

für Kunstseide Erfahrungssatz ist, nämlich, daß Zusätze vielfach die Festigkeit herabsetzen.

Neben Filmfällungsversuchen wurden auch Spinnversuche mit einer einfachen Apparatur ausgeführt, die der von v. Frank, Krüger und Wolff<sup>22)</sup> für Acetatseide beschriebenen ähnlich war. Der flüssige Faden wurde in eine horizontale Rinne gepreßt, die das Fällbad enthielt; man kann dann am Ende der Rinne bequem aufspulen. An den Fäden ließen sich die bei den Filmen beobachteten Nachteile ebenfalls nicht so weit beseitigen, daß auf einen wesentlichen Erfolg gehofft werden konnte. Zudem konnte die Bildung von Gasblasen im gefällten Material, die auf der Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Resten von Sulfid herrühren und leicht Fadenbruch herbeiführen, durch Zusatz verschiedenster Oxydationsmittel nicht ganz verhindert werden. Die Oxydationsmittel, die in möglichst konzentrierter Form zugesetzt werden mußten, um die günstige hohe Eiweißkonzentration aufrechtzuerhalten, wirkten meist fälschlich auf die peptisierende Substanz.

Da Cystin durch eine Lösung von metallischem Natrium in verflüssigtem Ammoniak reduzierbar ist<sup>23)</sup>, hatten wir Wolle den gleichen Bedingungen unterworfen. Eine Löslichkeit konnte jedoch nicht erzielt werden, auch in anderen Mitteln, wie Ameisensäure oder Salzlösungen nicht.

#### Bakterien.

Gewisse Bakterienarten vermögen ebenfalls das sonst auch gegen Fermente so widerstandsfähige Wollkeratin

stark anzugreifen<sup>24)</sup>. Es tritt bei diesem Angriff, der in feuchter Wolle bei Gegenwart geringer Alkalimengen und bei etwas erhöhter Temperatur leicht von selbst einsetzt, insofern ein besonderer Abbau ein, als die Bakterien die Kittsubstanz der Rindenschicht bevorzugen. Man kann also mit Hilfe der auf Wolle stets vorhandenen Mikroben, wie oben mit  $H_2SO_4$ , die spindelförmigen Zellen aus dem Innern der Faser isolieren. Es dürfte nun die Möglichkeit bestehen, aus diesem Material geformte Gebilde herzustellen, indem man die langen Zellen in einem fällbaren Medium verteilt und die Mischung durch Düsen verspinnt; durch ein Strecken im halbfesten Zustand müßte sich eine Ausrichtung der Zellen und dadurch wahrscheinlich eine Verfestigung des gefällten Produktes erzielen lassen.

#### Zusammenfassung.

Aus der hier gegebenen Zusammenstellung ersieht man, daß mit den Stoffen, die bis heute als Dispergierungsmittel für wasserunlösliche Eiweißstoffe und hochmolekulare Naturstoffe überhaupt in Frage kommen, das Problem, Keratin in technischem Maßstab schonend aufzulösen, nicht zu lösen ist. In allen Fällen scheint, soweit überhaupt ein Angriff der genannten Chemikalien auf die Wollsubstanz stattfindet, die typische Struktur des Eiweißstoffs sofort verlorenzugehen, so daß der wieder abgeschiedene Körper sich grundsätzlich vom genuine Keratin unterscheidet.

[A. 39.]

<sup>22)</sup> Diese Ztschr. 44, 342 [1931].

<sup>23)</sup> V. du Vigneaud, Audrieth, Loring, J. Amer. chem. Soc. 52, 4500 [1930].

<sup>24)</sup> Vgl. u. a. R. Burgess, J. Text. Inst. 19, 315 [1928]; J. Bartsch, Mellands Textilber. 12, 760 [1931]; 13, 21 [1932]; Gabriel, J. Text. Inst. 23, 171 [1932].

## Versuche zur Herstellung von Fließkohle aus Braunkohlenstaub und Braunkohlenteeröl.

Von Dr. ERICH BUCHHOLZ, Dresden.

(Eingeg. 9. April 1936.)

Mitteilung aus dem Institut für Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Dresden.

