154. H. Ost: Die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Soldaini'sche Lösung, eine Lösung von Kupfercarbonat in Kaliumbicarbonatlösung, welche A. Soldaini 1876 zuerst zur Bestimmung von Zucker statt der Fehling'schen Lösung vorgeschlagen hat, ist trotz vieler Bemühungen bis jetzt noch nicht in eine zur Analyse brauchbare Form gebracht worden; sie ist schwierig von constanter Zusammensetzung darzustellen und ihre Einwirkung auf Invertzucker ist eine zu langsame ¹⁾.

Im Nachstehenden beschreibe ich zwei Lösungen, welche mir zur Analyse sämtlicher Zuckerarten geeignet zu sein scheinen, mit Invertzucker rasch genug Kupferoxydul abscheiden und vor der Fehling'schen Lösung die Vorzüge besitzen, unbedingt haltbar zu sein und Rohrzucker fast garnicht anzugreifen. Es wurden vorläufig nur die Wirkungswerthe gegen Invertzucker, mit und ohne Rohrzucker, ermittelt; den Wirkungswerth der Lösungen gegen Dextrose und andere reducirbare Zuckerarten wird eine zweite Mittheilung bringen. Die ausführliche Abhandlung mit den analytischen Daten erscheint in der »Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs«.

Kupfercarbonat löst sich in einer concentrirten Lösung von Kaliummonocarbonat in der Kälte reichlich zu einer tief blauen Flüssigkeit auf; es entsteht ein sehr leicht lösliches Kupferkaliumcarbonat, welches in haarfeinen blauen Nadeln krystallisirt; es enthält über die Hälfte seines Gewichtes Kaliumcarbonat, ist aber noch nicht rein erhalten. Durch Erhitzen und Kochen werden aus der Lösung leicht basische Kupfercarbonate, beziehungsweise schwarzes Kupferoxyd ausgefällt; aber die Lösung wird durchaus beständig gegen Kochen und Eindampfen, wenn gleichzeitig eine genügende Menge Kaliumbicarbonat gelöst ist. In reinem Bicarbonat löst sich Kupfercarbonat nur sehr wenig. Durch Wasser werden aus allen Lösungen Kupfercarbonate ausgefällt, und zwar um so leichter, je mehr Kupfer und je weniger Kaliumcarbonate sie enthalten. Die Natriumcarbonate lösen Kupfercarbonate weniger leicht. Eine zur Analyse brauchbare Flüssigkeit erhält man durch Lösen von

23.5 g kryst. Kupfervitriol,
250 » Kaliumcarbonat,
100 » Kaliumbicarbonat

¹⁾ Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches 1887, 145; 1888, 722; 1889, 933; 1890, 19 u. 51.

zum Liter. Die Kaliumcarbonate werden zuerst gelöst, dann wird die Kupfervitriollösung allmählich eingetragen. Der Wirkungswerth dieser Lösung ist nicht bloß von dem Kupfergehalt, sondern auch von dem Gehalt an Kaliumcarbonaten und von der Stärke der Zuckerlösung abhängig. Die Lösung eignet sich sowohl zur Maass- wie zur Gewichtsanalyse.

A) Maassanalyse. 50 ccm der Kupferkaliumcarbonatlösung werden durch 25 ccm einer 0.4 procentigen reinen Invertzuckerlösung (= 100 mg Invertzucker) gerade entfärbt, bei 9—10 Minuten langer Kochdauer. Eine genau 1procentige Invertzuckerlösung stellt man nach Soxhlet dar durch halbstündiges Erhitzen von 9.5 g reinem Rohrzucker mit 700 g Wasser und 100 ccm einer $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure, Neutralisiren mit titrirter Natronlauge und Auffüllen zu 1 L. Der Endpunkt der Reaction wird am sichersten, und bis auf 0.4 pCt. genau, durch das Verschwinden der blauen Farbe angezeigt; die Flüssigkeit wird schliesslich ganz wasserhell, nicht gelb, wie bei Fehling'scher Lösung.

Bei Gegenwart von Rohrzucker verbraucht man etwas weniger von einer 0.4 procentigen Invertzuckerlösung, und zwar, wenn neben 100 Theilen Rohrzucker gelöst sind, bei 10 Minuten Kochdauer:

Invertzucker			
100 und mehr Theile	. . .	25	ccm
20 Theile		24.8	»
5 »		24.5	»
2 »		24.25	»
[1 »		47.5	» (einer 0.2 procentigen Invertzuckerlösung)].

Die Fehling'sche Lösung giebt beim Titriren von invertzuckerarmen Rohrzuckergemischen sehr unsichere Resultate.

