässig gekocht, abgekühlt, durch ein Asbestfilter filtrirt und im Wasserstoffstrom reducirt. Maassanalytisch werden ebenso 50 ccm Kupferlösung mit der Zuckerlösung auf annähernd 75 ccm gebracht und die Zuckermenge so bemessen, dass nach 10 Minuten Kochdauer gerade Entfärbung eintritt. Näheres s. Zeitschr. für analyt. Chemie.

Reductionswerth der Dextrose. Chemisch reine Dextrose wurde theils aus Rohrzucker nach Tollens, theils durch Umkrystallisiren des käuflichen Dextroseanhydrids hergestellt. Die verschiedenen Präparate, der wasserfreie Zucker sowohl wie das bei 95—100° vorsichtig entwässerte Hydrat, gaben hinlänglich übereinstimmende Zahlen. Es wurden folgende mittlere Werthe für 10 Minuten Kochdauer gefunden:

Dextrose angewendet	Kupfer gefunden	Factor: $\frac{\text{Dextrose}}{\text{Kupfer}}$
15 mg	48.0 mg	3.20
25 »	82.2 »	3.29
50 »	165.5 »	3.31
60 »	196.5 »	3.28
75 »	241.5 »	3.22
90 »	275.5 »	3.06
102.5 » (gerade ausgefällt)	297.3 » (ber. 298.7)	2.90

Die letzte Spalte giebt den Factor: $\frac{\text{Dextrose}}{\text{Kupfer}}$, d. h. die durch 1 mg Dextrose gefällten Milligramme Kupfer, dessen Menge wechselt mit der Grösse des gelöst bleibenden Kupferüberschusses.

Da die für 50 mg Dextrose nach 6, 10 bezw. 20 Minuten Kochdauer gefundenen Kupfermengen im Mittel 164.6, 165.5 bezw. 166.9 mg betragen, so machen 1—2 Minuten kürzeres oder längeres Kochen Nichts aus, innerhalb einer durch mehrere Bestimmungen zu erzielenden Fehlergrenze von 0.5 pCt. Invertzucker reducirt nach den früher ermittelten Werthen in 10 Minuten 170.5 mg Kupfer. Maassanalytisch

¹⁾ Fischer, Jahresbericht d. techn. Chemie 1886, 614.

werden 50 ccm Kupferlösung durch 100 mg Invertzucker, dagegen durch 102.5 mg Dextrose entfärbt.

Lävulose. Chemisch reine krystallisirte Lävulose wurde nach Hönig, Schubert und Jesser und nach Wohl dargestellt, am einfachsten nach folgendem Verfahren: 100 g Inulin (1 pCt. Asche), in 250 g Wasser gelöst, werden mit 0.5 g Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt, mit $\frac{1}{2}$ g NaHCO_3 neutralisirt, vorsichtig zum dicken Syrup abgedampft, dieser mit absolutem Alkohol ausgezogen und die von ausgeschiedenen Syrupen nach 24 Stunden abgegossenen Lösungen mit einigen Lävulosekrystallen versetzt. Die Rohkrystalle werden einige Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

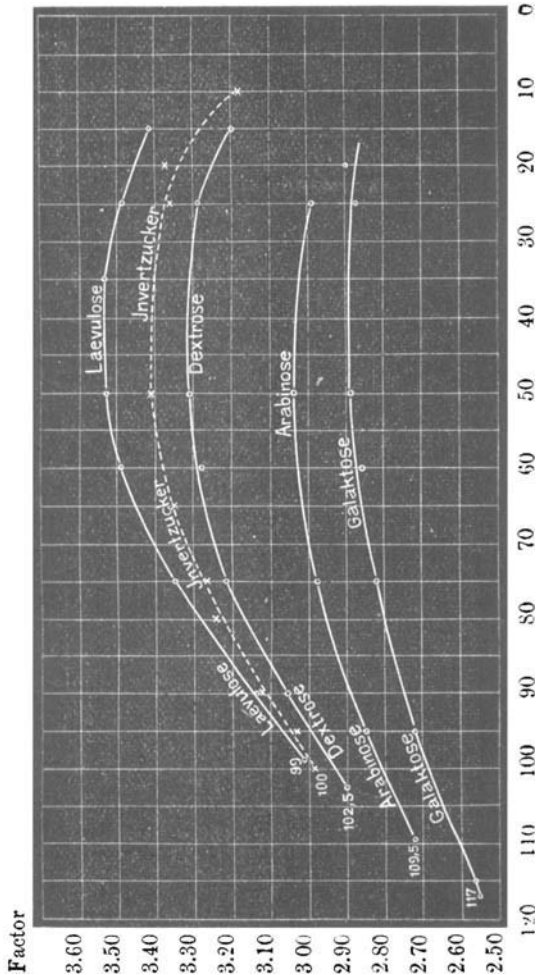
Die Reductionswerthe der Lävulose fallen nicht ganz so scharf aus wie bei den übrigen Monosacchariden; 50 mg Lävulose gaben nach 6, 10 bezw. 15 Minuten Kochzeit: 173.8, 176.5 bezw. 179.3 mg Kupfer. Es wurden ähnliche Versuchsreihen ausgeführt, wie bei Dextrose. Die Werthe liegen höher als die der Dextrose, während mit Fehling'scher Lösung Dextrose die höheren Werthe giebt. Maassanalytisch verbraucht man für 50 ccm Kupferkaliumcarbonatlösung 99 mg Lävulose.

