

flüssigkeit auf ihren Oxydulgehalt. Will man bestimmte Mengen metallisches Eisen vorher lösen, so ist die Operation viel umständlicher, als bei Hempel und die erhaltene Eisenlösung wegen Unreinheit des Eisens niemals so zuverlässig, als die Lösung von reiner Kleeäure. Endlich ist aber noch die Oxydirbarkeit des Eisenoxyduls während der längere Zeit dauernden warmen Digestion ein ganz entschiedener Nachtheil gegen die Kleeäure.

Zwölftes Capitel.

K u p f e r.

1) Kleeäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Pre. Substanz.	1 CC. Normalkleeäure ist gleich
67) 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36	6,336 Grm.	0,06336 Grm.
68) 1 At. Kupferoxydul.	Cu ₂ O	71,36	7,136	0,07136
69) 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36	7,936	0,07936
70) 2 At. tr. Kupfervitriol	2 (CuO + SO ₃)	159,36	15,936	0,15936
71) 2 At. krystall. Kupfervitriol	2 (CuO + SO ₃ + 5 HO)	249,36	24,936	0,24936

2) Eisentitre.

- a) Eisen $\times 1,1314$ = Kupfer,
 „ $\times 1,4171$ = Kupferoxyd,
 „ $\times 4,453$ = kryst. Kupfervitriol.
 b) Schwefels. Eisenoxydulammoniak $\times 0,16163$ = Kupfer,
 „ „ $\times 0,2024$ = Kupferoxyd,
 „ „ $\times 0,6361$ = kryst. Kupervitriol,

Eine auf Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Bestimmung des gebildeten Kupferoxyduls gegründete Methode ist von Schwarz *) angegeben worden. Sie ist gleich-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 84.

sam die Umkehrung der Zuckerbestimmungsmethode, gründet sich wenigstens auf dieselbe Zersetzung.

Schwarz zersetzt die alkalische Kupferlösung durch einen Ueberschuss von Traubenzucker unter Erwärmung, filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Kupferoxydul ab, zersetzt das Kupferoxydul durch Eisenchlorid und Salzsäure, wodurch Eisenchlorür und Kupferchlorid gebildet werden, und bestimmt das Eisenchlorür mit Chamäleon. Ich weiche von diesem Gange nur insofern ab, als ich kein Eisenchlorid anwende, da das gelöste Kupferchlorür die Chamäleonflüssigkeit in derselben Art und viel deutlicher erkennbar zersetzt, weil die gelbe Farbe des Eisenchlorids nicht dazwischen tritt.

Bekanntlich besteht die Trommer'sche Probe, Traubenzucker zu entdecken, in der Anwendung einer alkalischen Kupferlösung. Dieselbe ist nur möglich, wenn gleichzeitig fixe organische Säuren, z. B. Weinsäure, sich in der Lösung befinden. Es entsteht dann eine tief lazurblaue Flüssigkeit, ganz von derselben Farbe, wie das Kupferoxyd-ammoniak. Wird die alkalische Kupferlösung mit Traubenzucker oder Milchzucker erwärmt, so trübt sie sich bei einer etwas höheren Temperatur und erscheint hellgrün, dann nimmt sie eine Missfarbe aus Grünblau und Roth an und endlich tritt die rothe Farbe des Kupferoxyduls immer deutlicher auf, bis zuletzt ein brennend rothes Pulver in der Flüssigkeit suspendirt ist. Dasselbe ist Kupferoxydul, Cu_2O , und in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich. Es hat eine compacte, fast krystallinische Structur und kann durch ein Filtrum leicht von der Flüssigkeit getrennt werden. Diese hat jede Spur von der Kupferfarbe verloren und ist entweder farblos oder hellgelb, oder, wenn viel Traubenzucker und Kali vorhanden war, braunroth gefärbt. Eine gelbliche Färbung ist ein sicheres Zeichen, dass alles Kupfer gefällt ist. Kocht man längere Zeit, was ganz überflüssig ist, so wird die Farbe des Niederschlags schmutzig braunroth, was von einer anderen Cohäsion herrührt, und, nach Schwarz, auf das Resultat ohne Einfluss ist, wie ich es auch gefunden habe. Es wird sich demnach das praktische Verfahren bei der Kupferbestimmung in folgender Art gestalten.

