

Es wären eigentlich die Alkalihydroxyde die idealsten Grundlagen der Alkalimetrie. Diese können aber ihrer Unbeständigkeit wegen bekanntlich nicht gebraucht werden. Verfasser hat gezeigt, dass man sich ihrer, so zu sagen «in statu nascendi», trotzdem bedienen kann. Zu diesem Zwecke wird eine Reaktion des Quecksilberoxyds mit Kaliumjodid benutzt, bei welcher Kaliumhydroxyd abgespalten wird. Somit bildet das Quecksilberoxyd, welches von konstanter Natur ist, die Wägungsform, das Kaliumhydroxyd hingegen den eigentlichen Urstoff.

Im Laufe der Abhandlung wurde experimentell geprüft, ob diese Reaktion wirklich geeignet ist, ob die Darstellungsweise des Oxydes einfach genug ist, ob eine reine Substanz dabei entsteht, und ob die Handelspräparate angewendet werden können. Es wurden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz, sowie ihr Veränderungsvermögen, erörtert und untersucht. Die Arbeit erstreckte sich auf die Prüfung, ob das Quecksilberoxyd wirklich wahre Werte liefert, ob unter Anwendung aller gebräuchlichen Indikatoren in der Kälte gearbeitet werden kann? Schliesslich wurde der Vorzug des hohen Äquivalentgewichtes geschildert, worauf ein Vergleich des Merkurioxyds mit anderen Ursubstanzen und eine Gebrauchsanweisung folgt.

Auf Grund der ausgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Quecksilberoxyd eine vorzügliche alkalimetrische Ursubstanz ist, denn es ist leicht zu beschaffen, entweder aus dem Handel oder durch einfache Darstellungsmethode, es enthält kein Kristallwasser eben so wenig wie es hygroskopisch ist. In schwarzem Glase aufbewahrt, ist es beständig, kann ohne jede Voroperation abgewogen und zur Titration benutzt werden, besitzt ein hohes Äquivalentgewicht und kann mit jedem Indikator kalt oder warm angewandt werden.

Maßanalytische Zuckerbestimmung.

Von

N. Schoorl und **A. Regenbogen**.

In einem Aufsätze über Zuckerbestimmung hat Dr. Ruoss¹⁾ die Aufmerksamkeit wieder auf die Tatsache gelenkt, dass die Reaktion zwischen reduzierendem Zucker und Fehling'scher Lösung einer stöchiometrischen Gesetzmäßigkeit nicht unterliegt.

¹⁾ Diese Ztschrift. 55, 1 (1916).

Er hat die davon herrührenden Unbequemlichkeiten bei der Zuckerbestimmung auf eine etwas umständliche Weise zu umgehen versucht und dabei auch die als eine wesentliche Vereinfachung anerkannte maßanalytische Zuckerbestimmung durch jodometrische Titration des nicht verbrauchten Kupfers kritisiert.

Es soll hier eine kurze Geschichte dieser Methode vorausgeschickt werden. Zuerst hat Politis¹⁾ und später Lehmann²⁾ die jodometrische Titration des Kupfers in der durch Filtration oder Dekantation vom Kupferoxydul getrennten Flüssigkeit vorgeschlagen, während von Maquenne³⁾ die Vereinfachung herrührt, dass die Filtration zu umgehen ist, weil sich das Kupferoxydul in schwefelsaurer Lösung mit Jodid in unlösliches Kupferjodür umwandelt, ohne dass Jod in Freiheit gesetzt wird.

Einer von uns⁴⁾ hat dann darauf hingewiesen, dass die Resultate der Maquenne'schen Arbeitsweise unregelmäßig — und zwar in Bezug auf den Zuckergehalt viel zu niedrig, weil in bezug auf den nicht reduzierten Kupfergehalt viel (um nahezu 15 %) zu hoch — ausfielen durch eine in stark saurer Lösung schnell eintretende Luftoxydation des Kupferoxyduls. Die angegebene Verbesserung war sehr einfach aber maßgebend für die Methode: Man hat nur vorher das Kaliumjodid hinzuzufügen und danach mit Schwefelsäure anzusäuern, um dieser Oxydation vorzubeugen und richtige Resultate zu bekommen, welche auch mit der Allihn'schen Tabelle im Einklang stehen.

