

Hüttenwesen.

Castner's Verfahren zur Herstellung von Natrium und Aluminium wird auf der Castner'schen Fabrik in Oldbury nach Eng. Min. J. 46 S. 129 in folgender Weise ausgeführt. (Vgl. Z. 2 S. 65.) Da die Reduction des Natriums schon bei 800° stattfindet, während das alte De-ville'sche Verfahren 1500° erfordert, so ist die Verwendung verhältnissmässig grosser Stahlgefässe möglich geworden, welche gegen die früher nothwendigen kleinen gusseisernen Retorten weniger Kosten, Abnutzung und mehr Ausbeute liefern.

Das Eisencarbid wird als koksartige Masse aus einem Gemisch von schmelzendem Pech und Eisenspänen erhalten und nach dem Pulvern mit Natriumhydrat $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 800° erhitzt. Zur Reduction dienen

versehene, 6,5 m hohe, 10 m lange und 5 m breite Öfen. Jeder Ofen enthält 5 Retorten; die 60 Retorten liefern täglich 2700 k Doppelchlorid. Die Retorten werden mit Thonerde und Kohle beschickt und bis zu der passenden Temperatur erhitzt, dann wird 2 Tage lang Chlor eingeleitet. Das Doppelchlorid destillirt in dieser Zeit vollständig über und wird aus den Vorlagen als kry stallinische Masse in luftdicht schliessenden Behältern von je 2 t Fassungsraum aufbewahrt.

Der Heerd der Öfen, welche zur Reduction des Doppelchlorids durch Natrium dienen, hat eine längliche, einer Badewanne ähnliche Form. Man erhitzt mit Gas auf 1000° und führt durch einen Trichter 12,5 k Natrium, 40 k Doppelchlorid und 15 k Kryolith als Flussmittel ein. Die Schlacke wird in Zwischenräumen von $1\frac{1}{4}$ Stunden abgezogen

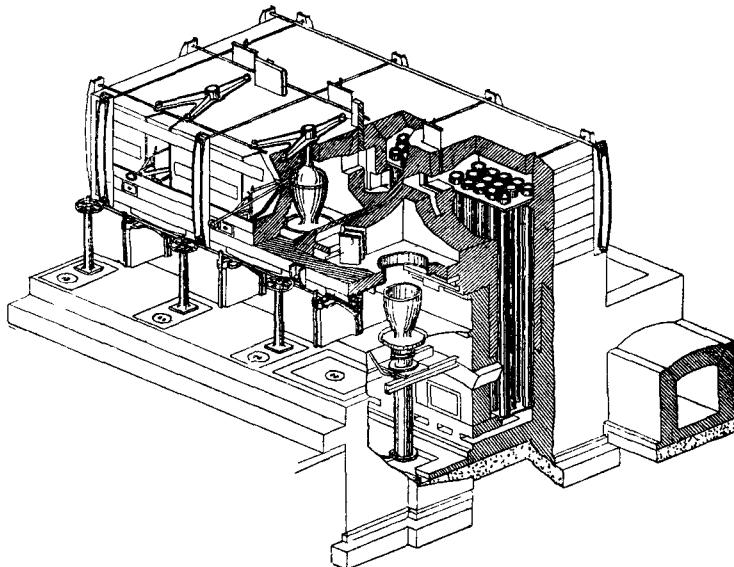
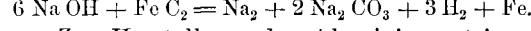


Fig. 240.

20 Tiegel (Fig. 240), welche durch eine Wilson'sche Generatorgasfeuerung erhitzt werden.

Zum Füllen und Entleeren werden die Tiegel gesenkt, wie die Fig. andeutet. Das Natrium sammelt sich in mit den Deckeln verbundenen eisernen Vorlagen. 6 Th. Natriumhydrat geben 1 Th. Natrium und 5 Th. Carbonat. Der Schmelzrückstand, welcher aus 80 Proc. Soda und 20 Proc. Eisen besteht, wird ausgelaugt und die Lauge in die benachbarte Soda-fabrik von A. Chance & Co. übergepumpt, welche auch das Natriumhydrat liefert. Die Reduction soll folgender Gleichung entsprechen:



Zur Herstellung des Aluminiumnatriumchlorids dienen 12 mit Regenerativfeuerungen

und die gebildeten 4 k Aluminium durch eine Öffnung im Boden entfernt.

