

In der vorstehenden Tabelle ist der Absorptions-Coëfficient (β) und die Löslichkeit (β') von 0—100° angegeben. Die von 0—20° mitgetheilten Zahlen sind aus den auf titrimetrischem, die von 20—80° aus den auf absorptiometrischem Wege gewonnenen Daten mit obigen Formeln berechnet. Ueber 80° wurden die Absorptions-Coëfficienten durch graphische Extrapolation bestimmt und daraus die Löslichkeit berechnet.

In der folgenden Abhandlung wird über Löslichkeitsverhältnisse der Gase Stickoxyd und Kohlenoxyd berichtet werden.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. C. v. Than in Budapest.

586. M. Schmoeger: Ueber Zuckerbestimmung mittelst Ost'scher Kupferlösung¹⁾.

(Eingegangen am 16. November.)

Statt der unter dem Namen Fehling'scher Lösung allgemein bekannten alkalischen weinsauren Kupferlösung hat bereits vor längerer Zeit Soldaini²⁾ eine Kupferlösung zur Zuckerbestimmung empfohlen, die ausser Kupferoxyd nur Kaliumcarbonat enthält. Dieselbe hat sich jedoch anscheinend wenig bewährt. In neuerer Zeit hat Ost die Bereitungsweise der Soldaini'schen Lösung wesentlich modificirt und in ausführlichen Untersuchungen ihren Wirkungswerth gegen die einzelnen Zuckerarten festgestellt³⁾.

Von Professor Tollens aufmerksam gemacht auf die Publicationen Ost's habe ich eine eingehendere Untersuchung über den Gebrauchswerth der Ost'schen Lösungen — Ost empfiehlt zwei Lösungen, eine kupferreichere und eine kupferärmere — angestellt.

Ich beschreibe zunächst die Versuche mit der kupferreicheren Lösung, die im Liter 23.5 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 250 g K_2CO_3 und 100 g KHCO_3 enthält.

¹⁾ Eine ausführlichere Mittheilung ist veröffentlicht in der Zeitschrift des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1891, 785.

²⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1877, 248.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1035 und 3003; XXIV, 1634. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, 637. Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1890, 361.

I. Versuche mit Traubenzucker.

Der verwandte Traubenzucker war nach Soxhlet aus Rohrzucker dargestellt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt worden¹⁾. Der schliesslich bei 95° getrocknete Zucker war wasserfrei, sein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde in etwa 10 procentiger Lösung gleich 52.68° gefunden (nach Tollens 52.7°).

Ich habe sowohl hier als bei den später beschriebenen Versuchen mit Milchzucker und Invertzucker drei auseinander liegende Punkte der von Ost aufgestellten Tabelle über das Verhältniss von angewendetem Zucker und reducirtem Kupfer auf ihre Richtigkeit geprüft. Bei Ausführung der Bestimmungen wurde ganz nach Ost's Vorschrift verfahren.

Angewendeter Traubenzucker mg	Gefundenes Kupfer mg	Nach Ost musste Kupfer gefunden werden ²⁾ mg	
95.0	285.5	285.7	285.3
	286.4		
	285.5		
	285.0		
	284.7		
	285.4		
	287.3		
65.0	286.0	213.8	212.4
	213.5		
	214.0		
	214.3		
	213.3		
	213.3		
30.0	214.3	101.4	99.0
	101.2		
	101.4		
	101.0		
	101.2		
	102.0		

Die erhaltenen Zahlen stimmen also zunächst unter einander ganz befriedigend überein. Namentlich bei den beiden geringeren Zucker-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1880, 245. Näheres ist in meiner oben citirten ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt.

²⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, 654.

mengen sind meine Zahlen ein wenig höher (2 mg) als die Ost'schen. Indess ist die Abweichung gering und lege ich ihr kaum eine Bedeutung bei.

II. Versuche mit Milchzucker.

Der verwendete Milchzucker war in ganz weissen, durchscheinenden Krystallen aus Giessmannsdorf i. Schl. bezogen worden und habe ich ihn noch einmal aus Wasser umkrystallisirt. Sein spezifisches Drehungsvermögen wurde gefunden zu 52.39° (nach meinen früheren Untersuchungen 52.53°).