Man löst die kupferhaltige gewogene Substanz in Wasser oder Säuren auf, bringt sie in eine Kochflasche und stumpft den grossen Ueberschuss der Säure mit kohlensaurem Natron ab, setzt eine kleine Menge neutrales weinsaures Kali zu und löst. Es entsteht bei neutralen Salzen ein hellgrüner Niederschlag von weinsaurem Kupferoxyd. Man giebt jetzt ätzendes Kali oder Natron hinzu, bis Alles zu einer tief blauen Flüssigkeit gelöst ist. Sollte dies nicht sogleich eintreten, sondern ein Niederschlag bleiben, so fügt man noch etwas weinsaures Kali hinzu. Man erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade oder über einer kleinen Weingeistflamme auf 40 bis 50° R. und setzt reinen Stärkezucker oder Honigzucker, selbst reinen weissen Honig hinzu. Es treten nun die oben beschriebenen Farbenänderungen der Reihe nach ein.

Sehr gut ist es, öfters umzuschütteln, damit kein Theil der Flüssigkeit zu stark erhitzt werde. Wenn der Niederschlag die brennend rothe Farbe angenommen hat, nimmt man das Glas vom Feuer, verdünnt etwas mit Wasser und giesst die Flüssigkeit auf ein bereits vorbereitetes nasses Filtrum von gutem, leicht durchlassendem Papier.

Man süsst den Niederschlag mit heissem Wasser aus, bis dasselbe geschmack- und farblos abläuft. Sollte anfänglich etwas von dem Niederschlag mit durchgehen, so giesst man noch einmal auf. Wenn man zu schwach erhitzt hat, so ist das Kupferoxydul gelb und Hydrat. Es setzt sich dann aus dem Filtrate nach längerer Ruhe noch etwas Kupferoxydul ab, welches der ersten Probe entgeht. Es haftet so fest am Boden, dass man die Flüssigkeit am folgenden Tage rein abgiessen und den Niederschlag abwaschen kann, um ihn noch nachträglich in Salzsäure zu lösen und mit Chamäleon zu messen. Wenn die Flüssigkeit vor dem Abfiltriren gekocht hat, so findet das Durchlaufen von Kupferoxydul weniger statt. Hat sie stark oder lange gekocht, so wird das Kupferoxydul, wie schon erwähnt, schmutzig braunroth. Dieses Oxydul schwebt lange in der Salzsäure, ehe es sich löst, so dass ich fast vermuthete, es wäre metallisches Kupfer, dessen Farbe es zeigte. Zuletzt löste es sich aber vollständig auf und gab auch dasselbe Resultat, wie weniger lange gekochte Niederschläge. Das ausgewaschene Filtrum sammt Niederschlag bringt man in eine weithalsige Flasche, schüttet eine gute Menge Kochsalz hinzu und dann Salzsäure. Das Kupferoxydul löst sich zu farblosem Kupferchlorür. Da dies ziemlich schwerlöslich ist, so ist das Kochsalz zugegeben, welches damit eine leicht lösliche Doppelverbindung bildet. Die vollkommen farblose Flüssigkeit, verdünnt man noch ansehnlich und lässt unter beständigem Umschütteln das Chamäleon hinzufliessen. Die Anwesenheit der Filterstücke in der Flüssigkeit hindert durchaus nicht die Anwendung des Chamäleons, da man nach geschehener Uebersättigung die rosenrothe Farbe oft lange Zeit stehen sieht.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Thatsachen: 1 Atom Kupferoxydul, welches 2 At. Kupfer enthält, nimmt 1 At. Sauerstoff auf; 2 At. Eisenoxydul, welche 2 At. Eisen enthalten, nehmen ebenfalls 1 At. Sauerstoff auf; folglich ist 1 At. Eisen oder Eisendoppelsalz gleich 1 At. Kupfer oder einer Kupferverbindung, welche 1 At. Kupfer enthält. Es ist demnach 28 Eisen = 31,68 Kupfer = 39,68 Kupferoxyd = 124,68 kryst. Kupfervitriol; und 196 schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak sind denselben Werthen gleich. Hat man das Chamäleon auf Kleesäuretitre stehen, so ist 1 CC. Kleesäure = $\frac{2}{1000}$ eines Atoms von Kupfer oder Kupferverbindung, weil 1 At. Kleesäure eben so viel Sauerstoff aufnimmt, als 2 At. Kupfer im Oxydul. Es wurden folgende Analysen gemacht:

0,606 Grm. galvanisch gefälltes Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, die freie Säure mit kohlensaurem Natron abgestumpft, dann wein-

saures Kali und Aetzkali bis zur Lösung hinzugesetzt. Die erwärmte Flüssigkeit wurde mit Honigzucker versetzt und bis zum Rothwerden erwärmt, dann filtrirt und mit heissem Wasser ausgesüsst, der Niederschlag sammt Filtrum in eine weithalsige Flasche gebracht, mit Kochsalz und Salzsäure versetzt und mit Chamäleon titirt.