Bereits während des Krieges sind in der amerikanischen Marine Versuche unternommen worden, Heizöl durch Verwendung von Gemischen aus Öl und Kohlenstaub zu ersetzen bzw. zu strecken. Volkswirtschaftlich ist dieses „Kohlenöl“ („fixated Oil“), heute allgemein unter dem Namen „Fließkohle“ bekannt, von nicht zu unterschätzender Bedeutung, weil es die Möglichkeit bietet, für bestimmte Zwecke 40–60% des Heizöles durch Kohle zu ersetzen, und außerdem der Heizwert der „Fließkohle“ — auf den gleichen Laderaum bezogen — höher ist als der des reinen Heizöles oder des Kohlenstaubes allein.

Praktische Erfolge sind bisher fast ausschließlich mit „Fließkohlen“ erzielt worden, welche Steinkohlenstaub in Mineral- oder Teerölen suspendiert enthalten. Das Problem, die Entmischung solcher Systeme zu verhindern, also die Steinkohlenstaubteilchen wenigstens für die von der Praxis geforderten Zeiträume mit Hilfe von geeigneten Schutzkolloiden (Fixateuren) schwebend zu erhalten, darf man heute als gelöst betrachten.

Es lag nahe, diese Untersuchungen auch auf Braunkohlenstaub auszudehnen. Die folgenden Versuche hatten den Zweck, die Grenzen der Aufnahmefähigkeit eines Braunkohlenteeröles, die Suspensierbarkeit von Braunkohlenstaub und die Stabilitätsbedingungen für solche Gemische zu studieren.

Verwendet wurde ein mitteldeutscher Braunkohlenstaub:

Rückstand auf 900-Sieb: 1,4%  
Rückstand auf 4900-Sieb: 17,4%  
Wassergehalt: etwa 12%  
Aschegehalt: 7,4%

Braunkohlenteeröl:

spez. Gew.: 0,960–0,990 (20°)  
Viscosität bei 20°: 2,5–3,5 Englergrade  
Wassergehalt: 1–2%

Bereits die ersten Versuche zeigten, daß die Grenze der Aufnahmefähigkeit bei einem Zusatz von 40% Braunkohlenstaub erreicht ist und daß die Mischungen infolge Quellung des Kohlenstaubes mit der Zeit immer zähflüssiger werden.

Es wurde deshalb zunächst systematisch der zeitliche Verlauf der Viscositätszunahme verschiedener Mischungen mit steigendem Gehalt an Braunkohlenstaub mit Hilfe des Kämpfschen Rotationsviscosimeters (Spindler & Hoyer) untersucht. Das Prinzip dieses Viscosimeters besteht darin, daß ein in der zu untersuchenden Flüssigkeit hängender zylindrischer Drehkörper durch ein über eine Rolle ablaufendes Gewicht in Drehung versetzt und die Fallgeschwindigkeit des Zuggewichtes gemessen wird. Die gemessene Fallzeit (bei gleichbleibender Fallstrecke) wurde durch die Fallzeit dividiert, die bei der Messung der Viscosität des reinen Braunkohlenteeröles beobachtet worden war; die im folgenden angegebenen Viscositätswerte sind demnach relative Viscositäten (Braunkohlenteeröl = 1).

#### Viscositätsmessungen (25°).

Die Zunahme der Viscosität tritt merkbar erst bei einem Gehalt von 30% Braunkohlenstaub, darüber in immer stärkerem Maße in Erscheinung.

Nr.	Braunkohlen- staub %		Fallzeit s	Relative Viscosität
1	0		1,90	1,00
2	10		2,00	1,05
3	20		2,40	1,26
4	30	Anfangswert:	4,60	2,42
		Endwert:	4,85	2,55
		nach Beginn des Versuchs h		
5	35	$\frac{3}{4}$	5,36	2,8
		3	7,06	3,7
		10	11,55	6,1
		25	15,1	8,0
		56	17,5	9,2
		72	19,2	10,1
		4 × 24	18,6	9,8
		6 × 24	19,4	10,2
		24 × 24	23,8	12,5
		80 × 24	25,5	13,4
6	40	$\frac{3}{4}$	16,4	8,6
		$2\frac{1}{4}$	28,5	15
		9	61,5	32
		24	71,5	38
		55	83,5	44
		72	90	47
		4 × 24	77,4	41
		5 × 24	90	47
		24 × 24	130	68
7	45	$\frac{3}{4}$	76	40
		2	148	78
		20	290	153
		70	380	200
		weiter zunehmend, bis nicht mehr meßbar		
8	50	1	550	290
		16	nicht meßbar	∞

Noch deutlicher geht die starke Zunahme der Viscosität mit der Zeit und mit steigendem Gehalt an Braunkohlenstaub (über 30%) aus Abb. 1 und 2 hervor.