Angewandeter Milchzucker mg	Gefundenes Kupfer mg	Nach Ost musste Kupfer gefunden werden ¹⁾ mg	
190.0	(291.0)	289.2	287.0
	(288.6)		
	(288.5)		
	(288.5)		
160.0	(245.8)	248.7	245.1
	(250.5)		
	(250.7)		
	(248.3)		
125.5	(248.0)	197.1	197.0
	(198.5)		
	(198.2)		
	(194.8)		
	(197.3)		
	(196.7)		

Die Zahlen stimmen sowohl unter einander als mit den Ost'schen nicht ganz befriedigend. Ost hält aber selbst seine Kupferlösung für nicht besonders geeignet zur Milchzuckerbestimmung, und dass sie zur Zuckerbestimmung in der Milch — dem einzigen in der Praxis wohl vorkommenden Falle — nicht die Fehling'sche Lösung ersetzen kann, werde ich weiter unten noch hervorheben.

III. Versuche mit Invertzucker.

Der Invertzucker wurde nach der auch von Ost angewendeten Methode von Soxhlet²⁾ durch Kochen einer Rohrzuckerlösung mit verdünnter Salzsäure, hergestellt. Der verwandte Rohrzucker wurde erhalten durch einmaliges Umkrystallisiren einer sehr reinen, zu Polarisationszwecken besonders bezogenen Raffinade aus Alkohol. Für $[\alpha]_D$ wurde in 10 procentiger Lösung gefunden: 66.40° (nach Tollens 66.6°).

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, 656.

²⁾ Journal f. prakt. Chemie 1880, 228.

Angewendeter Invertzucker mg	Gefundenes Kupfer mg	Nach Ost musste Kupfer gefunden werden ¹⁾ mg	
95.0	$\left. \begin{array}{l} 291.0 \\ 291.0 \\ 288.7 \\ 289.7 \end{array} \right\}$	290.1	289.7
65.0	$\left. \begin{array}{l} 218.8 \\ 220.0 \\ 220.0 \end{array} \right\}$	219.6	217.3
30.0	$\left. \begin{array}{l} 104.0 \\ 104.2 \\ 104.0 \\ 102.2 \end{array} \right\}$	103.6	101.7

Also auch hier sind meine Zahlen zumeist ein wenig höher als die Ost'schen, können aber als eine Bestätigung derselben gelten.

Ost sagt von seinen beim Invertzucker gefundenen Zahlen, dass dieselben noch volle Gültigkeit haben bei Gegenwart von 100 und mehr Rohrzucker auf 100 Invertzucker. Die folgenden Versuche bestätigen dies.

Angewendeter Invertzucker mg	Beigemischter Rohrzucker mg	Gefundenes Kupfer mg	Bei Abwesenheit von Rohrzucker hätte ich nach obigen Analysen Kupfer finden müssen mg
95.0	100	$\left. \begin{array}{l} 290.5 \\ 290.2 \end{array} \right\}$	290.1
65.0	75	219.5	219.6
30.0	37.5	103.2	103.6
30.0	100	$\left. \begin{array}{l} 104.0 \\ 103.0 \end{array} \right\}$	

50 cem Ost'scher Lösung mit 25 cem Rohrzuckerlösung = 0.1 g Rohrzucker 5 bis 10 Minuten lang gekocht, gaben keine Spur einer Abscheidung von rothem Kupferoxydul — während dies Fehling'sche Lösung bei 2 bis 4 Minuten langem Kochen that — wohl aber bildete sich an der Gefäßwand über dem Flüssigkeitsspiegel ein brauner Beschlag von Kupferoxyd. Dieser Beschlag entsteht aber auch beim Kochen der Kupferlösung mit Wasser, und komme ich weiter unten noch einmal hierauf zu sprechen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker neben viel Rohrzucker empfiehlt Ost seine kupferärmere Lösung, die dieselben

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, 654.

