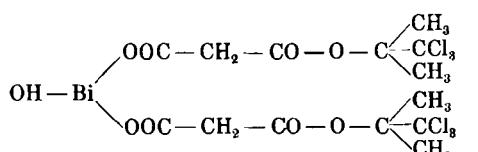


mit-Natriumperborat nennt sich „Lavatal“¹⁷). Dieses Präparat ist ebenfalls ein weißes, wasserlösliches Pulver, das nach Kionka 4,75 % Aluminium, 26,48 % Weinsäure, 16,4 % Milchsäure und 21,38 % Borsäure enthält. Der in ihm locker gebundene Sauerstoff entspricht etwa 5 %. Die desinfizierende Wirkung des Lavatais ist bedeutend stärker als die des Algals. Die Indikationen der beiden genannten Präparate sind die des Alauns und Aluminiumacetats, bedürfen demnach keiner weiteren Besprechung. Ein ähnliches Präparat ist das „Perazetol“¹⁸), eine Mischung von einem Teil Natriumperborat mit zwei Teilen essigweinsauerem Aluminium, die in wässriger Lösung geliefert wird. Eine 15 %ige Lösung entspricht einer 2 %igen Aluminiumacetatlösung und einer 3 %igen Wasserstoffsperoxydlösung. Nach Ebler soll es als Mittel zur Munddesinfektion dienen.

Die Verwendung des ölsauren Aluminiums in der Dermatologie ist nichts Neues. Nunmehr kommt das Präparat unter der Bezeichnung „Olinal“ in Salbenform zur Anwendung. Es soll als Ersatz des Unguentum diachylon dienen und infolge seiner adstringierenden und antiphlogistischen Eigenschaften bei Ekzemen, Brändwunden, Dekubitus, Intertrigo, Hämorrhoiden usw. gute Dienste leisten. Bewährt hat sich die Salbe auch bei Oxyuriasis bei der Applikation auf die Analgegend¹⁹⁾. Komplizierter zusammengesetzt ist das „Combustin“²⁰⁾, eine Salbe, die außer Alaun noch Zink, Wismutsubnitrat und Wismutsubgallat, Borsäure und Perubalsam enthält und bei Brandwunden, Ulcera cruris und nässenden Ekzemen Anwendung finden soll. In seiner Zusammensetzung nicht genügend deklariert ist auch das „Albertan“, angeblich die Aluminiumverbindung eines Kondensationsproduktes höherer Phenole mit Formaldehyd bzw. eine Verbindung von Aluminium mit Phenolalkoholen mit 8% Aluminium. (Vgl. Münch. med. Wochschr. 1922, 312 und Deutsche med. Wochschr. 1922, 622.) Es kommt ihm eine antiseptische, desodorierende, sekretionsbeschränkende und anästhesierende Wirkung zu, die es als Ersatz des Jodoforms gelten lassen kann. Dementsprechend sind auch seine Indikationen. Es wird als Streupulver benutzt. Als Wundmittel ist auch das „Moronal“²¹⁾, ein basisch formaldehydschweflige saures Aluminium, dem Aluminiumacetat in seiner antibakteriellen Wirkung überlegen.

Als ein neues Formaldehydpräparat stellt sich das „Tendinol“ dar, das angeblich eine Verbindung von Formaldehyd und Seife ist. Diese Zusammensetzung gewährleistet eine erhöhte desinfizierende und desodorierende Wirkung, während es zugleich keine ätzenden Eigenschaften aufweist, wie Formaldehyd. In Frage kommt das Mittel bei Achsel-, Hand- und Fußschweiß sowie bei Insektensstichen^{22).}

Ein weiteres neues Wundmittel ist das „Milanol“, ein basisch trichlorbutylmalonsaures Wismut von der Zusammensetzung:



Es ist ein weißes, wasserunlösliches Pulver (löslich in Chloroform), das in Form von Streupulver, Salben, Schüttelmixturen usw. äußerlich für die Behandlung von Wunden, Ekzemen und Pyodermien, die mit Schmerzen und Juckreiz einhergehen, verwendet wird. Es wirkt epithelisierend, fördert die Granulationsbildung und saugt Infiltrationen auf²³). Ähnlichen Zwecken dient das „Zergalin“, Cersugallat, ein hellgraues, in Wasser unlösliches, in Alkalien lösliches Pulver. Es wird bei nässenden Ekzemen, Fissuren, Rhagaden, Intertrigo, Prurigo usw. empfohlen²⁴). Ein gutes Antiseptikum und Wundmittel ist nach Heinz auch das „Terpestrol“, ein Streupulver, das aus Terpentinöl (5 %) und Milchzucker zusammengesetzt ist²⁵). Mit einem Zusatz von 10 % Hexamethylentetramin nennt es Heinz „H. t. Terpestrol“. Es soll ein reizloses, wenig giftiges Mittel darstellen. In erster Linie ist das Terpestrol bei schlecht heilenden Geschwüren indiziert, wie bei Unterschenkelgeschwüren, Dekubitus, diabetischem Geschwür, Skrophuloderma, Lupus exulcerans usw. (Fortsetzung folgt.)