Die praktische Grenze der Aufnahmefähigkeit des Teeröles ist bei einem Zusatz von 40% Braunkohlenstaub erreicht, darüber hinaus werden die Suspensionen teerartig zähflüssig und erstarren schließlich zu festen, nicht mehr fließenden, zerbröckelnden Massen.

Zum Vergleich wurde ferner die Viscosität 35%iger Suspensionen von Braunkohlenstaub in Steinkohlenteeröl und in Mineralöl verfolgt:

Nr.	nach Beginn des Versuchs h	Fallzeit s	Relative Viscosität
9	Reines Steinkohlenteeröl: + 35% Braunkohlenstaub	1,8	1,0
	$1\frac{1}{2}$	3,5	1,9
	6	4,2	2,3
	24	4,8	2,6
	48	5,3	2,9
	72	5,4	3,0
	5 × 24	5,2	2,9
	6 × 24	5,6	3,1
	10 × 24	5,8	3,2
	60 × 24	6,8	3,7
10	Reines Mineralöl: + 35% Braunkohlenstaub	1,7	1,0
	$1\frac{1}{2}$	2,0	1,2
	6	2,1	1,2
	24	2,1	1,2
	48	2,1	1,2
	72	2,1	1,2
	5 × 24	2,3	1,3
	6 × 24	2,3	1,3
	10 × 24	2,3	1,3
	60 × 24	2,4	1,4

In Abb. 3 sind die zeitlichen Änderungen der Viscosität 35%iger Suspensionen von Braunkohlenstaub in Braunkohlenteeröl, Steinkohlenteeröl und Mineralöl zusammengestellt. (Die geringen Abweichungen der Zähigkeiten der einzelnen reinen Öle konnten dabei vernachlässigt werden.) Aus der Abbildung geht deutlich hervor, daß der Braunkohlenstaub in Mineralöl gar nicht und in Steinkohlenteeröl nicht annähernd so stark quillt wie in Braunkohlenteeröl.

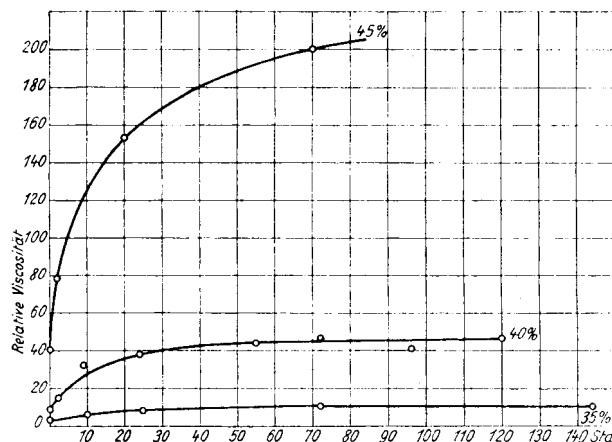


Abb. 1. Zunahme der relativen Viscosität mit der Zeit.

#### Stabilität der Fließkohle.

Die wichtigste Voraussetzung für die praktische Verwendbarkeit der „Fließkohlen“ ist die Beständigkeit des Verteilungszustandes. Eine merkbare Sedimentation der suspendierten Kohleteilchen darf im Verlaufe von einigen Monaten nicht eintreten. Nach dem *Stokesschen* Gesetz ist die Absetzgeschwindigkeit um so kleiner, je kleiner die schwebenden Teilchen, je geringer der Dichteunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel und je größer die Viscosität des letzteren ist.