Mengen Kaliumcarbonat, aber nur etwa den siebenten Theil Kupfervitriol (3.6 g aufs Liter) enthält, wie die andere Lösung. Die Bestimmung von Invertzucker bei Anwesenheit von Rohrzucker bis zur 1000fachen Menge und mehr ist ein Fall, der bekanntlich in der Zuckerindustrie häufig gegeben ist und also wesentliche, praktische Bedeutung hat.

Meine Versuche bestätigen durchaus, dass die kupferärmere Ost'sche Lösung für diesen Zweck sehr zu empfehlen ist; während (nach Ost's Angabe) die Bestimmung mittels Fehling'scher Lösung hier eine sehr unsichere wird.

Angewandter Invertzucker	Beigemischter Rohrzucker	Gefundenes Kupfer	Nach den Ost'schen Fak- toren musste Kupfer gefunden werden ¹⁾
mg	g	mg	mg
30.0	10	81.3	87.0
		81.8	
		82.0	
20.0	10	56.7	58.0
		58.0	
5.0	10	19.3	16.5
		19.5	
30.0	5	79.5	82.5
		77.7	
20.0	5	56.0	55.5
		56.0	
5.0	5	16.3	16.4
		16.5	

Für die ziemlich bedeutenden Differenzen, die hier theilweise meine Zahlen mit den Ost'schen zeigen, habe ich keine Erklärung. Die von mir benutzten Invertzuckerlösungen waren in mehreren Portionen dargestellt worden und meine obigen Zahlen für das reducirte Kupfer zeigen unter einander eine Uebereinstimmung, die Nichts zu wünschen übrig lässt²⁾.

Dass Rohrzucker sehr wenig auf die kupferärmere Ost'sche Lösung einwirkt, geht aus folgendem, mit Ost's Angaben vollständig übereinstimmenden Versuch hervor. 100 ccm dieser Lösung werden mit 50 ccm Rohrzuckerlösung = 10 g Rohrzucker 5 Minuten lang gekocht. Weder nach beendigtem Kochen, noch nach dem Abkühlen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1038.

²⁾ Die Zahlen für reducirtes Kupfer in der vorliegenden Mittheilung sind — zur Verbrennung von ein wenig mit niedergerissener organischer Substanz — alle nach vorherigem Glühen im Luftstrom erhalten.

der Flüssigkeit ist irgend eine Abscheidung wahrzunehmen. Beim Abfiltriren färbt sich aber der Asbest schwach roth und es wurden 4 mg Kupfer gewogen.

100 ccm (kupferärmere) Ost'sche Lösung mit 50 ccm Wasser 5 Minuten gekocht gaben keine sichtbare Abscheidung und auch keine Gewichtszunahme des Filters.

IV. Einige Uebelstände bei der Ost'schen Lösung.

Wie ich gefunden habe, können kalkhaltige Zuckerlösungen mit der Ost'schen Kupferlösung nicht direct untersucht werden.

Versetzt man nämlich diese Lösung in der Kälte mit wenig Chlorcalciumlösung, so entsteht kein bleibender Niederschlag, beim Kochen scheidet sich aber kohlensaurer Kalk ab. Bei Anwesenheit von reducirendem Zucker mischt sich derselbe natürlich, ohne sichtbar zu werden, dem Kupferoxydul bei.

Die Zuckerlösung enthielt	Gewogenes	Die reine Zuckerlösung
95 mg Traubenzucker	Kupfer	hätte Kupfer geliefert
plus	mg	mg
30 mg CaCl_2	305.7	285.7.
desgleichen	309.0	
10 mg CaCl_2	288.8	
desgleichen	287.0	
desgleichen	289.8	

Durch Auflösen des Kupfers in Salpetersäure, Ausfällen mit Oxalsäure aus der ammoniakalisch gemachten Lösung, Auflösen des noch ein wenig Kupfer haltenden Niederschlags in Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak und Oxalsäure lässt sich in dem Kupfer aus den kalkhaltigen Zuckerlösungen das Calcium immer bestimmt nachweisen. Aus dem Kupfer der reinen oder auf die gleich näher zu beschreibende Weise von Kalk befreiten Zuckerlösungen erhält man höchstens einige (wohl aus Kieselsäure bestehende) Flocken.

