

unwesentlich zu, nach 18 Tagen wurden 4 g Wasser unter gutem Umrühren hinzugesetzt, worauf die Viscosität sprungartig auf den fünfachen 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 (Schütthöhe 130 mm) und mit folgenden Zusätzen versehen:

Zusatz .....	{	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)
		—	1 cm <sup>3</sup> Wasser	1 cm <sup>3</sup> m-Kresol	1 cm <sup>3</sup> Wasser 1 cm <sup>3</sup> m-Kresol
Schütthöhe 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*, 1. 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 alkalischer 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 *Schoor*<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, kühlst 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 Cuprooxid zu Cuprioxid 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].

thiosulfatlösung, etwa  $20 \text{ cm}^3$  10%iger Essigsäure, 3 g festem Kaliumjodid und nach drei- bis viermaligem Umschütteln mit  $10 \text{ cm}^3$  10%iger Kaliumrhodanidlösung versetzt. Nach wenigstens 2 min wird der Thiosulfatüberschüß — nach Zugabe von 4—5  $\text{cm}^3$  Stärkelösung — mit  $n/10$  Jodlösung zurücktitriert. Die Hälfte der Anzahl bzw. die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter, abgezogen von der Anzahl der verwendeten Kubikzentimeter  $n/5$  bzw.  $n/10$  Thiosulfatlösung, liefert ein für alle mal die den  $10 \text{ cm}^3$  Lösung A äquivalente Thiosulfatmenge.

Die Zuckerbestimmung selbst wird der „leeren Probe“ ähnlich ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß jedesmal die „äquivalente“ Thiosulfatmenge verwendet werden soll. In diesem Falle führt nämlich die zum Zurücktitrieren verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter  $n/10$  Jodlösung über die Schoorlsche Tabelle zum gesuchten Zuckergehalt.

Dieser indirekte Weg hat dem direkten gegenüber zweifellos den großen Vorteil, daß die mit der Auflösung von Cuprooxyd verknüpften Vorgänge wegfallen. Daß auch die Filtration unnötig zu sein scheint, wird durch folgende Zahlen bewiesen:

Tabelle 1.

Die Bestimmung von d-Glucose auf indirektem Wege.

Versuche mit Filtern			Aus der optischen Drehung berechnete Zuckermenge			Versuche mit Abgießen		
Verbrauch an $n/10$ Jodlösung	Ge fundene Menge Zucker	Abweichung	Verbrauch an $n/10$ Jodlösung	Ge fundene Menge Zucker	Abweichung	Verbrauch an $n/10$ Jodlösung	Ge fundene Menge Zucker	Abweichung
cm <sup>3</sup>	mg	mg	cm <sup>3</sup>	mg	mg	cm <sup>3</sup>	mg	mg
2,93	9,2	-0,7	9,9	3,02	9,4	-0,5		
6,54	20,9	+1,1	19,8	6,74	21,5	+1,7		
9,01	28,9	-0,8	29,7	9,36	30,1	+0,4		
12,63	41,1	+1,5	39,6	12,03	39,1	-0,5		
15,35	50,5	+1,0	49,5	14,87	48,8	-0,7		
18,42	61,3	+1,9	59,4	17,81	59,1	-0,3		
20,58	69,1	-0,2	69,3	19,97	66,8	-2,5		
23,44	80,3	+1,1	79,2	23,05	78,7	-0,5		

Die Einfachheit und Brauchbarkeit der indirekten Methode zeigt sich aber am besten darin, daß sie — der Schoorlschen bzw. Bruhnsschen Methode ähnlich — sogar die Trennung von Flüssigkeit und Niederschlag überflüssig macht. Diese allzu große Verkürzung des Weges kann allerdings auf Kosten der ein wenig unscharf gewordenen Übergangsfarbe und der Oxydation von anwesendem Cuprooxyd geschehen. Um über den Einfluß dieser Fehlerquelle unterrichtet zu sein, wurden Versuche mit verschiedenen 0,5%igen Zuckerlösungen ausgeführt. Der Zuckergehalt dieser Lösungen wurde einmal auf die oben beschriebene Weise bestimmt, bzw. aus der optischen Drehung ( $\alpha$ ), dann aus der auf  $100 \text{ cm}^3$  bezogenen Konzentration (c) und aus dem in Prozent ausgedrückten Zuckergehalt des getrockneten Präparates (P) berechnet. Die Analysendaten sind in Tabelle 2 angegeben.

Hieraus ist ersichtlich, daß der infolge Oxydation von Cuprooxyd entstandene Fehler im allgemeinen nicht zu groß und daher praktisch zu vernachlässigen ist. Die größte Abweichung tritt im Falle der d-Glucose auf<sup>3)</sup>; darauf folgen die d-Glucose enthaltenden zusammengesetzten und dann die übrigen Zucker. Es scheint, als ob für die Oxydation des Cuprooxyds nicht der Luftsauerstoff verantwortlich ist, sondern die vielleicht voneinander verschiedenen Oxydationsprodukte der einzelnen Zuckerarten, welche im sauer gewordenen Medium auf das Cuprooxyd eine oxydierende Wirkung ausüben.

<sup>3)</sup> In diesem Falle verwendet man zweckmäßig die in der Spalte „Abweichung“ stehenden Zahlen mit entgegengesetztem Vorzeichen — entsprechend der gefundenen Zuckermenge — als Verbesserungszahlen.

Tabelle 2.