B) Gewichtsanalyse. Auch hier werden je 50 ccm Kupferlösung mit nicht mehr als 100 mg Invertzucker versetzt und das Volum der Flüssigkeit mit Wasser auf annähernd 75 ccm gebracht. Wendet man nicht mehr als 50 mg und nicht weniger als 20—25 mg Invertzucker an, so genügt ein 6 Minuten langes Kochen und man erhält, unabhängig von der Grösse des Kupferüberschusses, auf 1 mg Invertzucker constant 3.40 mg Kupfer als Oxydul ausgefällt. Das Kupferoxydul wird durch ein Soxhlet'sches Asbestfilter filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Wasserstoffstrome reducirt. Will man sich nicht an die engen Grenzen halten, so erhält man je nach der Menge des angewendeten Invertzuckers etwas andere Factoren; man berechnet den Invertzucker aus dem gefundenen Kupfer durch Division durch die Factoren folgender Tabelle; (Kochdauer 9—10 Minuten):

Gefundenes Kupfer	Factor	Invertzucker
300 mg	3.00 =	100 mg
275 »	3.15 =	87.3 »
250 »	3.26 =	76.4 »
225 »	3.33 =	67.6 »
200 »	3.38 =	59.2 »
175 »	3.40 =	51.5 »
150 »	3.40 =	44.1 »
125 »	3.40 =	36.8 «
100 »	3.40 =	29.4 »
75 »	3.38 =	22.2 »
50 »	3.30 =	15.1 »
25 »	3.15 =	7.9 »

Bei Gegenwart von Rohrzucker werden die Factoren etwas grösser, immer aber ist der Einfluss des Rohrzuckers ein verhältnissmässig geringer, und es macht fast nichts aus, ob 1 Minute mehr oder weniger lange gekocht wird, im Gegensatz zu Fehling'scher Lösung, mit welcher eine einigermaassen genaue gewichtsanalytische Bestimmung des Invertzuckers bei Gegenwart von viel Rohrzucker überhaupt nicht möglich ist. Man wende nicht mehr als 50 mg Invertzucker (= 170 mg Kupfer) an und koche 6 Min. Man berechnet den Invertzucker aus dem gefundenen Kupfer mittelst der Factoren folgender Tabelle:

Gefundenes Kupfer mg	Reiner Invertz.	100 Rohrz. 100 Invertz.	100 Rohrz. 25 Invertz.	100 Rohrz. 10 Invertz.	100 Rohrz. 5 Invertz.	100 Rohrz. 2 Invertz.	100 Rohrz. 1 Invertz.
175	3.40	3.40	3.45	3.46	3.50	3.55	3.65
100	3.40	3.40	3.45	3.46	3.50	3.60	3.75
75	3.38	3.38	3.45	3.45	3.50	3.60	3.75
50	3.30	3.30	3.40	3.40	3.50	3.55	3.75
25	3.15	3.15	3.20	3.20	3.40	3.50	3.75

Für sehr invertzuckerarmen Rohrzucker, wie z. B. Rübenroh-zucker, ist die beschriebene Kupferkaliumcarbonatlösung zu concentrirt. Zu diesen für die Rübenzuckerindustrie so wichtigen Untersuchungen eignet sich eine $\frac{1}{5}$ Kupferkaliumcarbonatlösung, enthaltend:

im L. Diese Lösung reducirt maassanalytisch genau den fünften Theil der obigen, nämlich auf 100 ccm Kupferlösung 40 mg Invertzucker,

bei einem Gesamtvolumen von 150 ccm und bei 5 Min. Kochdauer. Die Endreaction ist hier aber wegen der schwächeren Färbung sehr unsicher, so dass fast immer die Gewichtsanalyse vorzuziehen ist. Diese $\frac{1}{5}$ -Lösung giebt auf 1 mg Invertzucker 2.40 mg Kupfer als Oxydul, und zwar sind wechselnder Kupferüberschuss und Gegenwart von Rohrzucker von noch geringerem Einfluss, als bei der concentrirteren Lösung; auch genügt eine Kochdauer von 5 Min. Die Lösung verträgt starke Verdünnung mit Wasser, ohne sich zu trüben. Folgende Tabelle enthält die Factoren zur Gewichtsanalyse von Invertzucker, mit und ohne Rohrzucker.

Auf 100 Theile Rohrzucker vorhandener Invertzucker:

Gefundenes Kupfer mg	über 10 u. rohr- zucker- frei	10	5	4	3	2	1	0.5	0.2	0.1	0.05
85—40	2.40	2.45	2.47	2.49	2.52	2.57	2.65	2.75	2.90	—	—
40—30	2.35	2.40	2.42	2.45	2.50	2.55	2.60	2.75	3.00	3.30	3.30
30—20	2.20	2.30	2.35	2.37	2.40	2.50	2.55	2.80	3.20	3.30	3.30
20—15	2.15	2.20	2.25	2.27	2.30	2.40	2.55	2.80	3.20	3.30	3.30

Ein Rübenrohrzucker, welcher nach einer am 23. März 1890 in Magdeburg ausgeführten Analyse 95.8 pCt. Rohrzucker, 0.75 pCt. Asche und 0.13 pCt. Invertzucker enthielt, wurde von mir am 31. März wie folgt analysirt.