In den bei (versuchten) Zuckerbestimmungen im Milchserum erhaltenen Kupferabscheidungen habe ich das (aus dem Milchserum mitgefällte) Calcium auf die angegebene Weise quantitativ bestimmt und 3—5 mg Calciumoxyd gefunden. Phosphorsäure oder Schwefelsäure waren im Kupferniederschlag nicht nachzuweisen¹⁾.

Bei Fehling'scher Lösung geht, wie ich mich überzeugt habe, kein Calcium aus der Zuckerlösung in den Kupferniederschlag.

¹⁾ In Betreff eingehenderer Mittheilung dieser Versuche muss ich auf meine oben erwähnte ausführlichere Publication verweisen.

Man kann nun aber aus der Zuckerlösung das Calcium mit neutralem, oxalsaurem Kalium ausfällen und ohne Nachtheil die so erhaltene Zuckerlösung mittelst der Ost'schen Lösung untersuchen. Ein mässiger Ueberschuss von Oxalsäure beeinflusst die nachherige Kupferabscheidung nicht, wie ich durch besondere Versuche festgestellt habe¹⁾.

Z. B.: 200 ccm $\frac{1}{2}$ procentige Traubenzuckerlösung wurden mit 10 ccm Chlorcalciumlösung = 0.2 g CaCl_2 versetzt.

19.95 ccm dieser Mischung = 95.0 mg Traubenzucker wurden mit 5 ccm Wasser und 50 ccm Ost'scher Lösung (also der Ost'schen Vorschrift gemäss) wie gewöhnlich gekocht.

Erhalten: 292.0 mg Kupfer (die reine Zuckerlösung hätte 285.7 mg Kupfer liefern müssen).

100 ccm der kalkhaltigen Zuckerlösung wurden mit 100 ccm 5 procentiger, oxalsaurer Calciumlösung versetzt, nach einigem Stehen der abgeschiedene, oxalsaure Kalk abfiltrirt und 21.95 ccm des Filtrats = 95.0 mg Traubenzucker nach Vorschrift mit Ost'scher Lösung gekocht.

Erhalten: a) 284.3 mg Kupfer.

b) 285.0 mg Kupfer.

Verlangt werden 285.7 mg Kupfer, also Uebereinstimmung.

Das Abfiltriren des oxalsauren Kalkes ging immer sehr gut von Statten. Das Auswaschen desselben umgeht man dadurch, dass man nur aliquote Theile des Filtrats verwendet. —

Ein fernerer Nachtheil der Ost'schen Kupferlösung ist, dass sie beim Kochen mit einem grösseren Volum Wasser oder auch Zuckerlösung, wie dies bei sehr verdünnten Zuckerlösungen, z. B. bei dem nach Soxhlet hergestellten Milchserum²⁾, nöthig oder doch wünschenswerth ist, Kupferoxyd abscheidet. Bei Gegenwart von reducirendem Zucker mischen sich eventuell Flitter von schwarzem Kupferoxyd dem rothen Kupferoxydul bei.

Kocht man 50 ccm der kupferreicheren Ost'schen Lösung mit 100 oder auch nur mit 50 ccm Wasser, so scheiden sich grössere oder kleinere Mengen schwarzen Kupferoxydes ab. Ja, wenn man bei dem von Ost vorgeschriebenen Verhältniss bleibend 50 ccm Kupferlösung mit 25 ccm Wasser 10 Minuten lang kocht, so bildet sich an der Glaswand in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels ein schwarzbrauner

1) Inbetreff eingehenderer Mittheilung dieser Versuche muss ich auf meine oben erwähnte ausführlichere Publication verweisen.

2) Journ. für prakt. Chem. 1880, 267. — Ost schreibt vor: 50 ccm Kupferlösung + 25 ccm Zuckerlösung. Für Zuckerbestimmung in der Milch kann also die Ost'sche Lösung schon aus diesem Grunde nicht gut angewendet werden.