Der Titre des Chamäleons war in zwei ganz gleichen Versuchen: 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 10,8 CC. Chamäleon.

Im obigen Falle wurden 39,9 CC. Chamäleon verbraucht. Diese auf das Eisendoppelsalz bezogen, geben 3,694 Grm. desselben, und diese Zahl mit 0,16163 multiplicirt, giebt 0,597 Grm. Kupfer statt 0,606 Grm.

1,007 Grm. galvanisches Kupfer, eben so behandelt, erforderten 66,4 CC. Chamäleon = 6,148 Grm. Eisendoppelsalz. $6,1472 \times 0,16163 = 0,9937$ Grm. Kupfer statt 1,007 Grm.

Eine andere Bestimmung des Kupfers, die mit Chamäleon beendigt wird, ist von meinem Sohne Carl *) angegeben worden.

Die bekannte Thatsache, dass Kupferoxydsalze von metallischem Eisen gefällt werden und dieses in Oxydul übergeht, liegt dem Verfahren zu Grunde. Die Menge des Eisenoxydulsalzes wird durch übermangansaures Kali bestimmt.

Man bringt das gelöste Kupfersalz mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa $\frac{1}{4}$ reinem Kochsalz in ein mit einem eingeriebenen Stöpsel gut schliessendes Glas und dazu eine Anzahl weicher Eisendrähte. Es tritt sogleich die Reduction ein, die durch eine gelinde Wärme von 25 bis 30° R. beschleunigt wird. In dem Maasse, als die Ausscheidung des Kupfers vor sich geht, wird die Oberfläche der Reduction grösser, so dass in einer Zeit von 1 bis 2 Stunden alles Kupfer metallisch ausgeschieden ist. Es lässt sich alsdann durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweisen. — Es ist dabei Folgendes zu beachten. Die Lösung darf nicht zu sauer sein, indem alsdann sich neben der Reduction noch Eisen auflöst. Auch ist es gut, keine zu starke Wärme einwirken zu lassen, indem dadurch ein basisches Eisenoxydsalz als ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der auf Chamäleon ohne Wirkung ist. — Nach vollendeter Reduction, was man an der hellen Farbe der Flüssigkeit erkennt, hat man an der Stelle des Kupferoxydsalzes ein Eisenoxydulsalz nach der Formel $\text{CuO} + \text{SO}_3 + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{SO}_3 + \text{Cu}$. Es folgt jetzt die Titrirung mit übermangansaurem Kali. Man verdünnt die Flüssigkeit zu 300 oder 500 CC. mit dem ausgeschiedenen pulverigen Kupfer, von der man 50 oder 100 CC. mit der Pipette herauszieht und mit Chamäleon titirt. Dadurch ist es möglich, mehrere Controlanalysen mit derselben Flüssigkeit zu machen, um ein richtigeres Resultat zu erhalten. Das Cementkupfer setzt sich leicht ab und wird von der Pipette nicht aufgesogen. Die geringe Menge Koch-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 92, S. 97.

salz und die freie Säure befördern durch vermehrte Leitungsfähigkeit die Zersetzung.

Es mögen hier einige Analysen folgen:

1,120 Grm. krystallisirter Kupfervitriol wurden so behandelt. 50 CC. von der zu 300 CC. verdünnten Flüssigkeit forderten 5 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 30 CC. Die Stärke des Chamäleons war für $\frac{1}{2}$ Grm. Eisen zu 60 CC. gefunden worden.

Man berechnet erst das Eisen, welches hier ersichtlich 0,25 Grm. betragen muss, und multiplicirt dies mit dem an der Spitze stehenden Quotienten des Atomgewichts der Verbindung, dividirt durch das Atomgewicht des Eisens (28), 0,25 mal 4,453 giebt 1,113 Grm. Kupfervitriol statt der genommenen 1,120 Grm.

In einem anderen Falle wurden für 1 Grm. Kupfervitriol 1,004 Grm. gefunden; für 1,4627 Grm. Kupfervitriol wurden 1,468 Grm. erhalten.

Rothkupferdraht wurde derselben Behandlung unterworfen. In der salpetersauren Lösung wurde die Salpetersäure durch Kochen mit Salzsäure zerstört und um ein Bedeutendes eingedampft. Der Ueberschuss an Säure wurde durch kohlensaures Natron bis zur geringen sauren Reaction weggenommen, wodurch zugleich die zur besseren Leitungsfähigkeit nöthige Menge Kochsalz gebildet wurde.