Versuche mit Abgießen			Aus der optischen Drehung berechnete Zuckermenge	Versuche ohne Abgießen		
Verbrauch an $n/10$ Jodlösung	Ge fundene Menge Zucker	Abweichung	Zucker- menge	Verbrauch an $n/10$ Jodlösung	Ge fundene Menge Zucker	Abweichung
cm <sup>3</sup>	mg	mg	mg	cm <sup>3</sup>	mg	mg
d-Glucose: $[\alpha]_D^{20^\circ} = +52,5^\circ; \alpha = 2,60^\circ; c = 4,95; P = 99\%$						
3	9,4	-0,5	9,9	3	9,4	-0,5
5,95	19,1	-0,7	19,8	5,90	18,9	-0,9
8,95	28,8	-0,9	29,7	8,65	27,8	-1,9
12,05	39,2	-0,4	39,6	11,55	37,6	-2,0
14,95	49,2	-0,3	49,5	14,35	47,1	-2,4
17,70	58,8	-0,6	59,4	17,05	56,5	-2,9
20,15	67,5	-1,8	69,3	19,70	65,8	-3,5
22,70	77,3	-1,9	79,2	22,10	74,9	-4,3
Saccharose: $[\alpha]_D^{20^\circ} = +66,62^\circ; \alpha = 3,30^\circ; c = 4,95; P = 99\%$						
2,95	9,2	-0,7	9,9	3,40	10,5	+0,6
6,60	20,7	+0,9	19,8	6,35	19,9	+0,1
9,35	29,6	-0,1	29,7	9,40	29,7	+0,0
12,65	40,7	+1,1	39,6	11,95	38,1	-1,5
15,50	49,9	+0,4	49,5	14,95	48,0	-1,5
18,35	60,0	+0,6	59,4	17,90	58,3	-1,1
20,65	68,3	-1,0	69,3	20,45	67,6	-1,7
23,50	78,7	-0,5	79,2	22,95	76,9	-2,3
d-Fructose: $[\alpha]_D^{20^\circ} = -93,0^\circ; \alpha = 4,65^\circ; c = 5; P = 100\%$						
3,00	9,7	-0,3	10,0	2,80	9,0	-1,0
5,92	19,7	-0,3	20,0	5,60	18,2	-1,8
8,60	29,6	-0,4	30,0	8,35	28,7	-1,3
10,95	38,5	-1,5	40,0	11,05	38,9	-1,1
14,05	50,2	+0,2	50,0	13,85	49,4	-0,6
16,75	60,3	+0,3	60,0	16,30	58,6	-1,4
19,35	70,0	+0,0	70,0	19,20	69,4	-0,6
21,90	79,7	-0,3	80,0	21,85	79,5	-0,5
d-Galaktose: $[\alpha]_D^{20^\circ} = +81,0^\circ; \alpha = 3,95^\circ; c = 4,88; P = 97,6\%$						
2,90	10,1	+0,3	9,8	2,86	9,9	+0,1
5,85	20,6	+1,1	19,5	5,61	19,7	+0,2
8,55	30,3	+1,0	29,3	8,30	29,4	+0,1
11,15	40,0	+1,0	39,0	11,00	39,4	+0,4
14,10	50,9	+2,1	48,8	13,90	50,1	+1,3
16,90	61,1	+2,5	58,6	16,55	60,2	+1,6
19,10	70,0	+1,7	68,3	19,10	70,0	+1,7
21,75	80,2	+2,1	78,1	21,40	78,8	+0,7
Lactose: $[\alpha]_D^{20^\circ} = +52,53^\circ; \alpha = 2,59^\circ; c = 4,93; P = 98,6\%$						
2,10	9,7	-0,2	9,9	2,20	10,1	+0,2
4,15	19,3	-0,4	19,7	4,20	19,5	-0,2
6,20	29,1	-0,5	29,6	6,15	28,8	-0,8
8,15	38,8	-0,6	39,4	8,10	38,5	-0,9
10,30	49,5	+0,2	49,3	10,20	49,0	-0,3
12,15	58,8	-0,4	59,2	12,15	58,8	-0,4
14,40	70,0	+1,0	69,0	14,30	69,5	+0,5
16,50	80,5	+1,6	78,9	16,30	79,5	+0,6
Maltose: $[\alpha]_D^{20^\circ} = +137,5^\circ; \alpha = 6,26^\circ; c = 4,55; P = 91\%$						
1,60	8,3	-0,8	9,1	1,65	8,6	-0,5
3,30	17,7	-0,5	18,2	3,30	17,7	-0,5
5,00	27,0	-0,3	27,3	4,90	26,4	-0,9
6,55	35,5	-0,9	36,4	6,50	35,3	-1,1
8,25	44,9	-0,6	45,5	8,05	43,8	-1,7
9,70	53,2	-1,4	54,6	9,65	52,9	-1,7
11,40	62,7	-1,0	63,7	11,20	61,6	-2,1
12,90	71,4	-1,4	72,8	12,90	71,4	-1,4
Mannose: $[\alpha]_D = +14,25^\circ; \alpha = 0,73^\circ; c = 5; P = 100\%$						
3,10	9,8	-0,2	10,0	3,10	9,8	-0,2
5,98	19,3	-0,7	20,0	6,11	19,8	-0,2
8,90	29,3	-0,7	30,0	8,85	29,1	-0,9
11,70	39,0	-1,0	40,0	11,70	39,0	-1,0
14,80	49,9	-0,1	50,0	14,50	48,8	-1,2
17,60	60,1	+0,1	60,0	17,25	58,8	-1,2
20,25	70,2	+0,2	70,0	19,90	68,8	-1,2
22,82	80,3	+0,3	80,0	22,65	79,6	-0,4