Beschlag, der so dick ist, dass man ihn abblättern kann, resp. dass er von selbst abblättert. Selbst bei den oben angeführten Analysen mit geringeren Zuckermengen (in, wie von Ost vorgeschrieben, 25 ccm Lösung) wurde meist ein, allerdings nur schwacher, brauner Beschlag an der Gefäßwand erhalten, der nicht mit auf das Filter gewischt wurde und das Resultat anscheinend nicht beeinflusst. Sein Gewicht betrug zufolge einiger Versuche etwa 1 mg, jedenfalls nicht über 2 mg.

Die kupferärmere Ost'sche Lösung zeigt die eben beschriebene unangenehme Eigenschaft durchaus nicht, sie verträgt das Kochen mit Wasser vollständig, enthält aber unter Umständen eben wieder zu wenig Kupfer.

50 ccm dieser Kupferlösung + 25 ccm Wasser und 50 ccm Kupferlösung + 100 ccm Wasser gaben auch bei 10 Minuten langem Kochen nicht die Spur irgend einer Ausscheidung. In der Kälte verträgt sie unbeschränktes Verdünnen, was bei der kupferreicheren Lösung nicht der Fall ist.

Aus calciumhaltigen Zuckerlösungen fällt aber natürlich auch diese Lösung beim Kochen kohlen sauren Kalk.

Das hier über Abscheidung von Kupferoxyd Mitgetheilte stimmt nicht ganz mit den Ost'schen Angaben überein.¹⁾

V. Ueber die Haltbarkeit der Ost'schen Lösung.

Die Abscheidung von Kupferoxyd, sowie die weiter oben beschriebene von kohlen saurem Calcium könnte man dadurch erklären, dass die Ost'sche Lösung bei 10 Minuten langem Kochen wahrscheinlich wesentliche Mengen Kohlensäure verliert. Wäre dies der Fall, so müsste man befürchten, dass ein stärkeres oder schwächeres Kochen und dergl. den Verlust an Kohlensäure und dadurch auch wahrscheinlich die Abscheidung des Kupferoxyduls beeinflusst. Die Ost'sche Lösung verliert jedoch, wie ich mich durch nachstehende Versuche überzeugte, keine oder nur ganz unbedeutende Mengen Kohlensäure.

Zur Feststellung des ursprünglichen Gehaltes an Kohlensäure wurde eine gewogene Menge Kupferlösung mit Phosphorsäure gekocht und die ausgetriebene und getrocknete Kohlensäure im Kaliapparat aufgefangen.

Es wurden so gefunden 9.87 pCt. Kohlensäure.

50 ccm Ost'sche Lösung wurden nun 10 Minuten lang mit 25 ccm Wasser gekocht.

Die gekochte Lösung (auf das ursprüngliche Gewicht berechnet) enthielt noch 9.79 pCt. Kohlensäure.

¹⁾ Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches 1890, 366.

Ferner:

50 ccm Ost'sche Lösung wurde mit 110 ccm Wasser 10 Minuten lang gekocht.

Die so behandelte Lösung enthielt (auf das ursprüngliche Gewicht berechnet) 9.72 pCt. Kohlensäure.

Die Ost'sche Lösung enthielt also ursprünglich: 9.87 pCt. CO_2
 nach dem Kochen mit 25 ccm Wasser . . . : 9.79 » »
 nach dem Kochen mit 100 ccm Wasser . . : 9.72 » »
 nach ihrer Zusammensetzung (specifisches Gewicht
 gleich 1.264) berechnen sich : 9.77 « »

Ueber die Haltbarkeit der Ost'schen Lösung beim Aufbewahren habe ich Folgendes mitzuthemen.¹⁾

Ich habe wiederholt 50 bis 100 ccm kupferreiche Lösung in mit Korkstopfen verschlossenen Kochfläschchen (auch versiegelt) hingestellt. Nach einigen Monaten (zuweilen auch schon nach einigen Wochen) setzte sich immer ein nicht unbedeutender bläulicher Bodensatz, meist als Kruste an der Glaswand, ab. Ich hielt zunächst denselben für sich ausscheidendes, basisch kohlen-saures Kupferoxyd. Der gut abgewaschene Niederschlag entwickelt mit Salzsäure übergossen jedoch kein oder sehr wenig Gas und ist ein Kupfersilicat. Ich konnte Kupferoxyd und bedeutende Mengen Kieselsäure mit Bestimmtheit nachweisen und abscheiden. Vielleicht ist auch Kalium vorhanden.