Dass sich die so verbesserte Methode gut bewährt hat, wird dadurch bewiesen, dass sie vielmals in nahezu gleicher Form publiziert worden ist⁵⁾.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **20**, 26 (1889).

2) Arch. f. Hygiene **30**, 267 (1897).

3) Bull. soc. chim. de France [3] **20**, 926 (1898).

4) Schoorl, Ztschrft. f. angew. Chem. **12**, 633 (1899); diese Ztschrft. **39**, 473 (1900).

5) Rupp u. Lehmann, 1909, Apoth.-Ztg. **24**, 73—75 (Chem. Zentrbl. 1909, I, S. 876) und Arch. de Pharm. **247**, 516—526 (Chem. Zentrbl. 1910, I, S. 303). Nordhoff, 1912, Apoth.-Ztg. **27**, 8—9 (Chem. Zentrbl. 1912, I, S. 445). Appellius u. Schmidt, 1913, Ledertechn. Rundschau 1913, Nr. 20; Collegium 1913, S. 308—13 (Chem. Zentrbl. 1913, II, S. 390). Griesbach u. Straszner, 1913, Ztschrft. f. physiol. Chem. **88**, 198 (Chem. Zentrbl. 1914, I, S. 576). Schwenck 1914, Collegium **1914**, 37—38 (Chem. Zentrbl. 1914, I, S. 705).

Es sei speziell darauf hingewiesen, dass bei richtiger Ausführung die verbrauchte Zahl von Kubikzentimetern Thiosulfat binnen sehr weiten Grenzen nicht davon abhängt, ob langsam oder schnell titriert wird, allerdings nur, wenn man sich auf den richtigen Farbumschlag in der von Kupferjodür getrübbten Flüssigkeit eingübt hat. Eine abweichende Erfahrung kann von einer der beiden folgenden Fehlerquellen herrühren: Entweder man hat zu wenig Jodid zugefügt oder man hat nicht genügend stark mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch die Zeitreaktion des Cupri-Ions mit Jodwasserstoffsäure



hintankommt, oder man hat während des Zufließens des Thiosulfats zur sauren Jodlösung nicht eifrig genug umgeschüttelt, damit der möglicherweise örtlich auftretenden Zersetzung des Thiosulfats durch die Säure vorgebeugt wird.

Herr Dr. Ruoss meint jetzt einen prinzipiellen Fehler in dieser jodometrischen Zuckertitration nachgewiesen zu haben, da die vielen Oxydations- und Zersetzungsprodukte des Zuckers, welche sich durch 2 Minuten langes Kochen mit alkalischer Kupferlösung gebildet haben, nachher noch in saurer Lösung imstande sein würden, Jod zu reduzieren.

Wir müssen diesen der Methode gemachten Vorwurf aber unbedingt zurückweisen, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Zuckeroxydationsprodukte, welche bei einem Überschuss an Fehling'scher Lösung — wie das bei jeder Zuckerbestimmung der Fall sein muss — entstehen, sind nicht imstande in saurer Lösung Jod merklich zu verbrauchen.
2. Die Resultate der jodometrischen Titration des Restkupfers stimmen praktisch völlig mit der Bestimmung des durch die Reduktion des Zuckers gefällten Kupferoxyduls überein, was nur möglich ist, wenn jene Titration einwandfrei ist.

1. Die weitere Oxydationsfähigkeit der Umsetzungsprodukte des Zuckers mit Fehling'scher Lösung.

Die Oxydationsprodukte des Zuckers beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung sind nicht völlig bekannt, und es ist nicht ohne weiteres ausgeschlossen, dass einige dieser Substanzen von Jod in saurer Lösung weiter oxydiert werden können.

