

hervorragenden Mitarbeitern, darunter den Söhnen und dem Schwiegersohn, unterstützt wurde, ging unermüdliche schöpferisch-wissenschaftliche Tätigkeit einher. Man braucht seine Abhandlungen nicht aufzuzählen; ein jeder Chemiker kennt die feinen Methoden und weiß, wieviel von dem, was tagtäglich im Laboratorium vorgenommen wird, von Fresenius erarbeitet, von seinem Forscherblick kritisch gesichtet ist. Und neben der Schaffung und Verbesserung der Methoden hat er selbst sie zur Lösung praktischer Aufgaben benutzt, hat er vor allem ein unschätzbar wertvolles Material durch seine Mineralwasseranalysen der Wissenschaft hinterlassen und durch seine jahrzehntelange Tätigkeit als Schiedsanalytiker der Technik den wertvollsten Dienst erwiesen.

Fresenius war eine Persönlichkeit von unbeschreiblichem Zauber, die nicht nur die Liebe eines jeden, der in seinen Bannkreis trat, unmittelbar erweckte, sondern ihn auch zum Führer im wahrsten Sinne des Wortes bestimmte. Sein Einfluß ist z. B. ebenso sehr der Schöpfung des deutschen Nahrungsmittelgesetzes vom 14./5. 1879, den „Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker“, wie auch vielen Zweigen der chemischen Technik zugute gekommen. Vor allem ist in dieser Richtung seine Mitarbeit an der Entwicklung der deutschen Holzverkohlungsindustrie zu nennen.

Die Wissenschaft war nicht der einzige Inhalt von Fresenius' Wesen; alles, was edel und gut ist, zog ihn an. Sein größtes Glück war ihm sein Familienleben, und wer ihn im Kreise seiner Familie, umgeben von Gattin, Kindern und Enkeln sah, dem ging das Herz auf, und der erst wußte wirklich, welch ein Mensch Fresenius war. Von allem Hohen war ihm das Höchste die Religion; es beglückte ihn, daß er an sich selbst die Wahrheit eines Humboldtschen Wortes empfand, daß ihn die Naturwissenschaft nicht von Gott weg, sondern zu ihm hingeführt hat.

Grünhuf.

[A. 174.]

Quantitative Kupfer- bzw. Zuckerbestimmung.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 1./11. 1918.)

In dieser Zeitschrift¹⁾ finde ich einen Bericht über die Arbeit von Schoorl und Kolthoff, die sich u. a. auch mit meiner Bestimmung des Restkupfers in der Fehling'schen Lösung mittels Jodkalium und Rhodankalium beschäftigt. Ich war erstaunt, zu vernehmen, daß die genannten Herren mein Verfahren verbessert haben sollen, was sie nach dem Wortlaut ihrer Veröffentlichung selbst nicht beanspruchen. Da auch sonstige Richtigstellungen erforderlich sind, so bemerke ich zu der Abhandlung von Schoorl und Kolthoff folgendes:

1. Die Abhandlung gibt meinen Namen durchweg als „Brahms“ an, daher ist diese irrtümliche Schreibung auch in andere Berichte (nicht den der vorliegenden Zeitschrift) übergegangen.

2. Auch der unangenehme Druckfehler, daß die 0,1-n-Thiosulfatlösung 14,8 g des Salzes im Liter enthalten soll, ist in alle Berichte übergegangen; es muß heißen 24,8 g Thiosulfat.

3. Ich verwende nicht 200 mg Jodkalium für jede einzelne Bestimmung, wie Schoorl und Kolthoff irrtümlich angeben, sondern nur 100 mg. Dies ist für die Sparsamkeit des Verbrauches natürlich von großer Bedeutung; es handelt sich also auch nicht um den zehnten, sondern nur um den zwanzigsten Teil des früheren Verbrauches, oder — da die genannten Herren neuerdings sogar 3 g Jodkalium für ihr eigenes Verfahren vorschreiben — sogar nur um den dreißigsten Teil. Die in zwei veröffentlichten Versuchen bestehende Nachprüfung, welche die Herren meinem Verfahren mit 200 mg Jodkalium gewidmet haben, ist daher auch nicht streng zutreffend. Freilich wäre diese Nachprüfung ebenso günstig ausgefallen, wenn nur halb soviel Jodkalium verwendet worden wäre.

4. Der Kupfergehalt der Fehling'schen Lösung kann völlig ausgenützt werden, und man ist nicht auf eine Höchstmenge von 75 mg Zucker für 20 ccm der Lösung beschränkt, wenn man die Titrierung unter Zusatz von etwas Kupferrhodanür (von früheren Titrierungen) vornimmt. Dieses wirkt stark beschleunigend auf die Ausscheidung von Jod, so daß selbst die kleinsten Kupfermengen schnell und genau bestimmt werden können. Meine Veröffentlichung hierüber scheint Schoorl und Kolthoff entgangen zu sein, obwohl ich ihnen einen Sonderabdruck übersandte.