Die Kieselsäure stammt offenbar aus dem Glase; meine Hauptaufbewahrungsflasche aus gewöhnlichem, grünlichem Glase, zeigte sich stark angegriffen.

Im hiesigen Laboratorium steht eine Flasche mit mehrere Jahre alter Soldaini'scher Kupferlösung. Die Wände der Flasche sind mit einer ziemlich starken, blaugrünen Kruste überzogen. Dieselbe braust mit Säure ein wenig und enthält ebenfalls bedeutende Mengen Kieselsäure (und Kupfer).

¹⁾ Da die Ost'sche Lösung beim Kochen so schwer Kohlensäure verliert, so sollte man glauben, dass dies beim Aufbewahren auch der Fall ist. Um dies zu entscheiden stellte ich zweimal 50 ccm Ost'scher Lösung in 2—3 cm hoher Schicht in Bechergläsern nur mit Filtrirpapier bedeckt, 17 Tage lang an die Luft. Die Lösung wurde zuweilen umgeschwenkt und das verdunstete Wasser nach Augenmaass einigemal ersetzt. Am Schlusse des Versuches war die Lösung noch klar. Das Gewicht wurde zu Anfang und zu Ende festgestellt und Kohlensäurebestimmungen ausgeführt.

Die Lösung enthielt zu Anfang 9.79 pCt. Kohlensäure, nach 17 Tagen (auf das ursprüngliche Gewicht der Lösung berechnet) in dem einen Becherglase 9.43 pCt., in dem zweiten 9.49 pCt. Es waren also etwa 0.3 pCt. Kohlensäure verloren gegangen. (Im Ganzen könnte die Lösung 1.74 pCt. abgeben.)

Die Bedingungen für Abgabe der Kohlensäure waren hier aber so günstig, wie sie bei normalem Aufbewahren natürlich nicht sind.

Die Ost'sche Lösung wird also hiernach bei längerem Stehen etwas kupferärmer, was namentlich für Titrationszwecke — auf die sich meine Untersuchung nicht erstreckt; Ost selbst meint¹⁾, dass hierfür, wegen der kürzeren Kochdauer, die Fehling'sche Lösung wohl den Vorzug verdient — in Betracht kommt.

Ob man durch Benutzung eines besseren Flaschenmaterials diesem Uebelstande abhelfen kann, muss ich dahingestellt lassen.

Bei der kupferärmeren Lösung habe ich auch bei mehrmonatlichem Stehen keine Abscheidung beobachtet²⁾.

Zuweilen schieden sich aus der Ost'schen Lösung bald nach ihrer Bereitung einige weisse Krystalle ab, die sich als schwefelsaures Kalium erwiesen, und also ohne Belang sind.

Schlussbemerkung.

Ost hebt als Vorzüge seiner Lösung gegenüber der Fehling'schen Lösung hervor³⁾: 1. dass sie unbegrenzt haltbar ist; 2. dass sie Rohrzucker weniger angreift; 3. dass die Kochdauer von geringerem Einfluss ist; 4. dass die durch die Gewichtseinheit Zucker reducirte Kupfermenge $1\frac{1}{2}$ —2 mal grösser ist; 5. dass der Wirkungs-

¹⁾ Fresenius, Zeitschrift für anal. Chemie 1890, 690.

²⁾ Dass die alkalische Kupferlösung (die Fehling'sche wird es wohl auch thun) Glas stark angreift, geht auch daraus hervor, dass mein beim Kochen benutztes Becherkölbchen bei je einmaliger Benutzung etwa 1cg an Gewicht verlor.