Unter diesen Umsetzungsprodukten sind viele aliphatische Säuren von Habermann und Hönig (1892), Allein und Gand (1894),

Glaud (1894) und von Kjeldahl (1896) nachgewiesen worden. Sie sind als Abbauprodukte des Zuckers im Verhältnis zu diesem mehr oder weniger weit oxydiert, und die Anzahl der Sauerstoffatome, welche auf 1 Mol. Glukose zu ihrer Entstehung nötig sind, wechselt von 1 bis 12.

Säuren mit abnehmender Anzahl Kohlenstoffatome	Formel	Anzahl der auf 1 Mol. $C_6H_{12}O_6$ nötigen Sauerstoffatome
Glyzerinsäure	$C_{12}H_{18}O_9$	0
Glykonsäure	$C_6H_{12}O_7$	1
Zuckersäure	$C_6H_{10}O_5$	3
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	0
Tartronsäure	$C_3H_4O_5$	6
Mesoxalsäure	$C_3H_2O_5$	8
Glykolsäure	$C_2H_4O_3$	3
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	9
Ameisensäure	CH_2O_2	6
Kohlensäure	CH_2O_3	12

Dass von einem stöchiometrischen Verhältnis bei der Reaktion des Zuckers mit Fehling'scher Lösung nicht die Rede sein kann, ist selbstverständlich, und dass auch bei verschiedenen Zuckerkonzentrationen kein konstantes Verhältnis zwischen Zucker und reduziertem Kupfer auftritt, braucht nicht zu wundern.

Alle oben genannten Säuren sind in saurer Lösung durch Permanganat leicht weiter oxydierbar. Keine besitzt aber eine ungesättigte Kohlenstoffbindung und kann daher nicht von Jod weiter oxydiert werden.

Es entstehen aber noch andere, bisher nicht näher untersuchte Substanzen aus dem Zucker. Ob diese in saurer Lösung Jod zu binden imstande sind, ist nicht im voraus zu sagen und in der kupferhaltigen Lösung nicht ohne weiteres zu untersuchen. Wenn man das Filtrat des Kupferoxydulansäuert, so würde das Cuprisalz im Gegenteil aus Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit setzen.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat Herr Dr. Ruoss mit einer Quantität Glukose gearbeitet, so gross wie «zur Reduktion des Kupfers gerade erforderlich war», so dass dann auch «das Filtrat selbstverständlich kupferfrei war». Er fand dann, dass ein Filtrat von 10 *ccm* Fehling'scher Lösung 1 *ccm* einer Jodlösung von 1 pro mille (also etwas weniger als 0,01 n) zu binden imstande ist.

Auch wenn das bei diesem speziellen Verhältnis der Fall ist, so muss doch darauf hingewiesen werden, dass bei der jodometrischen Zuckertitration diese Verhältnisse nie vorkommen, und dass immer ein Überschuss an Kupferlösung gewählt werden muss.

Um das Kupfer enthaltende Filtrat auf sein Vermögen, Jod zu binden, untersuchen zu können, haben wir die schwach angesäuerte Lösung durch Schütteln mit Zinkpulver vorher vom Kupfer befreit und nachweisen können, dass diese Flüssigkeit keine wesentliche Menge Jod binden kann. Wenn man nur 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ -Jodlösung zu dem Filtrat von 20 *ccm* Fehling'scher Lösung hinzufügt, bleibt die Flüssigkeit gelb (bzw. mit Stärkelösung blau), während ein Überschuss von 10 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Jodlösung während 5 Minuten einwirken kann, ohne dass ein Jodverlust deutlich nachzuweisen ist. Selbst dann war dies der Fall, wenn ein ganz kleiner Überschuss an Fehling'scher Lösung (20 *ccm* sind imstande, bis 95 *mg* Glukose zu oxydieren) genommen wird. Wenn aber das Verhältnis umgekehrt und ein Überschuss an Zucker genommen wird, so wie es bei der Zuckertitration nie vorkommen darf, und neben den Zucker-Oxydationsprodukten auch Produkte der Karamelisierung unter dem Einflusse des Alkalis auftreten können, so ist das Filtrat, was nicht wundern kann, in saurer Lösung ziemlich viel Jod zu binden imstande.

Beleg-Analysen.