Die Entmischung wurde im *Wiegnerschen* Sedimentationsapparat verfolgt, dessen Fallrohr mit einer 10%igen Braunkohlensuspension gefüllt wurde, während das Ver-

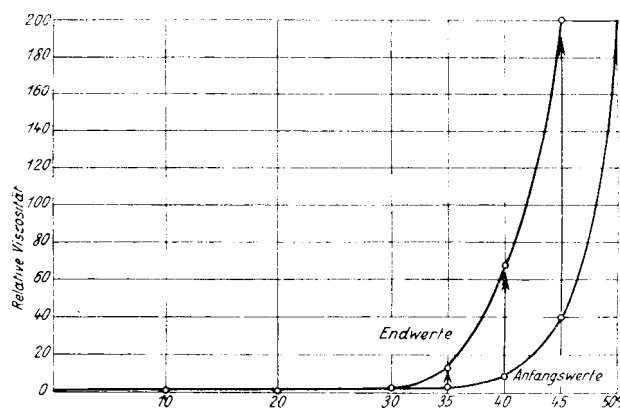


Abb. 2. Zunahme der relativen Viscosität mit der Konzentration.

gleichsrohr das reine Teeröl enthielt. Die Tabelle enthält die Niveau-Unterschiede zwischen Fallrohr und Vergleichsrohr.

Stunden nach Beginn des Versuchs:	Niveau-Unterschied mm
0	13,5
1	11,5
2	10,0
16	5,0
24	4,0
40	2,0
88	0,0

Nach 4 bis höchstens 8 Tagen hatten sich die 10%igen Suspensionen stets vollständig entmischt. Dabei war es gleichgültig, ob der Braunkohlenstaub in Braunkohlenteeröl, Steinkohlenteeröl oder Mineralöl dispergiert war. Das Volumen der sedimentierten Kohle war aber unter Braunkohlenteeröl doppelt so groß wie unter Mineralöl, die Kohle war demnach in Braunkohlenteeröl stark gequollen. Das Steinkohlenteeröl nahm wiederum eine Mittelstellung ein (vgl. Abb. 3).

Wenn man nun — wie es *Benthin*<sup>1)</sup> empfiehlt — dem Braunkohlenteeröl so viel Braunkohlenstaub zusetzt, daß ein „gewisser maximaler Quellungszustand erreicht“ ist, daß also das gesamte Teeröl von der Kohle gebunden wird, dann kann zwar keine merkbare Sedimentation mehr eintreten, die sich durch Ansammlung reinen Öles an der Oberfläche zu erkennen gibt, dafür sind aber solche Systeme bereits viel zu zähflüssig und verfestigen sich mit der Zeit nach unten zu immer mehr, so daß ihre praktische Verwendbarkeit sehr fraglich erscheint.

Eine feinere Mahlung des Braunkohlenstaubes (durch 48stündige Behandlung in der Kugelmühle) war ohne Einfluß auf die Stabilität der Fließkohle. Selbst bei vorsichtigstem Eintragen des Staubes in das Öl ist nämlich Klümpchenbildung nicht zu vermeiden, und die suspen-

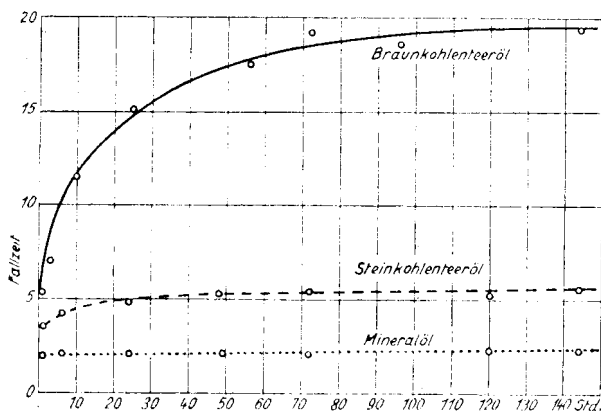


Abb. 3.

dierten Teilchen stellen infolgedessen höhere Aggregate der ursprünglichen Primärteilchen dar.