Prof. Ost, dem ich auf seinen Wunsch nach Abschluss der vorliegenden Arbeit das Resultat derselben in Kürze mittheilte, schrieb mir: »Damit, dass die Kupfercarbonatlösung nicht haltbar sein soll, bin ich nicht einverstanden. Dieser Punkt schien mir von Anfang an als der wichtigste; und ich bin meiner Sache ganz sicher, dass die Lösungen auf mehr als $\frac{1}{2}$ Jahr vollkommen klar bleiben, wenn die angewendeten Stoffe rein, die Aufbewahrungsgläser gut und ganz damit gefüllt waren. Ich habe wiederholt Lösungen, aus Calciumcarbonat »e tartaro«, chlor- und schwefelsäurefreiem, bereitet und in grossen grünlichen Flaschen aufbewahrt, die nach $\frac{1}{2}$ Jahr vollkommen klar geblieben waren. Im Augenblick (Ende August d. J.) stehen 4 grosse 6 Literflaschen, 2 grünliche und 2 weisse mit der concentrirten Kupfercarbonatlösung seit dem 3./6. d. J. in meinem Schrank noch vollkommen klar, während eine angebrochene weisse Flasche seit 2 Monaten ebenfalls klar geblieben, eine zweite nur zu $\frac{1}{3}$ gefüllte dagegen etwas trübe geworden ist.«

In directem Widerspruch scheinen mir diese Angaben mit den meinigen nicht zu stehen. Bei 6 Liter Lösung wird es eben länger dauern, bis soviel Kieselsäure gelöst ist, dass sich Kupfersilicat ausscheidet. Meine zur Bereitung der Kupferlösung verwendeten Reagentien waren von der von Ost in seinen Publicationen vorgeschriebenen Beschaffenheit.

³⁾ Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 1890, 638.

werth gegen die einzelnen Zuckerarten grössere Unterschiede aufweist; 6. dass auch im Uebrigen das Arbeiten mit dieser Lösung angenehm ist.

Meine oben mitgetheilten Erfahrungen widersprechen — abgesehen vielleicht von Punkt 1 — diesen Angaben nicht. Die Lösung besitzt aber auch Schattenseiten — Ausfällen von kohlensaurem Kalk, Möglichkeit der Abscheidung von Kupferoxyd — die nicht übersehen werden dürfen.

Zweifellos der Fehling'schen Lösung überlegen erscheint mir die kupferärmere Lösung für die wichtige Bestimmung von Invertzucker als Verunreinigung des Rohrzuckers.

Göttingen, agriculturchem. Universitätslaboratorium.

587. Alfred Delisle: Ueber die Umwandlung ungesättigter zweibasischer Säuren in ihre Stereoisomeren durch Natronlauge.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. November.)

Vor Kurzem hat Skraup ¹⁾ ausdrücklich darauf hingewiesen, dass Maleinsäure bei nicht allzulänglichem Erwärmen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge auf 100° so gut wie nicht verändert wird. Aus eigener Erfahrung kann ich diese Angabe nur bestätigen und hinzufügen, dass selbst beim Erhitzen mit 30procentiger Natronlauge eine Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure bei 100° nicht stattfindet. Wird indessen die Versuchstemperatur um wenige Grade, auf etwa 106°, gesteigert, so lässt sich ein langsamer Uebergang der Maleinsäure in Fumarsäure nachweisen, wobei es unentschieden bleiben muss, ob die letztere direct aus Maleinsäure oder aus primär gebildeter Aepfelsäure entstanden ist, da auch diese Säure unter den gleichen Versuchsbedingungen allmählich in Fumarsäure übergeht.

Wesentlich anders als Maleinsäure verhält sich die Citraconsäure gegen Alkalien. Es ist mir nämlich gelungen, dieselbe durch Natronlauge schon bei der Siedetemperatur des Wassers verhältnissmässig rasch, wenn auch unvollständig, in Mesaconsäure überzuführen. Neben Mesaconsäure entstehen stets kleine Mengen von Itaconsäure, während das Auftreten einer Oxysäure in keinem der zahlreich beobachteten

¹⁾ Monatshefte für Chemie Bd. XII, 107.