5. Es ist unrichtig und auch von mir nicht behauptet worden, daß unreine Zuckerlösungen, wie Melasse und Harn, die Jod zu binden

vermögen, ohne weiteres richtige Ergebnisse liefern. Vielmehr muß mit der gleichen Menge Fehling'scher Lösung und Zuckerlösung, aber ohne Koochen, eine besondere Messung zur Bestimmung des „Jodtiters“ dieser Mischungen ausgeführt werden. Von der so gefundenen Zahl ist dann die Restzahl abzuziehen, um die dem ausgeschiedenen Kupferoxydul entsprechende Menge Thiosulfatlösung zu ermitteln.

6. Das von Schoorl und Kolthoff nach meinem Vorgange wiedergegebene Verfahren mit Auffüllung zu 250 ccm, Absetzenlassen des Kupferoxyduls und Herausnahme von 50 ccm zur Messung ist umständlich und hat auch besondere, hier in der Kürze nicht zu besprechende Nachteile. Ich habe es auch — wie ich ausdrücklich in meiner Veröffentlichung erwähnte — nur vorläufig angewendet, um Studien über die Gleichmäßigkeit der Messungen, den Einfluß des Filterpapiers beim Abseihen des Niederschlages usw. anzustellen. Als diese Versuche günstig ausfielen, ging ich zu der Kochung von nur 20 ccm Fehling'scher Lösung mit 20 ccm Zuckerlösung und 10 ccm Wasser und Messung des Restkupfers in dieser ganzen Menge ohne Entfernung des Niederschlages über, also dem Verfahren, wie Schoorl und Regenbogen es zur Aufstellung ihrer Tafel benutzten. Daher kann ich auch, ohne irgend einen Fehler zu begehen, diese Tafel zur Ermittlung der Zuckermenge benutzen. (Daß ich bei dem vorläufigen Verfahren sowohl die Titerzahl wie auch die Restzahl verdoppelte, um die richtige Angabe in der Tafel zu finden, ist selbstverständlich.) Die Gegenwart des roten Niederschlages bewirkt, zum wenigsten nach kurzer Einübung des Verfahrens, keine Störung; man umgeht also die lästige Auffüllung und die wegen Aufsaugung von Kupfer durch das Papierfilter schädliche Seihung.

Die Sache liegt mithin so, daß Schoorl und Regenbogen mir auf einen Weg gefolgt sind, den ich selbst nicht für vorteilhaft halte, während ich in Wirklichkeit mich bezüglich der Kochung ihrem Verfahren anschloß, für die Ermittlung des Restkupfers aber mein neues Verfahren mit 100 mg Jodkalium und Rhodankalium benutzte, an welchem die Herren keinerlei Verbesserung ausgeführt haben.

Charlottenburg, im September 1918.

Nachschrift. Soeben erhalte ich einen Sonderabdruck aus dem „Pharmac. Weekblad“ Nr. 39 vom 28./9. 1918, worin sich eine weitere, an meine Kupfermessung anknüpfende Veröffentlichung von Kolthoff befindet. Der Vf. ändert das Verfahren dahin ab, daß nicht mit einer Mischlösung von Thiosulfat und Rhodanid, sondern mit einer gewöhnlichen 0,1-n-Thiosulfatlösung gearbeitet wird. Zu der Kupferlösung setzt man zuerst Jodkalium und Säure, dann Rhodankalium und beginnt darauf sofort mit der Messung.

Dieses Verfahren entspricht demjenigen, welches ich bereits am 22./6. 1918 in der „Chemiker-Zeitung“ veröffentlicht und empfohlen habe. Dort stellte ich die verschiedenen, auf Grund der von mir zuerst angegebenen Umsetzung von Kupfersalzen mit Jodid, Rhodanid und Thiosulfat ausführbaren Verfahren zusammen und erörterte kurz deren Vor- und Nachteile. Warum ich dieses unter c) in der „Chemiker-Zeitung“ aufgeführte Verfahren, welches nach Analogie der alten de Haënschen Kupfermessung das nächstliegende war, nicht von Anfang an bei der Zuckerbestimmung vorzog, ist dort ebenfalls begründet. Nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten habe ich es nunmehr bereits seit 1 1/2 Jahren ausschließlich und mit bestem Erfolg angewendet. Die Veröffentlichung meiner sehr umfangreichen Unterlagen hatte ich mir in der „Chemiker-Zeitung“ vorbehalten, weil meine Beschäftigung im Kriegshilfsdienst mir nicht genügend Zeit zur Ausarbeitung einer so ausgedehnten Abhandlung übrig ließ. Einen Sonderabdruck dieser Veröffentlichung sandte ich am 25./7. 1918 an Professor N. Schoorl, Vorsteher des Pharmazeutischen Laboratoriums in Utrecht, aus welchem die Arbeit von Kolthoff hervorgegangen ist. Leider jedoch vermisse ich in dessen, zwei Monate später erschienenen Arbeit eine Erwähnung meines Aufsatzes in der „Chemiker-Zeitung“.

In manchen, von mir sehr eingehend geprüften Punkten stimmen meine Ergebnisse und Erklärungen der Tatsachen nicht mit denen von Kolthoff überein; im übrigen bin ich erfreut, in seiner Arbeit die Bestätigung der vorzüglichen Brauchbarkeit des auch in dieser Abänderung von mir zuerst angegebenen Verfahrens der Kupfermessung zu finden.

Zurzeit Stettin, am 24./10. 1918.

[A. 161.]

¹⁾ Angew. Chem. 31, II, 131 [1918].