Hingegen läßt sich eine Erhöhung des Dispersitätsgrades und damit der Stabilität dadurch erreichen, daß man den Braunkohlenstaub zusammen mit der erforderlichen Menge Braunkohlenteeröl in der Kugelmühle behandelt. Im Gegensatz zu den vorher genannten Systemen zeigen die letzteren unter dem Mikroskop eine äußerst gleichmäßige feine Verteilung des Kohlenstaubes. Eine so hergestellte 10%ige Suspension zeigte im *Wiegner*schen Apparat nach 4 Wochen noch keine merkbare Sedimentation, erst nach einigen Monaten war Entmischung eingetreten. Die Erhöhung der Stabilität ist in diesem Falle wohl nicht nur auf die Erhöhung des Dispersitätsgrades, sondern auch auf die stark erhöhte Quellungswirkung zurückzuführen, die eine Verringerung des Dichteunterschiedes zwischen Öl und dispergierten Kohlepartikeln zur Folge hat. Die stärkere Quellungswirkung ist auch der Grund dafür, daß das „Quellungsmaximum“ oder, besser gesagt, die Grenze der Aufnahmefähigkeit bei solchen in der Kugelmühle hergestellten Fließkohlen mit einem Braunkohlenstaubgehalt von 30% erreicht ist.

Auf die gleiche Weise in der Kugelmühle hergestellte Suspensionen von Braunkohlenstaub in Mineralöl waren bereits nach 4 Tagen vollständig entmischt.

## Ursachen der Quellung.

Die oben mitgeteilten Befunde schienen zunächst die Auffassung *Benthins* (l. c.) zu bestätigen, welcher annimmt, daß die kreosotischen Bestandteile des Braunkohlenteeröles für die Quellung verantwortlich zu machen sind. In der Tat geht die Quellung ganz erheblich zurück, wenn man das Braunkohlenteeröl vorher durch Behandlung mit Natronlauge, Waschen und Trocknen von den sauren Bestandteilen weitgehend befreit. Nach dieser Auffassung müßte es möglich sein, dem Braunkohlenteeröl die kreosotischen Bestandteile durch Behandlung mit Braunkohlenstaub zu entziehen. Die beiden folgenden Versuche schienen dies zu bestätigen:

1. Eine 30%ige Fließkohle wurde mehrere Monate sich selbst überlassen und nach ihrer vollständigen Entmischung das oben schwimmende Öl nochmals zur Herstellung eines 35%igen Gemisches benutzt. Die Viscosität des neuen Gemisches war anfangs genau so groß wie bei Verwendung frischen Teeröles und nahm im Verlauf von 5 Tagen, in denen sonst die Viscosität auf das 4fache gestiegen war, nur wenig (auf ungefähr das Doppelte) zu.

2. In vier Reagensgläsern von gleichem Durchmesser und Fassungsvermögen wurden 5-, 10-, 20- und 30%ige Mischungen sich selbst überlassen. Die Schütthöhe des Braunkohlenstaubes betrug (in Millimeter):

	(5 %)	(10 %)	(20 %)	(30 %)
vor der Mischung mit Braunkohlenteeröl...	13	26	52	78
nach vollständiger Entmischung .....	43	57	85	105
Zunahme in Millimeter	30	31	33	27

Die Volumenzunahme erfolgt also nicht proportional der verwendeten Menge Braunkohlenstaub, sondern jedesmal um den gleichen Betrag. Der Befund besagt, daß ein bestimmter Bestandteil des Teeröles, der bereits von 5% Braunkohlenstaub vollständig aufgenommen wird, die Quellung verursacht. Dieser Bestandteil ist aber, wie die weiteren Versuche erwiesen, nicht das „Kreosot“ allein, sondern vor allem das im Braunkohlenteeröl enthaltene Wasser.

Für die folgenden Versuche wurde der lufttrockene Braunkohlenstaub vorsichtig im Kohlensäurestrom bei 105–110° von jeder Spur Feuchtigkeit befreit. Der Gewichtsverlust betrug 11,4%.