Das Aluminium kommt als 0,5 k schwere Barren in den Handel.

Die Herstellungskosten von 1 k Aluminium sollen nur 25 bis 30 M. betragen. Verkauft wird das Kilogr. Aluminium that-sächlich zu 44 M.

Zur Herstellung von Aluminium wollen Reillon und Montagne (Engl. P. 1887 No. 4576) Thonerde mit Holzkohle oder Theer gemischt in einem Strom von Schwefelkohlenstoffdämpfen erhitzten, das gebildete Schwefelaluminium durch Kohlenwasserstoffe bei Rothglut reduciren.

Zur Herstellung von Gussformen

für Eisengiessereien empfehlen O. Hofmann und P. Linke in Plagwitz-Leipzig (D.R.P. No. 45021) folgende Legirung, welche sich durch geringe Oxydirbarkeit, grosse Festigkeit und Härte auszeichnen soll:

100 Th. 10 proc. Aluminiumbronze,
2 - Zink,
0,5 - Mangan,
1,5 - Blei,
2 - Zinn,
0,25 - Phosphor.

Der Zusatz von Blei bedingt angeblich das Reinigen und die Wohlfeilheit des Metalles, während Zink einen leichten Fluss der Legirung bewirkt; die Zusätze von Zinn, Mangan und Phosphor ergeben die nöthigen Eigenschaften in Bezug auf Härte, Elasticität und Festigkeit.

Der Schmelzprocess wird so lange fortgesetzt, bis die Legirung einen Schmelzpunkt von 800° erreicht hat, worauf dieselbe in Formblöcke ausgegossen wird. Um jedoch ein sehr reines und gleichmässiges Metall zu erzielen, wird die erhaltene Legirung noch einer mehrmaligen Umschmelzung unterworfen.

Diese so gewonnene Legirung lässt sich leicht bearbeiten und nimmt eine hohe Politur an. Bei einem specifischen Gewicht von 8,3 hat sie eine Härte von 3,4, eine Zugfestigkeit von 78,3 k/qc, Schmelzpunkt von 800° .

Zur Herstellung von Chromeisenmangan empfiehlt A. Eckardt in Dortmund (D.R.P. No. 44896) Chromerz mit saurer Bessemerschlacke fein gemahlen, mit Theer zu Steinen geformt, im Hochofen niederzuschmelzen.

Ein Chromerz von der Zusammensetzung: 50 Proc. Cr_2O_3 , 12,00 Proc. Fe_2O_3 , 11,0 Proc. Al_2O_3 , 18 Proc. Mg O und 9 Proc. SiO_2 mit etwa gleichem Gewicht einer Bessemerschlacke von 45 Proc. SiO_2 , 10 Proc. Fe O, 45 Proc. Mn O, innig gemischt mit der nöthigen Kohle, reducirend eingeschmolzen, ergibt, angeblich, eine Chromlegirung mit etwa 50 Proc. Cr, 20 Proc. Mn, 20 Proc. Fe und eine Schlacke, welche bei 50 Proc. SiO_2 1 bis 2 Proc. Fe O, 14 Proc. Al_2O_3 , 18 Proc. Mn O, 16 Proc. Mg O und nur Spuren von Cr_2O_3 enthält.

Die Scheidung von Metall und Schlacke wird dadurch eine vollständige, dass die angewendete Bessemerschlacke für die fast unschmelzbaren Erden des Chromerzes ein wirksames Lösungsmittel bildet, und dass der Mangangehalt der entstehenden Chromlegirung, welcher selbstverständlich von dem der angewendeten Bessemerschlacke abhängig ist, dieses Metall leicht flüssig macht. Um

den wünschenswerthen Mangangehalt der Legirung stets zu erreichen, setzt man nöthigenfalls der Mischung Manganerze zu. Das Verfahren gewährt noch den Vortheil, die Schlacken sauren Bessemerbetriebes, welche bis dahin allgemein als werthlos abgestürzt werden, obwohl sie durchweg hoch manganhaltig sind, in günstiger Weise nutzbar zu machen.