0,5 Grm. Rothkupferdraht titirte sich zu 0,5001 Grm., in einem anderen Falle zu 0,501 Grm.

Die Analyse des Messings geschieht nach derselben Art, indem das Zink keineswegs störend einwirkt.

Ein Eisengehalt würde sich als Kupfergehalt berechnen, wenn er vorhanden wäre. Man kann das Eisen getrennt bestimmen, wenn man die Lösung mit reinem Zink vollkommen ausfällt, wo dann das Eisen als Oxydul übrig bleibt und mit Chamäleon direct bestimmt wird. Andere Metalle, welche ebenfalls von Eisen gefällt werden, müssen durch analytische Operationen vorher getrennt werden. Diejenigen Metalle, welche in chemischer Beziehung dem Eisen sehr nahe stehen, wie Zink, Nickel, Mangan, haben nicht den geringsten Einfluss auf die Reduction und können als Oxyde neben dem Kupferoxyd in Lösung sein.

Man hatte bei dieser Bestimmung die Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dass das ausgeschiedene Cementkupfer allmählig von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure zu einem Kupferoxydsalz auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure aufgelöst wird. Ausgewaschenes Cementkupfer wurde mit viel destillirtem Wasser zersetzt und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Nach 10 Minuten zeigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff schon eine deutliche Reaction auf Kupfer, und nach einer Stunde machte das durch Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelkupfer die Flüssigkeit undurchsichtig. Es lag nun der Gedanke nahe, dass bei der Oxydation sich auch schweflige Säure gebildet habe, und dieselbe ward auch durch das empfindliche Löwenthal'sche Reagens (Dingl. Journ. CXXX, 398), welches eine verdünnte

Lösung von Ferridcyankalium mit einigen Tropfen einer oxydulfreien Eisenchloridlösung ist, in der That aufgefunden. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung in der grossen Oberfläche des metallischen Kupfers ihren Grund.

Dreizehntes Capitel.

Traubenzucker.

(Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Harnzucker.)

1 Grm. schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak = 0,114 Grm. Traubenzucker.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers gründet sich auf die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung durch diesen Körper. Das Kupferoxyd ist jedoch nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich, welche fixe organische Säuren, wie Weinsäure oder Citronensäure, enthalten. Wenn eine solche Kupferlösung mit Traubenzucker erwärmt wird, so wird sie zuerst grünlich und trüb, dann wechselt die Farbe rasch bei fortschreitender Erwärmung durch verschiedene Töne von Braun und Grün, bis sie endlich in ein brennendes Roth übergeht. Es ist dies die Farbe des Niederschlags, welcher Kupferoxydul ist. Mit dieser Kupferflüssigkeit wurde die Gegenwart des Traubenzuckers schon seit längerer Zeit, nach Trommer, entdeckt und später, nach Barreswill, bestimmt. Am vollständigsten wurde diese Analyse durch Fehling *) ausgebildet. Er bestimmte das Verhältniss des Kupfersalzes zu dem Traubenzucker auf empirischem Wege und gab eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeiten an, welche bei der Ausführung der Arbeit am zweckmässigsten erscheint.

Fehling fand, indem er zu einem bestimmten Volum Kupferlösung eine titrirte Lösung vom Zucker setzte, bis das Kupfersalz vollkommen zersetzt war, dass auf 1 At. Traubenzucker 10 At. Kupfervitriol kamen. Diese Thatsache wurde auch von Neubauer bestätigt. Danach würden 180 Traubenzucker 1246,8 Grm. Kupfervitriol zersetzen, oder auf 5 Grm. Traubenzucker kommen 34,64 Grm. Kupfervitriol. Lösen wir diese Menge Kupfervitriol zu 1 Litre Flüssigkeit, so werden 100 CC. dieser Flüssigkeit einem halben Gramm Traubenzucker entsprechen.

Damit die Kupferlösung ihrem Zwecke entspreche, darf sie durch längeres Stehen, durch Licht und Wärme keine Zersetzung erleiden. Dieses findet aber nur bei Beobachtung gewisser Verhältnisse statt.

Die Kupferlösung wird in folgender Art bereitet: Man wäge 34,64 Grm. reinen lufttrockenen Kupfervitriol genau ab und löse ihn in 160 CC. destillirtem Wasser. Auf der anderen Seite löse man 150 Grm.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 72, S. 106.