1. Für Versuch 5 (s. o.) waren 35 g lufttrockener Braunkohlenstaub (= 31 g Kohle + 4 g Wasser) mit 65 g Teeröl gemischt worden. Im folgenden Versuch wurden 31 g getrocknete Kohle mit 65 g Braunkohlenteeröl gemischt. Die Anfangsviscosität dieser Mischung war geringer als bei Verwendung wasserhaltiger Kohle und nahm im Verlaufe von 18 Tagen nur

nach Beginn des Versuchs h	Fallzeit s	Relative Viscosität
1 1/2	3,6	1,9
6	3,7	1,9
27	4,0	2,1
48	3,7	1,9
80	3,9	2,1
98	3,9	2,1
123	4,2	2,2
170	4,5	2,4
17 x 24	5,4	2,8
18 x 24	5,5	2,9
nach Zusatz von 4 g Wasser		
1 1/2	14,7	7,7
24	26,3	13,8
	weiter zunehmend	

<sup>1)</sup> *Benthin*, diese Ztschr. 46, 742 [1933].

unwesentlich zu, nach 18 Tagen wurden 4 g Wasser unter gutem Umrühren hinzugesetzt, worauf die Viscosität sprunghaft auf den fünffachen Wert anstieg, der ungefähr dem Wert entsprach, welchen die mit wasserhaltiger Kohle angesetzte Mischung in der gleichen Zeit erreicht hatte.

2. In einem weiteren Versuch wurden 31 g getrockneter Braunkohlenstaub mit 4 g Wasser versetzt (die Aufnahme des Wassers erfolgte unter starker Wärmeentwicklung) und dann mit 65 g Braunkohlenteeröl gemischt. Der Verlauf der Viscositätszunahme war der gleiche wie in Versuch 5. Nach 15 Tagen hatte die relative Viscosität den Wert 11,1 erreicht und stieg nach nochmaliger Zugabe von 4 g Wasser innerhalb von 3 Tagen auf den Wert 19,4.

3. In vier Reagensgläsern von gleichem Durchmesser und Fassungsvermögen wurden 10%ige Suspensionen hergestellt aus:

1. Kohle (getrocknet) + Braunkohlenteeröl (getrocknet)
2. Kohle (wasserhaltig) + Braunkohlenteeröl (getrocknet)
3. Kohle (getrocknet) + Braunkohlenteeröl (wasserhaltig)
4. Kohle (wasserhaltig) + Braunkohlenteeröl (wasserhaltig)

Die Schütthöhe des Braunkohlenstaubes vor der Mischung mit Öl betrug in allen Gläsern 20 mm,

	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)
nach vollständiger Entmischung .....	27	35	37	45 mm
Zunahme in Millimeter	7	15	17	25 mm

4. Vier Reagensgläser wurden mit je 20 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Suspension von lufttrockenem Braunkohlenstaub in Mineralöl beschickt (Schichthöhe 130 mm) und mit folgenden Zusätzen versehen:

Zusatz .....	(1.) —	(2.) 1 cm <sup>3</sup> Wasser	(3.) 1 cm <sup>3</sup> m-Kresol	(4.) 1 cm <sup>3</sup> Wasser 1 cm <sup>3</sup> m-Kresol
Schichthöhe der Kohle nach Entmischung .....	23	39	30	53 mm
Zunahme im Vergleich zu (1.)		16	7	30 mm

Wenn man durch Umschütteln für gute Durchmischung und feine Verteilung des Wassers sorgt, nimmt der Braunkohlenstaub auch in Mineralöl Wasser auf; sehr erleichtert wird diese Aufnahme durch die Gegenwart von Kresol (Braunkohlenstaub schwimmt, wie ein einfacher Versuch lehrt, auf Wasser, ohne benetzt zu werden, er wird jedoch sofort benetzt und sinkt unter, wenn man dem Wasser einen oberflächenaktiven Stoff wie Phenol oder Kresol zusetzt).

Die Wiederholung des letzten Versuches mit wasserfreiem, getrocknetem Braunkohlenstaub und getrocknetem Mineralöl ergab, daß andererseits m-Kresol für sich allein bei Abwesenheit von Wasser gar nicht oder kaum merkbar aufgenommen wird.

### Ergebnis.

Die starke Quellung des Braunkohlenstaubes in Braunkohlenteeröl kommt demnach erst durch die kombinierte Wirkung des Wassers und der kreosotischen Bestandteile des Teeröles zustande. Dabei ist es gleichgültig, ob das Wasser als Bestandteil des Öles oder der Kohle in das System eingeführt wird. Die starke Quellungswirkung eines Zusatzes von Alkali in konzentrierter wäßriger Lösung, wie er zur Erhöhung der Stabilität der Mischungen vorgeschlagen wurde (s. *Benthin*, l. c.), ist in erster Linie auf das damit eingeführte Wasser zurückzuführen. [A. 40.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über jodometrische Zuckerbestimmung.