Die Legirung von V. Schmidt in Wien (D.R.P. No. 44536) besteht aus Neusilber unter Zusatz von 1 bis 10 Proc. Zinn, 1 bis 5 Proc. Mangan und 1 bis 5 Proc. 15 proc. Phosphorzinn oder Phosphorkupfer und soll sich namentlich für den Guss dünnwandiger Gegenstände eignen.

E. Prost¹⁾ untersuchte die Einwirkung von Salzsäure auf Gusseisen. Je 20 g der gepulverten Probe wurden mit der doppelten der zur Lösung nothwendigen Menge Salzsäure 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Man rührte von Zeit zu Zeit, liess die Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und filtrirte. Der Rückstand wurde bei 125 bis 130° getrocknet, gewogen, dann Kohlenstoff, Wasserstoff, Eisen und Phosphor in demselben bestimmt.

Das zur Untersuchung verwendete Guss-eisen enthielt:

Kohlenstoff geb.	2,67	2,70
Graphit	0,46	0,47
Phosphor	2,65	2,75
Silicium	0,91	0,92

Die Ergebnisse enthält die folgende Zusammenstellung:

1/7 Säure g H Cl	Für enthält 20 g cc Säure	Rück- stand von 100 g	Zusammensetzung des Rückstandes von 100 g Guss				
			Kohlenstoff ges.	Kohlenstoff geb.	Wasser- stoff	Eisen	Phosphor frei
469,5	132	4,68	0,65	0,19	2,50	0,09	1,23
311,0	167	4,19	0,63	0,07	2,63	0,09	0,97
272,5	191	6,25	0,54	0,08	2,61	0,09	2,58
234,0	223	9,75	0,59	0,13	2,56	0,09	5,47
117,0	447	25,90	0,92	0,46	2,23	0,07	20,70
58,5	894	34,09	0,89	0,43	2,27	0,05	30,40
29,3	1788	41,33	1,05	0,59	2,10	0,05	37,95

Das Gewicht des Rückstandes nimmt demnach zu, wenn die Stärke der Säure verringert wird. Zwischen den Wirkungen zweier Säuren, mit etwa 300 bez. 450 g H Cl, besteht nur wenig Unterschied, es scheint demnach, als ob eine Concentration über 300 g im Liter zu stark sei. Der Gehalt der Rückstände an Kohlenstoff, Wasserstoff und Phosphor nimmt mit der Stärke der Säure ab, während der Eisengehalt sich vermehrt. Bemerkenswerth ist, dass der Wasserstoff, welcher von 0,09 bis 0,05 Proc.

¹⁾ Sonderdruck a. d. Bul. de l'Acad. roy. Belg. 41 No. 8. Gef. einges.

in den Rückständen vorhanden ist, so vertheilt ist, dass sich die grösste Menge mit dem wenigsten Kohlenstoff und umgekehrt die kleinste Menge Wasserstoff mit der grössten Menge Kohlenstoff vereinigt findet. Prost zieht hieraus den Schluss, dass der Wasserstoff nicht allein an Kohlenstoff gebunden sein kann. Derselbe behandelte 500 g Eisen mit Salzsäure, welche 310 g H Cl im Liter enthielt, und zog den bei 130° getrockneten Rückstand vollständig mit Äther aus. Der braun gefärbte Auszug hinterliess nach dem Entfernen des Lösungsmittels einen braunschwarzen, teigigen Rückstand, welcher nach dem Trocknen bei 100° zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt wurde. Er enthielt

Kohlenstoff	79,10
Wasserstoff	10,75

entsprechend der Formel C₃ H₅. Hiernach können von den 0,09 g Wasserstoff, welche der durch Behandeln mit Salzsäure von 311 g H Cl im Liter entstandene Rückstand aufweist, — siehe Tabelle, Reihe 2 — nur 0,009 g mit den 0,07 g Kohlenstoff verbunden sein, während der Rest noch in anderer Weise gebunden sein muss. —e.