10 <i>ccm</i> der Jodlösung verbrauchen	<i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ Thiosulfat			Mittel
Blanko	9,90	9,85	9,88	9,88
Filtrat von 50 <i>mg</i> Glukose und 20 <i>ccm</i> Fehling'scher Lösung	9,85	9,81	9,86	9,84
Filtrat von 90 <i>mg</i> Glukose und 20 <i>ccm</i> Fehling'scher Lösung	9,78	9,81	9,84	9,81
Filtrat von 150 <i>mg</i> Glukose (also ein Überschuss) und 20 <i>ccm</i> Fehling'scher Lösung	9,59	9,44		9,51

Das Vermögen, Jod zu binden, würde also im äussersten Falle, d. h. wenn eine fast zur totalen Reduktion des Kupfers ausreichende Menge Zucker genommen wird, höchstens 0,07 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Lösung entsprechen.

Diese kleine Quantität ist um so mehr zu vernachlässigen, da bei der jodometrischen Zuckertitration ein grosser Überschuss an Kupfer

und demzufolge an Jod nur vorhanden ist bei kleinen und am vollständigsten oxydierten Zuckermengen, während bei grösseren Mengen an partiellen Zuckeroxydationsprodukten nur ein geringer Überschuss an Kupfer und also eine kleinere Jodkonzentration anwesend ist.

Die Zuckertitration durch jodometrische Bestimmung des Restkupfers ist also einwandfrei, und wir freuen uns, dass Dr. Ruoss dieses Resultat herausgefordert hat.

2. Die Übereinstimmung der jodometrischen Resttitration mit der direkten Titration des gefällten Kupferoxyduls.

Die Titration des von Zucker gefällten Kupferoxyduls ist auf einfache Weise möglich nach einem von Mohr (1873)¹⁾ angegebenen Prinzip, wobei das Kupferoxydul in einer sauren Lösung von Ferrisulfat gelöst, und das neben dem Cuprisalz so entstandene Ferrosalz auf oxydimetrischem Wege, durch Titration mit Kaliumpermanganat, bestimmt wird.

Mohr lässt das Kupferoxydul auf einem «neuen Filter» sammeln, vollständig auswaschen, dann das Filter mit dem Niederschlag in einer Stöpselflasche mit einer von Schwefelsäure sauren Ferrisulfatlösung schütteln, bis das Kupferoxydul sich gelöst hat, und dann mit $\frac{n}{10}$ Permanganat titrieren. Die Resultate Mohr's sind aber sehr unregelmässig und er findet einen Mittelwert von 3,96 mg wasserfreie Glukose auf 1 ccm $\frac{n}{60}$ Permanganat, während er später (in dem Lehrbuch) den Mittelwert von 3,59 mg angibt.

Müller²⁾ hat die Methode Mohr's verbessert, aber seine Änderung scheint nur darin zu bestehen, dass er die Filtration des Kupferoxyduls durch Hinzufügung eines indifferenten Niederschlags (z. B. von Baryumsalz) erleichtert.

Wir haben nach der Methode Mohr-Müller gearbeitet und bei Kontrollanalysen immer abweichende und unregelmässige Resultate bekommen, die zum Teil verursacht werden durch die Adsorption des Papierfilters. Der Umschlag der grünen Flüssigkeit beim Titrieren mit Permanganat ist scharf und geht durch farblos nach deutlich rosa, aber sehr bald darauf ist die grüne Farbe zurückgekehrt, und man kann wieder einige Tropfen Permanganat zugeben. Vielleicht wird dies teilweise verursacht durch ein Zurückhalten von Resten der ferrosalzhaltigen

1) F. Mohr 1873, diese Ztschrft. **12**, 296—299 (1873) u. Mohr's Titrieranalyse 6^{te} Aufl., 1886, S. 232 und 508—509.

2) Müller, Zentrbl. f. Zucker-Ind. (1898), nach Chem. Ztg. **22**, R. 187.

Lösung in den Poren des Papierfilters, aber auch die Adsorption von Resten des partiell oxydierten Zuckers durch das Papierfilter spielt hier, auch wenn man bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auswäscht, eine Rolle.