Von Dr. JOSEF BITSKEI.

(Eingeg. 28. März 1936.)

Aus dem II. Chemischen Institut der königlich ungarischen Pázmány-Péter-Universität zu Budapest.

Die älteste und am allgemeinsten gebrauchte Zuckerbestimmung besteht aus zwei voneinander unabhängigen Teilen und zwar 1. aus dem Oxydationsreduktionsprozeß in alkalischem Medium zwischen dem zweiwertigen Kupfer und dem Zucker und 2. aus der Bestimmung der Menge des entstandenen Cuprooxyds bzw. des verbrauchten zweiwertigen Kupfers. Da ein stöchiometrischer Zusammenhang nicht vorhanden ist, scheint eine Verbesserung der Methode zurzeit nur durch günstigere Versuchsbedingungen und durch eine genauere Bestimmung des Cuprooxyds möglich.

1. Die Reduktion der alkalischen Kupfersalzlösung wird am zweckmäßigsten im großen und ganzen nach der von *Schoorl*<sup>1)</sup> empfohlenen, aber von uns etwas abgeänderten Arbeitsweise ausgeführt.

Notwendig sind 1. Lösung A, die 69,28 g Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) im Liter enthält; 2. Lösung B, die 346 g Seignettesalz und 100 g Natriumhydroxyd im Liter enthält; 3. linsengroße Marmorstückchen, um ein gleichmäßiges Sieden zu erreichen.

Zu der abgemessenen Menge Zuckerlösung (5—20 cm<sup>3</sup>) in einem 300-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben gibt man aus einer Bürette 10 cm<sup>3</sup> Lösung A, verdünnt mit dest. Wasser auf 40 cm<sup>3</sup>, fügt einige Marmorstückchen hinzu und schließlich 10 cm<sup>3</sup> Lösung B. Dann wird erhitzt; dazu muß der Brenner vorher so eingestellt werden, daß die Siedetemperatur in genau 3 min erreicht wird. Jetzt wird der Brenner durch

einen zweiten mit kleinerer Flamme ersetzt, so daß die Flüssigkeit gerade noch eben siedet. Nach genau 2 min bricht man das Erhitzen ab, kühlt den Kolben mit Wasser, schüttelt den Inhalt mit 20—30 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gut durch und läßt in schräger Lage absitzen.

2. Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurde eine kürzlich veröffentlichte Methode gewählt, die auf der Reaktion von Cupri- und Thiosulfationen beruht<sup>2)</sup>.

Außer  $\frac{n}{5}$  oder  $\frac{n}{10}$  Natriumthiosulfatlösung sind notwendig  $\frac{n}{10}$  Jodlösung, festes Kaliumjodid, 10%ige Essigsäure, 10%ige Kaliumrhodanidlösung und Stärkelösung.

Die gesuchte Zuckermenge kann man nun auf zwei Wegen ermitteln. Bei der direkten Bestimmung muß man zuerst Niederschlag und Lösung durch Filtrieren oder Dekantieren trennen und dann das Cuprooxyd zu Cuprioxyd oxydieren. Kürzer ist die indirekte Bestimmung, bei der man das nicht reduzierte Kupfer bestimmt und von dem ursprünglich vorhandenen abzieht.

Zuerst muß die mit 10 cm<sup>3</sup> der Lösung A äquivalente Menge Thiosulfat bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden aus einer Bürette 10 cm<sup>3</sup> Lösung A in einen 300-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben gemessen und zu dieser Lösung 30 cm<sup>3</sup> dest. Wasser, 5—10 Marmorstückchen und 10 cm<sup>3</sup> Lösung B gegeben; diese Mischung wird 3 + 2 min lang erwärmt bzw. schwach gekocht, gerade so wie bei der Zuckerbestimmung selbst („leere Probe“). Dann wird die abgekühlte Lösung mit 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{5}$ , bzw. 40 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Natrium-

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 12, 633 [1899]; Z. analyt. Chem. 56, 191 [1917].

<sup>2)</sup> Bitskei, Z. analyt. Chem. 102, 35 [1935].