Unorganische Stoffe.

Zur Gewinnung von Chlor bez. Salzsäure aus Carnallit und Kainit empfiehlt E. Solvay in Firma Solvay & Comp. in Brüssel (D.R.P. No. 44865) das Verfahren D.R.P. No. 1185, 13528, 34404 und 34690¹⁾.

Solvay hat gefunden, dass sowohl Carnallit und Kainit für sich bez. ein Gemenge derselben, wie das Gemisch aus Carnallit bez. Kainit mit gebranntem Thon (oder natürlichen oder künstlichen kiesel- und thonerdehaltigen Stoffen) oder mit Magnesia unter der Einwirkung eines genügend kräftigen Vacuums bei einer wenig von 150° abweichenden Temperatur (100 bis 200°) gut trocknen. Je nach der Härte der zu erzeugenden Stücke, Brocken u. s. w. nimmt er zu deren Herstellung erforderlichenfalls auch mechanische Pressung zu Hülfe, sei es vor oder nach der Mischung mit dem Zuschlage, sei es vor oder nach der Trocknung. Er hat für die Erreichung der gehörigen Zusammenhaltung sehr zweckmässig gefunden, den Carnallit bez. Kainit und den Zuschlag durch feines Zusammenmahlen innig mit einander zu vermischen und dann wieder eine Spur von Wasser in das Gemisch einzuführen.

¹⁾ Vgl. Jahrest. 1881 S. 277; 1886 S. 403 und 1159.

Die so erzeugten Stücke werden nun bei Rothglut der Einwirkung eines trocknen Luftstromes ausgesetzt, wenn Chlor gewonnen werden soll; will man Salzsäure gewinnen, so wird Wasserdampf eingelassen. (Vgl. S. 549.)

Th. Schlösing in Paris (D.R.P. No. 44508) empfiehlt zur Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium das Chlormagnesium vorher völlig zu trocknen.

Die Chlormagnesiumlösung wird in offenen Pfannen concentrirt, bis die Temperatur auf 165 bis 170° steigt. Die dann breiartige Masse leitet er über die Sohle eines Flammenofens, so dass die Hitze von oben einwirkt und sich beim Umrühren porige feste Körner bilden, welche noch 30 Proc. Wasser enthalten. Dabei entweichen 3 bis 5 Proc. des Chlores als Chlorwasserstoff, welches in geeigneter Weise gewonnen werden kann. Die körnige Masse wird nun in einer mit Ableitungsrohr versehenen Retorte auf Rothglut erhitzt. Es entweichen Wasserdampf und Salzsäure; der Retortenrückstand besteht aus Magnesia und wasserfreiem Chlormagnesium und enthält 40 bis 50 Proc. Chlor. Schlösing behauptet dann:

„Wenn die Chlorverbindung in einem hermetisch verschlossenen Gefäss enthalten gewesen wäre, so würde jeder Zunahme der Temperatur eine sehr wesentliche Spannungsentwicklung des Wasserdampfes und Chlorwasserstoffgases entsprochen haben; die Dampfspannung würde eine fortwährende Neubildung des Dampfes verhindert haben, wie dies in einem unter Druck stehenden geschlossenen Dampfkessel der Fall ist; die Spannung des Chlorwasserstoffgases dagegen würde eine fortwährende Zersetzung der Chlorverbindung durch Wasser verhindern. Ganz anders würde sich die Sache gestalten, wenn man die körnige Chlorverbindung gleichen Temperaturen, aber unter freiem Luftzutritte aussetzen wollte: der entwickelte Dampf und das Gas würden frei in die Luft entweichen, eine wechselseitige Dissociation, wie sie im geschlossenen Gefäss vorgeht, würde unmöglich gemacht und die Entwicklung des Dampfes und des Gases würde unter Einfluss der Hitze so lange vor sich gehen, bis eine vollständige Trocknung des Productes erzielt wäre, das in der Hauptsache dann nur noch aus Magnesia bestände.“