Von G. Bertrand¹⁾ ist eine grosse Verbesserung der Mohr'schen Methode eingeführt, indem er statt des Papierfilters das Asbestfilterrohr (so wie bei der Allihn'schen Methode) empfohlen hat und so wenig des Niederschlages wie möglich auf dieses Filter bringt, den grössten Teil im Erlenmeyer-Kolben lässt und in saurer Ferrisulfatlösung auflöst. Bertrand schreibt indes eine andere alkalische Kupferlösung von höherem Kupfergehalt und höherer Alkalinität vor und kocht 3 Minuten, so dass die Zahlen seiner Tabellen nicht unmittelbar mit den bei Anwendung der üblichen Fehling'schen Lösung erhaltenen Werten zu vergleichen sind. Seine Tabellen haben indes den praktischen Vorteil, dass immer Zuckermengen von 10 bis 100 mg darin zu finden sind.

Ein grosser Fehler aber, der auch Bertrand entgangen ist, ist die Benutzung einer vorher durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ferrisulfat zur Lösung des Kupferoxyduls.

Unsere Resultate mit dem Asbestfilterröhrchen waren immer noch unbefriedigend. Der Umschlag war jetzt haarscharf und ein Zurücklaufen fand nicht statt, aber die Titrirergebnisse waren noch unregelmäßig.

Es stellte sich jetzt heraus, dass beim Lösen des Kupferoxyduls in saurer Ferrisulfatlösung nicht eine dem Kupferoxydul äquivalente Menge Eisenoxydul entsteht, sondern weniger, wahrscheinlich durch Luftoxydation, ebenso wie sich das Kupferoxydul auch bei Anwesenheit von Schwefelsäure allein an der Luft unmittelbar oxydiert. Das Mittel, um diesen Fehler zu vermeiden, war sehr einfach, denn man kann das Kupferoxydul auch in einer neutralen Lösung von Ferrisulfat oder besser des schön kristallisierenden Eisen-Ammoniak-Alauns leicht lösen, ohne dass eine Luftoxydation stattfindet²⁾, und nachher wird die Lösung vor der Titration mit Permanganat mit Schwefelsäure angesäuert. Man bekommt dann höhere und konstante Resultate, und dass diese die richtigen sind, wird durch Vergleichung mit den Resultaten der jodometrischen Resttitration bewiesen.

1) Bull. Soc. chim. de France [3] 35, 1285—1299 (1906).

2) Hierbei entsteht eine braunrote klare Lösung, offenbar indem das überflüssige Eisenoxyd nach der Gleichung: $\text{Cu}_2\text{O} + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3) \rightarrow 2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_3$ als basisches Salz gelöst bleibt.

Beleg-Analysen.

50 mg Glukose und 20 ccm Fehling'sche Lösung durch Asbest filtriert	Verbraucht ccm $\frac{n}{10}$ KMnO_4	
Cu_2O in saurer Ferrisulfatlösung	14,86	bis 15,07
Cu_2O in neutraler Ferrisulfatlösung und nachher verdünnte Schwefelsäure	15,25	15,25
	15,23	15,29
	15,27	im Mittel 15,26

50 mg Glukose und 20 ccm Fehling'sche Lösung, mit Wasser bis 50 ccm aufgefüllt, 2 Min. gekocht	ccm $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, resp. KMnO_4 ¹⁾	Summe der Mittelwerte
Jodometrische Titration des Rest-Cuprisalzes	11,92 12,00 12,02 12,01	im Mittel 11,99
Oxydimetrische Titration des Cu_2O . . .	15,25 15,23 15,27 15,25 15,29	
		11,99 + 15,26 = = 27,25
Blinder Versuch: Titration von 20 ccm Fehling'scher Lösung nach 2 Minuten langem Sieden	27,28 27,30 27,27	im Mittel 27,28

Schlussfolgerungen.