²⁾ Vgl. Piorkowski, Med. Klinik 782 [1921]; Kionka, Klin. Wochschr. 408 [1922].

¹⁸⁾ Vgl. Ebler, Münchener med. Wochenschr. 1585 [1921].

¹⁹ Vgl. Wiechowski, Münchener med. Wochschr. 1082 [1921].

20) Vgl. Kunst, Fortschr. d. Med. 655 [1921]; Ullmann, Wiener med. Wochschr. 1860 [1921].

²¹⁾ Vgl. Klimmer u. Schadowski, Deutsche tierärztl. Wochschr. Nr. 45 [1921].

22) Vgl. Hendrichsen, Der prakt. Arzt 177 [1922].
 23) Vgl. Meyer, Therapie d. Gegenw. 279 [1921]; Münchener med. Wochenschr. 35 [1921], Blatt. Zentral. 552 [1921]. Viertelj. Schr. f. prakt. Med. 1921, 10, 100.

Wochschr. 132 [1922]; Pharm. Zentralh. 533 [1921]; *Viertelj.-Schr. f. prakt. Pharm.* 105 [1921].

24) Vgl. Rieß, Med. Klinik 563 [1921]; Viertel.-Schr. f. prakt. Pharm. 109 [1921].
25) Vgl. Münchener med. Wochschr. 630 [1921]; Therap. Halbmonatsh. 429 [1921].

Zur jodometrischen Zuckerbestimmung.

Von F. B. AUERBACH und E. BODLÄNDER

Aus dem chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamtes, Berlin.

(Eingeeg. 22.8. 1922.)

Unter den maßanalytischen Verfahren zur Zuckerbestimmung hat sich dasjenige, das auf der jodometrischen Titration des überschüssigen Kupfersulfats in der von N. Schoorl¹⁾ u. a. angegebenen Ausführungsform beruht, am meisten eingeführt. Es ist nach Vorschlägen von W. Fresenius und L. Grünhut²⁾ auch in die amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines³⁾ aufgenommen worden.

Bei diesem Verfahren wird Fehlingsche Lösung in der üblichen Weise reduziert, nach Ablauf der vorgeschriebenen Kochdauer die das Kupferoxydul enthaltende Flüssigkeit rasch abgekühlt, ohne zu filtrieren mit genügenden Mengen Kaliumjodidlösung und sodann Schwefelsäure versetzt, und das vom überschüssigen Kupfersulfat ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Die verbrauchte Menge Thiosulfatlösung wird von der bei blinden — ohne Zucker, aber sonst genau so ausgeführten — Versuchen verbrauchten abgezogen.

Da die Reaktion zwischen Kupfersulfat und Jodion genau stöchiometrisch verläuft, liegt es nahe, anzunehmen, daß die aus der Differenz gefundene Menge reduzierten Kupfers ohne weiteres mit Hilfe der für das angewandte Reduktionsverfahren — aber gravimetrische Bestimmung — gültigen Tabellen auf Zucker umgerechnet werden kann. Dies haben auch Schoorl und die späteren Autoren, wie Fresenius und Grünhut angegeben. Schoorl selbst hat allerdings eine eigene empirische Tabelle benutzt; aber die in die Anweisung zur Weinuntersuchung übergegangene Tabelle ist zweifellos aus den gewichtsanalytischen Tafeln berechnet.

Das ist jedoch, wie uns die kritische Durchsicht der älteren Angaben und eigene Versuche lehrten, nicht einwandfrei. Es wird anscheinend für geringe Zuckermengen bei der maßanalytischen Bestimmung ein wenig mehr Kupferoxydul als bei der gravimetrischen, bei größeren Zuckermengen erheblich weniger gefunden. Die Ursachen für diese Abweichungen scheinen erstens darin zu liegen, daß bei der gravimetrischen Bestimmung während des Abfiltrierens und Auswaschens eine kleine Menge des Kupferoxyduls durch Oxydation durch den Sauerstoff der Luft wieder in Lösung gebracht wird, was beim titrimetrischen Verfahren wegfällt. Andererseits wird beim titrimetrischen Verfahren durch die sofortige, sehr wirksame Abkühlung nach beendeter Kochdauer jede Nachreduktion von Kupfersulfat — die bei der gravimetrischen Bestimmung nicht unerheblich ist — abgeschnitten^{4).}

Es erschien daher notwendig, die genaue Beziehung zwischen der Differenz des Thiosulfatverbrauchs beim eigentlichen und beim blinden Versuch zur angewandten Zuckermenge in einer größeren Versuchsreihe nochmals festzustellen und zwar zunächst für Invertzucker.