Beim Arbeiten in einem geschlossenen, mit Ableitung versehenen Gefäss ist der Mittelweg eingeschlagen zwischen einem ganz geschlossenen Gefäss, das alle und jede Entwässerung und Zersetzung der Chlorverbindung verhindern würde, und dem Arbeiten an freier Luft, wodurch nichts zurück behalten wird. Dampf und Gas können in der vom Erfinder verwendeten Retorte die Spannung nicht erreichen, welche die Entwässerung und Zersetzung der Chlorverbindung verhindert, weil die Retorte einen Abzug hat und sich nach Massgabe der Dampf- und Gasentwicklung durch die Hitze aufs Neue Dampf und Gas entwickelt, die abziehen.

Nichtsdestoweniger befindet sich die Masse in der Retorte unter Spannung von Chlorwasserstoffgas, wodurch die Zersetzung der Chlorverbindung abgeschwächt wird; je grösser diese Spannung, desto mehr wird die Zersetzung des Salzes zurückgehalten. Beim Arbeiten in dieser Retorte hat sich herausgestellt, dass die Zersetzung bis zu dem Punkte zurückgehalten wird, dass noch 40 bis 50 Proc. Chlor im Product verbleiben.

Hat man in der die Chlorverbindung umgebenden gashaltigen Atmosphäre den grösstmöglichen Spannungszustand des Chlorwasserstoffgases erreicht, welcher die Zersetzung der Chlorverbindung möglichst hindert, so ist die wesentliche Vorbedingung zur Erzielung der grösstmöglichen Ausbeute an wasserfreier Chlorverbindung gegeben.

Von diesem Prinzip ausgehend, ist der Erfinder dazu gelangt, eine viel reichere Chlorverbindung zu erzielen, und zwar durch ein sehr einfaches Mittel. Das aus der Retorte hervorgegangene Wasser kann aus dem Condensator nach Massgabe seines Zutritts abgelassen werden; das Chlorwasserstoffgas, welches gegen das Ende der Operation viel reichlicher sich entwickelt als wie zu Anfang, findet kein Wasser mehr vor, um sich zu condensiren, und bleibt demnach in seinem gasförmigen Zustande. Es wird in die Retorte zurückgeleitet, welche zu diesem Zwecke mit einem Rohrstützen an ihrem vorderen Ende versehen ist, durch welchen mittels eines geeigneten Kanals der Ausgang des Condensators mit dem Anfang der Retorte verbunden ist; in dem Kanal ist ein Gasventilator von beliebiger Construction angebracht, welcher das Gas aus dem Condensator anzieht und in die Retorte eintreibt. Auf diese Weise ist ein Kreislauf von Chlorwasserstoffgas geschaffen, der die Retorte durchstreicht und dort den Spannungszustand des Chlorwasserstoffgases in dem Masse erhöht, dass das erzielte Product, Dank diesem Verfahren, bis zu 60 Proc. Chlor oder 80 Proc. wasserfreie Chlorverbindung enthält.

Anstatt des aus der Chlorverbindung entwickelten Chlorwasserstoffgases sich zu bedienen, kann man dasselbe auch aus irgend einer anderen Quelle herleiten. Die Vermehrung der Spannung dieses Gases in der Retorte wird hierbei immer die nämliche bleiben.

Man sieht nunmehr, aus welchem Grunde die körnige Beschaffenheit der Chlorverbindung so vortheilhaft ist. Wenn das in der Retorte zu erhitze Material schmelzbar oder durch Hitze nur weich würde, so fehlte die Porosität der Körner sowohl als die Zwischenräume zwischen den Körnern, um das gesammte Material mit dem circulirenden Chlorwasserstoffgas in innigen Contact zu bringen.“

Die so erhaltene porige Masse soll bei dunkler Rothglut durch Luft vollständig zersetzt werden und ein Gasgemenge liefern, welches 30 Vol.-Proc. Chlor enthält. (Vgl. S. 550 d. Z.)