Galactose wurde aus Milchzucker durch 6stündiges Kochen mit der vierfachen Menge zweiprocentiger Schwefelsäure dargestellt; die Spaltung ist eine viel glattere als mit fünfprocentiger Säure (Soxhlet) und ganz vollständig. Noch glatter verläuft die Hydrolyse des Milchzuckers in verdünnterer Lösung, z. B. durch 4stündiges Erhitzen mit der 10fachen Menge zweiprocentiger Schwefelsäure im siedenden Wasserbade. Die Galactose ist durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen. Die Reductionswerthe, wie oben ermittelt, fallen scharf aus, 50 mg Galactose reduciren bei 6, 10 bezw. 20 Minuten langem Kochen 143.5, 144.6 bezw. 145.2 mg Kupfer. Die Werthe sind erheblich niedere als die der Dextrose und Lävulose, so dass mit Hilfe der Kupferkaliumcarbonatlösung eine Beimengung von 10 pCt. Dextrose in der Galactose und umgekehrt noch nachgewiesen werden kann. Maassanalytisch entfärben 117 mg Galactose 50 ccm Kupferlösung.

Arabinose, $\text{C}_5\text{N}_{10}\text{O}_5$. Der Reductionswerth dieser Pentose liegt ungefähr in der Mitte zwischen dem der Dextrose und der Galactose; 50 mg reduciren 152 mg Kupfer; 50 ccm Kupferlösung werden durch 109.5 mg Arabinose entfärbt.

Die Reductionsfactoren: $\frac{\text{Kupfer}}{\text{Zucker}}$ (siehe letzte Spalte der Tabelle S. 3005) sind bei ein und derselben Zuckerart abhängig von dem vorhandenen Kupferüberschuss. Man erhält ein anschauliches Bild von der Veränderlichkeit dieser Factoren, wenn man dieselben mit den angewendeten Zuckermengen in ein Coordinatensystem einträgt und die Curven, siehe Figur auf Seite 3007, zieht.

Innerhalb der Grenzen 25—55 mg Zucker verlaufen die Curven annähernd als horizontale Gerade, d. h. durch 1 mg Zucker wird nahezu dieselbe Menge Kupfer ausgefällt, unabhängig vom Kupferüberschuss. Die Endpunkte der Curve findet man auch durch Maassanalyse.



Die Curve des Invertzuckers liegt nahezu in der Mitte zwischen denen der Lävulose und Dextrose; dass dies nicht ganz genau der Fall ist, rührt daher, dass die Lävulose viel rascher reducirt als Dextrose und bei ersterer die Kochdauer von grösserem Einfluss ist; hätte man für Lävulose die nach 5 Minuten Kochzeit gefundenen Werthe eingesetzt, so würde ihre Curve zur Invertzuckercurve besser

stimmen. Es schien aber zweckmässiger, für alle Zuckerarten an der Kochdauer von 10 Minuten festzuhalten. Wenn man gleiche Mengen Lävulose und Dextrose mischt, so erhält man gewichts- und maass-analytisch genau dieselben Reductionswerthe, wie mit der nach Soxhlet dargestellten Invertzuckerlösung, so dass der von Hönig und Schubert polarimetrisch gelieferte Beweis, dass Invertzucker aus gleichen Molekülen Dextrose und Lävulose besteht, hierdurch bestätigt wird.

