

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 titrimetrische

## Übersicht 1.

Feststellung des Thiosulfatverbrauchs bei der jodometrischen Bestimmung bekannter Invertzuckermengen.

Angewandt		Verbr. an Thiosulfat 0,1290 n.		Minderverbrauch an Thiosulfat		Invertzucker		
Rohr- zucker	entspr. Invert- zucker	f. d. blinden Versuch (Mittel- wert) ccm	f. d. eigentlichen Versuche Einzel- Mittel- werte in ccm	0,1290 n.	0,1 n.	a. d. gra- vimetr. Tafel	Diffe- renz	
mg	mg			ccm	ccm	mg	mg	
11,93	12,55	21,31	18,33 18,35	18,34	2,97	3,83	13,00	+ 0,45
14,27	15,02	"	17,70 17,70	17,70	3,61	4,66	15,42	+ 0,40
19,04	20,04	"	16,59 16,59	16,59	4,72	6,09	20,50	+ 0,46
19,94	20,99	"	16,35 16,37	16,36	4,95	6,39	21,40	+ 0,41
23,83	25,09	"	15,44 15,40	15,42	5,89	7,60	25,40	+ 0,31
28,53	30,03	"	14,24 14,24	14,24	7,07	9,12	30,40	+ 0,37
33,05	34,79	"	13,15 13,17	13,16	8,15	10,52	35,00	+ 0,21
38,16	40,17	"	12,02 12,00	12,01	9,32	12,00	39,90	— 0,27
39,88	41,98	"	11,60 11,62	11,61	9,70	12,52	41,70	— 0,28
44,04	46,36	"	10,57 10,57	10,57	10,61	13,69	46,40	+ 0,04
47,66	50,17	"	9,73 9,81	9,82	11,49	14,83	49,10	— 1,07
52,27	55,02	"	8,78 8,82	8,80	12,51	16,14	53,50	— 1,52
57,06	60,06	"	7,75 7,74	7,75	13,56	17,50	58,10	— 1,96
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. Bruhns<sup>5)</sup> angegebene Verfahren abzuwehren, bei dem ein großer Teil des Kaliumjodids durch Rhodankalium ersetzt wird. Das in der Flüssigkeit suspendierte Cuproxyd 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-

nungstafel<sup>6)</sup> 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.

Minderverbrauch an Thiosulfat 0,1 n. ccm	Invertzucker		Minderverbrauch 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	0,36	23	81,7	

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 Zulaufens 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 Zuckerlaboratorien, 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 Hochschulschulnachrichten.

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 Ständevertretung der öffentlichen Chemie große Verdienste erworben.

<sup>6)</sup> Chem. Ztg. 45, 486 [1921].

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