Für die Versuche stand uns vom Institut für Zuckerindustrie eine reine Saccharose zur Verfügung, deren Zuckergehalt auf gewichtsanalytischem Wege als 100%ig festgestellt wurde. Die jeweils für die einzelnen Versuche angewandten Zuckermengen wurden in einem 200 ccm fassenden Meßkolben, dessen Marke genau dem zehnfachen Inhalt der für die Versuche benutzten Pipette entsprach, in etwa 150 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure (von der Dichte 1,19) unter öfterem Schütteln 5 Minuten lang auf 67–70° in einem Wasserbade erwärmt. Dann wurde abgekühlt, mit einer etwa 40%igen Natronlauge neutralisiert und bei 20° bis zur Marke aufgefüllt. Für die Versuche wurden dann jedesmal mit der dem Kolben entsprechenden Pipette 20 ccm entnommen. Soweit aus einer derartigen Invertzuckerlösung solche geringerer Konzentration durch Verdünnen hergestellt werden sollten, wurde ebenfalls mit aufeinander geeichten Meßgefäßen gearbeitet und der Gleichmäßigkeit wegen außer dem Verdünnungswasser noch die entsprechende Menge Salzsäure und Natronlauge zugefügt, so daß in allen Fällen die gleiche Menge Chlornatrium in der invertierten neutralen Lösung vorhanden war.

Die Analyse der 20 ccm Invertzuckerlösung wurde genau nach der Arbeitsvorschrift in der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines vorgenommen. Zur wirksamen Abkühlung wurde das zur Reduktion benutzte Erlenmeyerkölbchen unmittelbar nach beendeter Kochdauer mit einem kleinen Bechergläschen bedeckt unter einen starken Strahl der Wasserleitung gestellt. Auch für den blinden Versuch wurden der Kupferlösung statt Zuckerlösung 20 ccm Wasser, das die entsprechenden Mengen Salzsäure und Natronlauge enthielt, zugegeben und dann wurde genauso wie beim eigentlichen Versuch erhitzt und abgekühlt. Das benutzte Kaliumjodid hatte sich bei der Prüfung als

¹⁴) N. Schoorl, Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 633 [1899]; über die geschichtliche Entwicklung des Verfahrens siehe E. Rupp u. F. Lehmann, Arch. d. Pharm. 247, 516 [1909]; sowie N. Schoorl u. A. Regenbogen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 56, 191 [1917].

⁸⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 59, 415 [1920].

³⁾ Zentralbl. f. Deutsche Reich, S. 1601, [1920]; „Veröffentlichungen des Reichsgesundheitsamts“ S. 206, [1921]; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel, Beilage Gesetze u. Verordn. S. 93, [1921].

⁴⁾ Den Hinweis auf diese Erklärungsmöglichkeiten verdanken wir Herrn Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

frei von Jodat erwiesen. Die Natriumthiosulfatlösung war mehrfach gegen reinstes Kaliumbichromat eingestellt und war 0,1290 normal.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Übersicht 1 zusammengestellt. In der vorletzten Spalte sind diejenigen Invertzuckermengen angegeben, die sich aus der Titration berechnen würden, wenn man das titrime-

Übersicht 1.

Feststellung des Thiosulfatverbrauchs bei der jodometrischen Bestimmung bekannter Invertzuckermengen.