Mit Hülfe der Reductionscurven sind folgende Tabellen zusammengestellt; mit ihnen kann man aus dem erhaltenen Kupfer leicht die entsprechenden Mengen Zucker berechnen:

Kupfer mg	Invert- zucker mg	Dextrose mg	Lävulose mg	Galactose mg	Arabinose mg	Kupfer mg
50	15.2	15.6	14.7	17.4	17.0	50
55	16.6	17.0	16.1	19.1	18.6	55
60	18.0	18.5	17.5	20.8	20.3	60
65	19.4	19.9	18.9	22.5	21.9	65
70	20.8	21.4	20.3	24.2	23.5	70
75	22.3	22.9	21.7	25.9	25.1	75
80	23.7	24.4	23.0	27.6	26.7	80
85	25.2	25.8	24.3	29.3	28.3	85
90	26.6	27.3	25.7	31.1	29.9	90
95	28.1	28.8	27.1	32.8	31.5	95
100	29.5	30.3	28.5	34.5	33.1	100
105	31.0	31.8	29.8	36.2	34.7	105
110	32.4	33.3	31.2	38.0	36.3	110
115	33.9	34.8	32.6	39.7	37.9	115
120	35.3	36.3	34.0	41.4	39.5	120
125	36.8	37.8	35.4	43.1	41.1	125
130	38.2	39.3	36.8	44.8	42.8	130
135	39.7	40.8	38.2	46.5	44.4	135
140	41.1	42.3	39.6	48.3	46.0	140
145	42.6	43.8	41.0	50.0	47.6	145
150	44.0	45.3	42.5	51.8	49.3	150
155	45.5	46.8	43.9	53.6	50.9	155
160	47.0	48.3	45.3	55.4	52.6	160
165	48.5	49.8	46.7	57.2	54.3	165
170	50.0	51.4	48.1	59.0	55.9	170
175	51.5	52.9	49.5	60.8	57.5	175

Kupfer mg	Invert- zucker mg	Dextrose mg	Lävulose mg	Galactose mg	Arabinose mg	Kupfer mg
180	53.0	54.5	51.0	62.7	59.2	180
185	54.5	56.0	52.5	64.5	60.9	185
190	56.0	57.6	54.0	66.4	62.7	190
195	57.5	59.2	55.5	68.3	64.4	195
200	59.1	60.8	57.0	70.3	66.2	200
205	60.7	62.4	58.6	72.3	68.0	205
210	62.4	64.1	60.2	74.3	69.8	210
215	64.1	65.8	61.8	76.3	71.6	215
220	65.8	67.5	63.5	78.3	73.5	220
225	67.5	69.2	65.2	80.3	75.4	225
230	69.3	70.9	66.9	82.4	77.3	230
235	71.1	72.7	68.7	84.5	79.3	235
240	72.9	74.5	70.6	86.6	81.3	240
245	74.8	76.4	72.5	88.9	83.4	245
250	76.7	78.4	74.4	91.2	85.5	250
255	78.6	80.5	76.5	93.5	87.6	255
260	80.5	82.8	78.8	95.9	89.8	260
265	82.5	85.1	81.1	98.3	92.2	265
270	84.7	87.5	83.5	100.7	94.6	270
275	87.1	89.9	85.9	103.3	97.1	275
280	89.7	92.4	88.6	106.1	99.6	280
285	92.3	94.9	91.3	109.0	102.3	285
290	95.1	97.6	94.2	112.0	105.1	290
295	98.0	100.4	97.2	115.1	107.9	295
298.7	100.0	102.5	99.0	117.0	109.5	298.7

Milchzucker. Viel weniger scharfe Zahlen als die Monosaccharide giebt der Milchzucker mit Kupferkaliumcarbonatlösung; 125 mg z. B. gaben nach 10, 15, 20 bzw. 30 Minuten langem Kochen 196.5, 203.7, 212.7 bzw. 219 mg Kupfer. Brauchbar für die Analyse sind die Ergebnisse, welche man mit 125—198 mg Milchzucker bei 10 Minuten Kochdauer erhält.

Es wurde gefunden:

Milchzucker (hydrat) angewendet	Kupfer gefunden	Factor:	Kupfer
			Milchzucker (hydrat)
125 mg	196.5		1.57
150 »	231.2		1.54
175 »	266.3		1.52
198 »	298.7		1.51

Maassanalytisch reduciren 198 mg Milchzucker die Kupferlösung (bei 20 Minuten Kochdauer bereits 190 mg); hier ist die Lösung gelblich, so dass ein Indicator zu Hülfe genommen werden muss. Die Reductionsfähigkeit des Milchzuckers ist also viel geringer als die der Monosaccharide. Hier bietet die Kupferkaliumcarbonatlösung vielleicht keinen Vortheil gegenüber der Fehling'schen Lösung, mit welcher Soxhlet bei 6 Minuten Kochdauer die Reductionsfactoren 1.38—1.31 gefunden hat.