Man kann also die Titration von beliebigen Zuckermengen im allgemeinen gleich gut und gleich richtig auf jodometrischem Wege (Resttitration des Cuprisalzes) wie auf oxydimetrischem Wege (Titration des gefällten Kupferoxyduls) vornehmen.

Die jodometrische Resttitration hat unbedingt den Vorzug der Einfachheit und Schnelligkeit, muss aber von Anfängern sorgfältiger ein-

¹⁾ Die Permanganatlösung war auf die Thiosulfatlösung eingestellt und alle Titerzahlen sind auf genau $\frac{n}{10}$ -Lösung umgerechnet worden.

geübt werden wie die oxydimetrische Titration des Kupferoxyduls, welche etwas umständlicher ist, bei welcher aber der Umschlagspunkt leichter und schärfer wahrnehmbar ist.

Die Titrierflüssigkeit der jodometrischen Titration, die $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, hat den Vorteil der grösseren Stabilität gegenüber der $\frac{1}{10}$ KMnO_4 der oxydimetrischen Methode, welche, wie bekannt, öfters eingestellt werden muss, entweder auf Oxalsäure oder auf das Mohr'sche Salz, oder auch auf $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Prinzipiell hat die Kupferoxydul-Titration bei ganz kleinen Zuckermengen den Vorteil der direkten Bestimmung vor der indirekten der jodometrischen Titration, bei welcher das Resultat durch Abzug zweier Titerzahlen bestimmt wird und für kleine Zahlen also eher einen Fehler einschliessen kann. Bei ganz kleinen Quantitäten kann aber auch das durch Autoreduktion aus der Fehling'schen Lösung abgeschiedene Kupferoxydul¹⁾ ins Gewicht fallen und muss durch einen blinden Versuch bestimmt werden.

In einigen Fällen ist aber die Kupferoxydul-Titration nicht zu benutzen und die Resttitration des Cuprisalzes nicht zu umgehen, nämlich dann, wenn das Kupferoxydul sehr fein suspendiert oder kolloidal gelöst und daher nicht filtrierbar ist, wie es bei der Untersuchung von Urin und anderen, organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten vorkommen kann.

Bei diesen Verhältnissen ist es nützlich, dass für beide Titrations dieselben Tabellen benutzt werden können, weil bei guter Ausführung, wie oben gezeigt worden ist, beide Methoden dasselbe Resultat geben.

Die Bertrand'schen Tabellen könnten für diesen Zweck benutzt werden, sind aber auf eine von der üblichen Fehling'schen Lösung in der Konzentration abweichende Kupferlösung berechnet. Weil sich die Vorschrift für die jodometrische Zuckertitration mit 20 *ccm* Fehling'scher Lösung schon eingebürgert hat, geben wir hier zum Schluss die genauen Vorschriften für beide Bestimmungsmethoden und die für beide benutzbaren Tabellen.

Alkalische Kupferlösung besteht nach Soxhlet-Meissl-Herzfeld aus: A. einer Lösung von 34,639 *g* kristallisiertem Kupfersulfat in $\frac{1}{2}$ *l* und B. einer von 173 *g* Seignette-Salz und 50 *g* Natron in $\frac{1}{2}$ *l*.

¹⁾ Das Resultat dieses blinden Versuchs ist von der Reinheit des Seignette-Salzes sehr abhängig und ist vielleicht auch nach dem Alter dieser Lösung etwas verschieden.

Zuckerreduktions-Tabelle nach Schoorl.