Angewandt Rohrzucker mg	entspr. Invertzucker mg	Verbr. an Thiosulfat 0,1290 n. f. d. blinden Versuch (Mittel- wert) ccm	Minderverbrauch an Thiosulfat 0,1290 n. ccm	Invertzucker a.d.gra- vimetris. Tafel	Diffe- renz mg	Minderver- brauch an Thiosulfat 0,1 n. ccm		Invertzucker im ganzen mg		Minderver- brauch an Thiosulfat 0,1 n. ccm		Invertzucker im ganzen mg		
						f. d. eigentlichen Versuche Einzel- Mittel- werte in ccm	0,1 n. ccm	12	40,0	0,36	13	43,6	0,37	
11,93	12,55	21,31	18,33 18,35	18,34 18,35	2,97	3,83	13,00	+ 0,45	0	—	0,32	12	40,0	0,36
14,27	15,02	„	17,70 17,70	17,70 17,70	3,61	4,66	15,42	+ 0,40	1	3,2	0,32	13	43,6	0,37
19,04	20,04	„	16,59 16,59	16,59 16,59	4,72	6,09	20,50	+ 0,46	2	6,4	0,33	14	47,3	0,36
19,94	20,99	„	16,35 16,37	16,36 15,42	4,95	6,89	21,40	+ 0,41	3	9,7	0,33	15	50,9	0,36
23,83	25,09	„	15,44 15,40	15,42	5,89	7,60	25,40	+ 0,31	4	13,0	0,33	16	54,5	0,37
28,53	30,03	„	14,24 14,24	14,24	7,07	9,12	30,40	+ 0,37	5	16,3	0,33	17	58,2	0,37
33,05	34,79	„	13,15 13,17	13,16 13,16	8,15	10,52	35,00	+ 0,21	6	19,6	0,33	18	61,9	0,39
38,16	40,17	„	12,02 12,00	12,01	9,32	12,00	39,90	- 0,27	7	22,9	0,33	19	65,8	0,39
39,88	41,98	„	11,60 11,62	11,61 11,61	9,70	12,52	41,70	- 0,28	8	26,2	0,34	20	69,7	0,39
44,04	46,36	„	10,57 10,57	10,57	10,61	13,69	46,40	+ 0,04	9	29,6	0,34	21	73,6	0,40
47,66	50,17	„	9,73 9,81	9,82	11,49	14,83	49,10	- 1,07	10	33,0	0,34	22	77,6	0,41
52,27	55,02	„	8,78 8,82	8,80	12,51	16,14	53,50	- 1,52	11	36,4	0,34	23	81,7	0,41
57,06	60,06	„	7,75 7,74	7,75	13,56	17,50	58,10	- 1,96			0,36			
61,58	64,82	„	6,81 6,79	6,80	14,51	18,72	62,30	- 2,52						
66,09	69,57	„	5,76 5,78	5,77	15,54	20,06	66,70	- 2,87						
71,37	75,13	„	4,78 4,76	4,77	16,54	21,34	71,15	- 3,98						
76,31	80,33	„	3,71 3,72	3,72	17,59	22,70	75,80	- 4,53						

trisch gefundene reduzierte Kupfersulfat auf mg Cu oder CuO umrechnet und aus einer für das benutzte Reduktionsverfahren gültigen Tafel, z. B. der Tafel V der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines, die entsprechende Menge Invertzucker abliest, die, wie die letzte Spalte zeigt, mit der tatsächlich angewandten nicht zusammenfällt.

Wie man sieht, sind die Fehler namentlich von etwa 50 mg Invertzucker an erheblich. Zur Aufstellung einer fehlerfreien Tafel wurden die tatsächlich angewandten mg Invertzucker gegen die dem reduzierten Cu entsprechenden ccm 0,1 n. Thiosulfat graphisch aufgetragen, wobei sich eine sehr schwach gekrümmte Kurve ergab. Aus dieser konnten für ganze ccm 0,1 n. Thiosulfatlösung die entsprechenden Mengen Invertzucker abgelesen werden. Diese Zahlen sind nebst den ganz regelmäßig ansteigenden Differenzen, die zur Interpolation für die ccm-Bruchteile dienen, in Übersicht 2 zusammengestellt.

Der einzige Nachteil dieses einfachen und sicheren Bestimmungsverfahrens liegt in seinen hohen Kosten, die durch den Verbrauch von 2 g Jodkalium für jede Titration bedingt sind. Dem sucht das von G. Bruhns⁵⁾ angegebene Verfahren abzuhelpfen, bei dem ein großer Teil des Kaliumjodids durch Rhodankalium ersetzt wird. Das in der Flüssigkeit suspendierte Cuprooxyd geht dann nicht in Cuprojodid, sondern in das viel schwerer lösliche Cuprorhodanid über, und ebenso setzt sich das aus dem überschüssigen Kupfersulfat durch Jodion gebildete Cuprojodid mit dem Rhodanion zu Cuprorhodanid um, soweit dieses nicht schon unmittelbar aus Cuprisulfat und Rhodanion entstanden ist. Das verbrauchte Jodion aber wird durch die Titration mit Thiosulfat ständig regeneriert, so daß man mit einer verhältnismäßig kleinen Menge Kaliumjodid neben Kaliumrhodanid auskommt.

Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens unter Beachtung aller von Bruhns angegebenen Vorschriften erwies sich die Ausführung bei einiger Übung als einfach. Es zeigte sich jedoch, daß besonders bei Zuckermengen von 50 mg und mehr die nach Bruhns ausgeführte Titration unter Benutzung der von ihm selbst mitgeteilten Umrech-

nungstafel⁶⁾ fehlerhafte — zu hohe — Zuckerbefunde ergab. Bei langwierigen Versuchen, diese Unstimmigkeiten aufzuklären, stellte sich ein schon von Bruhns selbst angegebener Mangel des Verfahrens heraus, der dessen Anwendbarkeit wesentlich beeinträchtigt, nämlich der Einfluß der Zeitdauer der Titration auf das Ergebnis. Es

Übersicht 2.

Tafel zur Berechnung des Invertzuckers bei der jodometrischen Bestimmung.

Minderver- brauch an Thiosulfat 0,1 n. ccm	Invertzucker		Minderver- brauch an Thiosulfat 0,1 n. ccm	Invertzucker	
	im ganzen mg	für je 0,1 ccm mg		im ganzen mg	für je 0,1 ccm mg
0	—	0,32	12	40,0	0,36
1	3,2	0,32	13	43,6	0,37
2	6,4	0,33	14	47,3	0,36
3	9,7	0,33	15	50,9	0,36
4	13,0	0,33	16	54,5	0,37
5	16,3	0,33	17	58,2	0,37
6	19,6	0,33	18	61,9	0,39
7	22,9	0,33	19	65,8	0,39
8	26,2	0,34	20	69,7	0,39
9	29,6	0,34	21	73,6	0,40
10	33,0	0,34	22	77,6	0,41
11	36,4	0,34	23	81,7	0,41
	0,36				

ist vorgeschrieben, nach Zugabe der Kaliumjodidrhodanidlösung und Ansäuerung sofort rasch Thiosulfat zulaufen zu lassen, weil andernfalls das Rhodanion vom Cuprisalz zerstört und infolgedessen zu wenig Thiosulfat verbraucht wird. Bruhns erwähnt jedoch, daß — wenn man nicht unnötig Zeit vor oder bei der Messung verstreichen läßt — die Gefahr einer Störung vermieden werden kann. Dies erscheint aber nach unseren Versuchen recht bedenklich, denn selbst wenn man unverzüglich nach der Ansäuerung mit der Titration beginnt, macht die verschiedene Schnelligkeit des Zulaufenlassens der Thiosulfatlösung noch Abweichungen von ganzen Kubikzentimetern aus!

Zum Beispiel wurden in einem blinden Versuche folgende Mengen einer 0,1290 n. Thiosulfatlösung verbraucht, wenn man diese unter beständigem Schütteln und ohne Zeitverlust zugab:

tropfenweise	17,20 ccm
etwa $\frac{1}{4}$ ccm-weise	19,46 ccm
$\frac{1}{2}$ "	20,32 ccm
2 "	21,43 ccm

Derartige Unterschiede können natürlich, auch wenn man besten Willens ist, "sofort" und "rasch" zu titrieren, große Fehler verursachen. Es ist vielleicht denkbar und scheint nach den Erfahrungen von Bruhns und anderen möglich, daß man bei großer Übung und ständiger Anwendung dieser Methode, etwa in Zuckerkörpern, gleichmäßig genug arbeitet, um Ergebnisse zu erzielen, die unter sich und mit den nach einer empirischen Tabelle erhaltenen Werten ausreichend übereinstimmen. Zur allgemeinen Benutzung können wir jedoch, um Enttäuschungen zu verhüten, das Verfahren in seiner bisherigen Form nicht empfehlen, so wünschenswert auch die Ersparnis an Jod sein mag.

Man wird sich einstweilen weiter an das bewährte rein jodometrische Verfahren halten müssen, für dessen Benutzung die oben gegebene Umrechnungstafel als bequemes Hilfsmittel empfohlen wird.

[A. 213.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Am 25. Oktober 1922 verstarb im Alter von fast 70 Jahren Hofrat Dr. Forster-Plauen, der langjährige Vorsitzende der Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker und langjähriges Vorstandsmitglied und Mitbegründer des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, sowie Begründer und langjähriger Herausgeber des Organs dieses Verbandes, der Zeitschrift für öffentliche Chemie. Er hat sich namentlich um die Standesvertretung der öffentlichen Chemie große Verdienste erworben.

⁵⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 38, 73 [1899]; 55, 23 [1916]; 58, 128 [1919]; 59, 337 [1920]; Chem. Ztg. 42, 301 [1918]; 45, 486 [1921].

⁶⁾ Chem. Ztg. 45, 486 [1921].