Wie mit der Kupferkaliumcarbonatlösung mehrere Zuckerarten neben einander bestimmt werden können, mag die Hydrolyse des Milchzuckers und der Raffinose zeigen. Chemisch reiner Milchzucker (hydrat) gab den höchsten Reductionswerth, wenn je 1 g mit der 80—90fachen Menge 0.6 procentiger Salzsäure 5—8 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt wurde. 50 mg des neutralisirten Monosaccharidgemisches reducirten 152—153 mg Kupfer. Für 25 mg Dextrose + 25 mg Galactose berechnet bzw. findet man 155 bzw. 154.1 mg. Durch die Säure werden die Monosaccharide bereits theilweise zersetzt; 50 mg Dextrose, unter gleichen Bedingungen mit 0.6 procentiger Salzsäure erhitzt, reducirten 163.2 mg Kupfer (statt 165.5); 50 mg Galactose ebenso 139 (statt 144.6); 50 mg ($\frac{1}{2}$ Dextrose + $\frac{1}{2}$ Galactose) 149.7 mg. Die Versuche widersprechen der Annahme nicht, dass Milchzucker aus gleichen Molekülen Dextrose und Galactose zusammengesetzt ist.

Raffinose, $C_{15}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, aus Hildesheimer Raffineriemelasse und aus Baumwollsaamenpresskuchen dargestellt, wirkt auf Kupferkaliumcarbonatlösung nicht ein; hydrolysiert giebt sie den höchsten Reductionswerth, wenn je 1.1 g des Hydrats (= 1.0 g Monosaccharide) mit der 80—90fachen Menge 0.3 procentiger Salzsäure 5 Stunden auf 100° erhitzt werden; 50 mg reducirten etwa 150 mg Kupfer. 50 mg eines Gemisches von $\frac{1}{3}$ Dextrose, $\frac{1}{3}$ Galactose, $\frac{1}{3}$ Lävulose, rein, reducirten 162.2 mg; mit derselben Salzsäure erhitzt dagegen nur 152.5 mg Kupfer. Die erhebliche Reductionsverminderung fällt wesentlich auf die Lävulose, deren Reductionswerth von

176.5 durch Erhitzen mit Salzsäure unter obigen Bedingungen auf 155—150 herabging. Auf die leichte Zersetzlichkeit der Lävulose durch Säuren hat Wohl zuerst, für concentrirte Lösungen, aufmerksam gemacht ¹⁾).

Die Bedingungen aufzufinden, unter denen Dextrose durch Säuren in sehr verdünnter Lösung nicht merklich angegriffen wird, insonderheit zum Zweck der Stärkemehlbestimmungen, behalte ich mir vor.

Hannover, Technisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

488. Amé Pictet: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf die Säurederivate der Amine.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2587) theilen C. Paal und G. Otten Versuche mit, welche den Zweck hatten, durch Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumform- und Natriumacetanilid zu zweifach durch Säurereste substituirt Anilinen zu gelangen. Die Reaction nahm aber einen unerwarteten Verlauf, und es entstand aus Butyrylchlorid und Natracetanilid nicht das gesuchte Butyrylacetanilid, sondern Butyranilid, aus Benzoylchlorid und Natracetanilid nicht Acetbenzanilid, sondern Benzanilid. Um dieses Resultat zu erklären, nehmen die Verfasser an, dass intermediär in der That das Disubstitutionsproduct entsteht, dass dasselbe aber bei der zur Isolirung nothwendigen Behandlung mit Wasser einen Säurerest abspaltet und zwar so, dass jedesmal der Atomcomplex mit kleinerer Kohlenstoffzahl austritt.

Diese Mittheilung veranlasst mich, über einige analoge Versuche zu berichten, die ich auch in der Absicht unternommen hatte, zweifach acidylirte Aniline darzustellen, und bei welchen ich ebenfalls einen eigenthümlichen Verlauf der Reaction beobachtet habe. Die ersten dieser Versuche habe ich bereits vor 3 Jahren in Gemeinschaft mit P. Crépieux ausgeführt und die Resultate damals auch theilweise publicirt ²⁾. Erst nach langer Unterbrechung habe ich jetzt diese Untersuchung wieder aufgenommen, und obgleich ich sie keineswegs als abgeschlossen betrachte, möchte ich ihre Hauptresultate im Folgenden kurz mittheilen.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2084.

²⁾ Archives des Sciences phys. et nat. XIX (1888), 563.