26 $\frac{2}{3}$ g Substanz wurden mit einigen Tropfen Eisessig zu 100 ccm gelöst, filtrirt, 75 ccm des Filtrats mit überschüssigem Natriumsulfat wieder auf 100 ccm gebracht und filtrirt. Analyse I: 50 ccm des Filtrats (= 10 g Substanz) wurden mit 100 ccm Kupferlösung 5 Min. gekocht und filtrirt etc. Das gefundene Kupfer, 61.5 mg, bei einem annähernden Gehalt von 0.2 Invertzucker zu 100 Rohrzucker, durch den Factor 2.90 zu dividiren = gef. 21.2 mg Invertzucker in 10 g Substanz, oder 0.21 pCt. Analyse II: 25 ccm der in gleicher Weise hergestellten 20 procentigen gereinigten Lösung wurden unter Zusatz von 25 ccm Wasser mit 100 ccm Kupferlösung gekocht. Kupfer gefunden 31.7 mg, hier zu dividiren durch den Factor 3.0 = 10.6 mg Invertzucker in 5 g Substanz, oder 0.21 pCt.

Die verdünnte Kupferkaliumcarbonatlösung greift reinen Rohrzucker fast gar nicht an; 100 ccm Lösung mit 50 ccm reiner 20 procentiger Rohrzuckerlösung 5 Min. gekocht, gab keine sichtbare Trübung, aber durch Papier filtrirt einen rothen Anflug; quantitative Versuche gaben 3.5 und 4 mg Kupfer. Die Versuche mit einer grobkörnigen Handelsraffinade, einem Krystallzucker und einigen selbst umkrystallisirten chemisch reinen Rohrzuckern gaben gleiche Resultate. Die Einwirkung des Rohrzuckers bei Gegenwart von Invertzucker ist eine

stärkere, doch sind 0.05 pCt. Invertzucker auf 100 Rohrzucker noch annähernd quantitativ zu bestimmen. 2 mg reiner Invertzucker, in 50 ccm Wasser gelöst, konnten durch 5 Min. langes Kochen und Filtriren durch Papier noch sicher nachgewiesen werden.

Es wurden noch viele andere Kupfercarbonatlösungen untersucht; erheblich kupferreichere sind nicht brauchbar, weil sie Kochen nicht vertragen; die an Kohlensäure viel reicheren, nach Soldaini dargestellten Lösungen enthalten wechselnde Mengen von Kaliummono- bzw. -bicarbonat, sind an letzterem viel reicher als die von mir vorgeschlagenen Lösungen und sind weniger brauchbar, weil sie Invertzucker viel langsamer zersetzen.

Hannover, Technisch-chemisches Laboratorium der Hochschule.

155. Robert Otto: Eukairit aus Argentinien.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eukairit hat bekanntlich Berzelius ein zunächst von ihm, später von A. E. Nordenskjöld ¹⁾ genauer analysirtes, sehr seltenes Mineral benannt, welches aus gleichen Atomen Silber, Kupfer und Selen besteht und in der Kupfergrube Skrikerum in Smöland (Schweden) in geringer Menge angetroffen worden ist ²⁾.

Im vergangenen Jahre fand nun Hr. Ingenieur Emil Hünicken in Villa Argentina, Prov. Rioja, Argentinien, zu Arnango in den Famatina-Andes u. A. ein eigenthümliches Mineral, von welchem er namentlich auf Grund seiner qualitativen Zusammensetzung — zur genauen Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung fehlten ihm die Hilfsmittel — annehmen zu können glaubte, dass es identisch mit dem Eukairit von Skrikerum sei. Dieses Mineral, welches nach einer Beschreibung, die Hr. Hünicken in einer Zeitung von Villa Argentina im Mai d. v. J. gegeben hat ³⁾, einen metallischen Glanz,

¹⁾ Oefvers. af Akad. Förhandl., 1866, No. 10, S. 361. I. A. Journ. für pract. Chem. 102, 456.

²⁾ Der Name Eukairit leitet sich von dem griechischen εὐκαιρος, zur rechten Zeit, ab. Berzelius kam das Mineral sehr gelegen, weil er sich damals gerade mit seinen bekannten Arbeiten über Selen beschäftigte.

³⁾ In einem besonderen Artikel: Seltene Mineralien in den Gebirgen von La Rioja.