Kupfer in cem H ¹⁰ /Lösung	Zuckerreduktions-Tabelle nach Schoorl.										
	Glukose mg C ₆ H ₁₂ O ₆	Fructose mg C ₆ H ₁₂ O ₆	Invert- zucker mg C ₃ H ₁₂ O ₆	Saccha- rose mg C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Laktose mg C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ .H ₂ O	Maltose mg C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Galaktose mg C ₆ H ₁₂ O ₆	Mannose mg C ₆ H ₁₂ O ₆	Arabinose mg C ₅ H ₁₀ O ₅	Xylose mg C ₅ H ₁₀ O ₅	Rhamnose mg C ₆ H ₁₂ O ₅
1	3,2	3,2	3,2	3,1	4,6	5,0	3,3	3,1	3,0	3,1	3,2
2	6,3	6,4	6,4	6,2	9,2	10,5	7,0	6,3	6,0	6,3	3,2
3	9,4	9,7	9,7	9,3	13,9	16,0	10,4	9,5	9,2	9,5	3,2
4	12,6	13,0	13,0	12,4	18,6	21,5	14,0	12,8	12,3	12,8	3,2
5	15,9	16,4	16,4	15,6	23,3	27,0	17,5	16,1	15,5	16,1	3,2
6	19,2	20,0	20,0	18,8	28,1	32,5	21,1	19,4	18,7	19,4	3,2
7	22,4	23,7	23,2	22,0	33,0	38,0	24,7	22,8	21,9	22,8	3,2
8	25,6	27,4	26,5	25,2	38,0	43,5	28,3	26,2	25,2	26,2	3,2
9	28,9	31,1	29,3	28,4	43,0	49,0	32,0	29,6	28,6	29,6	3,2
10	32,3	34,9	33,4	31,7	48,0	55,0	35,7	33,0	32,0	33,0	3,2
11	35,7	38,7	36,8	35,0	53,0	60,5	39,4	36,5	35,4	36,5	3,2
12	39,0	42,4	40,3	38,3	58,0	66,0	43,1	39,0	38,0	39,0	3,2
13	42,4	46,2	43,8	41,6	63,0	72,0	46,8	42,0	40,0	42,0	3,2
14	45,8	50,0	47,3	44,9	68,0	78,0	50,5	45,0	43,5	45,0	3,2
15	49,3	53,7	50,8	48,2	73,0	83,5	54,3	49,0	47,0	49,0	3,2
16	52,8	57,5	54,3	51,6	78,0	89,0	58,1	52,0	50,6	52,0	3,2
17	56,3	61,2	58,0	55,1	83,0	95,0	61,9	55,8	54,2	55,8	3,2
18	59,8	65,0	61,8	58,7	88,0	101,0	65,7	59,3	57,9	59,3	3,2
19	63,3	68,7	65,5	62,3	93,0	107,0	69,6	62,6	62,6	62,6	3,2
20	66,9	72,4	69,4	65,9	98,0	112,5	73,4	66,5	66,5	66,5	3,2
21	70,7	76,2	73,3	69,6	103,0	118,5	77,2	70,2	69,2	70,2	3,2
22	74,5	80,1	77,2	73,3	108,0	124,5	81,2	73,1	73,1	73,1	3,2
23	78,5	84,0	81,2	77,1	113,0	130,5	85,1	77,0	77,0	77,0	3,2
24	82,6	87,8	85,2	80,9	118,0	136,5	89,0	81,0	81,0	81,0	3,2
25	86,6	91,7	89,2	84,7	123,0	142,5	93,0	85,0	85,0	85,0	3,2

In einen Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas von 200—300 *ccm* Inhalt werden 10 *ccm* der Lösung A pipetiert, dann 10 *ccm* der Lösung B hinzugefügt, die Zuckerlösung, welche im allgemeinen etwas weniger als 100 *mg* Zucker enthalten darf, zugegeben und mit so viel Wasser gemischt, dass das Totalvolumen immer 50 *ccm* ist. Diese Flüssigkeit wird über einer passenden Bunsen-Flamme erhitzt (das Anwärmen der Flüssigkeit soll ungefähr 3 Minuten in Anspruch nehmen) und während genau 2 Minuten (für alle Arten Zucker, auch Milchzucker reicht diese Kochzeit aus) im Sieden gehalten, wobei der Erlenmeyer-Kolben auf ein Drahtnetz gestellt ist, das mit einer Asbestpappe bedeckt ist, in welcher eine für den Kolben passende runde Öffnung freigehalten ist. Die Flüssigkeit soll nur mäsig kochen, damit das Volumen sich durch Verdampfen nicht merklich ändert.

Dann wird schnell in kaltem Wasser bis ungefähr 25° C. abgekühlt, und, wenn man die jodometrische Resttitration anwenden will, 3 *g* Jodkalium (in höchstens 10 *ccm* Wasser gelöst) hinzufügt und nachher 10 *ccm* Schwefelsäure von 25% (aus 1 Vol. konzent. Schwefelsäure und 6 Vol. Wasser hergestellt). Es wird nun unmittelbar unter fortwährendem Umschwenken mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert, bis die Jodfarbe auf gelb zurückgegangen ist, dann wird ziemlich viel Stärkelösung hinzugefügt und langsam weiter titriert, bis das Blau aus der Flüssigkeit ganz und gar verschwunden ist und nur das Rahmgelb des Cuprojodids überbleibt und einige Minuten unverändert anhält.

Die Differenz zwischen der durch den blinden Versuch ermittelten und der bei der Bestimmung erhaltenen Zahl gibt das vom Zucker reduzierte Kupfer an.

Wenn man das gefällte Kupferoxydul bestimmen will, wird die abgekühlte Flüssigkeit durch ein Asbestfiltrerröhrchen gegossen und das Kupferoxydul so weit wie möglich im Kolben zurückgehalten.

Zweckmäsig benutzt man die Asbestfiltrerröhrchen nach Bunge (1913)¹⁾, welche oben trichterförmig erweitert sind. Das Kupferoxydul im Kolben und auf dem Filtrerröhrchen wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, wozu 200 *ccm* ausreichen. Dann werden in das Filterrohr 25 *ccm* einer 10%igen Lösung von Eisenammoniakalaun in kleinen Portionen hinzugegossen. Um nachzuspülen, gibt man noch einige *ccm* Wasser nach. Der Asbest muss ganz weiss erscheinen. Die Ferri-

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 54, 1263—64 (1913); Chem. Zentrbl. 1914, I, S. 909.

sulfatlösung wird aus der Saugflasche in den Erlenmeyer-Kolben übergespült, wobei sich das übrige Kupferoxydul beim Umschütteln leicht auflöst, und dann werden 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben. Jetzt wird unmittelbar mit einer auf Oxalsäure oder Thiosulfat eingestellten $\frac{1}{10}$ KMnO_4 Lösung titriert.

Bei genauen Bestimmungen muss auch hier ein blinder Versuch in Abzug gebracht werden.

Utrecht, Pharm. Labor. der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius und L. Fresenius.

Über **Platin und Leuchtgas** haben F. Mylius und C. Hüttner¹⁾, wohl in unmittelbarem Zusammenhang mit der früher²⁾ wiedergegebenen Arbeit, eine umfangreiche Untersuchung angestellt. Die Verfasser liessen Leuchtgas von bestimmter Strömungsgeschwindigkeit bei meist 600° auf gleich grosse Blechstücke verschiedener Platinarten einwirken und beobachteten die dabei erfolgende Russbildung sowie die etwa eingetretene Korrosion der Oberfläche. Bei ganz reinem Platin traten Russbildung oder Korrosion kaum ein, bei technischem Platin zeigte sich eine merkliche Einwirkung an, besonders wenn in der Oberfläche noch Eisen vom Walzen enthalten war, am stärksten wurde Rhodium enthaltendes Platin angegriffen, während ein geringer Iridiumgehalt sich als ziemlich ungefährlich erwies.

Ähnliche metallhaltige Russchichten entstanden durch Einwirkung leuchtender Flammen auf technisches Platin; auch hier trat infolgedessen eine Auflockerung der Oberfläche ein, die zur allmählichen Zerstörung derselben führen muss. Bei der Verwendung von Bunsen- oder Gebläseflammen dagegen traten merkbare Schädigungen mit Ausnahme einer geringen Verflüchtigung nicht auf. Als Ursache der beobachteten Schädigungen konnte der Gehalt des verwendeten Leuchtgases an Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden, dieser bildet mit den Platinmetallen eine schon von Schützenberger beschriebene, bei 600° unter Ablagerung karbidähnlicher Rückstände zerfallende Verbindung Pt_2CS_2 .

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **95**, 257 (1916). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift **56**, 45 (1917).