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure ist nach A. Grete (Ber. deutsch. G. 1888 S. 2762) unter Zusatz von Leim-

lösung in 20 bis 30 Minuten ausführbar. Eine abgemessene Menge einer Phosphorsäure haltenden Lösung wird im Becherglase unter Anwendung von Methylorange neutralisiert, eine etwaige schwache Fällung mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder gelöst. Sodann fügt man ein der Phosphorsäurelösung etwa gleiches Volumen einer concentrirten Lösung von Ammonnitrat (75 proc.), sowie ungefähr 1 g Natriumsulfat nebst 1 cc der Leimlösung hinzu und erhitzt auf etwa 80 bis 90°. Die so zubereitete Flüssigkeit wird nun mit der Molybdatlösung unter häufigem Umschwenken direct titriert, bis die klare Flüssigkeit nach Zufügen eines Tropfens keine Fällung in Form einer dunklen Wolke mehr zeigt.

Der bei Beginn der Titration erzeugte dicke weisse Niederschlag wird nach Zufügen grösserer Molybdänsäuremengen allmählich käsiger und gelber, so dass sich auf diesem Untergrunde neue Fällungen, welche ansfangs weiss sind, sehr gut abheben. Nach tüchtigem Umschwenken der Flüssigkeit fügt man von neuem so lange wenig Leimlösung zu, als diese allein noch Trübung hervorruft, und erkennt an der abnehmenden Stärke der Reaction das herannahende Ende der Operation. Lässt sich eine Fällung durch Einfall der Titerflüssigkeit in die Phosphorsäurelösung nicht mehr von oben erkennen und ruft zugefügte Leimlösung keine weisse Trübung mehr hervor, so erhitzt man die möglichst heiss gehaltene Flüssigkeit so lange unter Umrühren, bis der käsige Niederschlag feinkörnig wird. In der klaren Flüssigkeit lässt sich nun beim Hindurchsehen von der Seite selbst die geringste durch Molybdänlösung hervorgerufene Trübung beobachten, nach deren Entstehen jeweils die Flüssigkeit wieder durch Umschwenken geklärt wird. Hat man aus Versehen viel Molybdänlösung einfließen lassen, so kann nach Zufügen von einigen Cubikcentimetern Phosphorsäurelösung durch erneutes Hervorrufen der Endreaction der Fehler ausgebessert werden.

Es hat sich gezeigt, dass Anwesenheit von Ammonnitrat in steigenden Mengen die Resultate erniedrigt, dass sie bei Anwendung der angegebenen Verhältnisse und bei mehr Ammonnitrat fest werden. Umgekehrt erhöhen schwefelsaure Salze die Resultate um etwas, bis sie schliesslich ebenfalls constat werden. In gleicher Weise wirken wechselnde Mengen Säure, welche daher vorher abgestumpft werden muss, dagegen scheint die mit der Titerflüssigkeit hinzukommende Säure nicht die Vergleichbarkeit der Resultate zu stören, vielleicht weil deren Menge

der zugefügten Flüssigkeitsmenge proportional ist, oder zufällig nur so viel betrug, als zur Bildung des Niederschlages erforderlich war. Chlorverbindungen haben in geringer Menge keinen merklichen Einfluss auf das Resultat. Folgende Lösungen sind erforderlich:

Molybdänsäurelösung. 1 k Ammonmolybdat in ammoniakalischem Wasser gelöst und 100 g Gelatine mit Wasser und wenig Salpetersäure einige Zeit gekocht, werden gemischt, die schwach alkalische, gelbe Flüssigkeit wird in etwa 3 l concentrirter Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) gegossen. Die Mischung wird auf 10 l gebracht und mehrere Tage unter Umschütteln aufbewahrt. Es setzt sich bald ein phosphorsäurehaltiger, flockiger Niederschlag ab, nach dessen Entfernung die Lösung vollkommen klar und haltbar ist (während ohne Leimzusatz bekanntlich gelbe Ausscheidungen sich bilden).

Lösung von Ammonnitrat, 75 proc., welche im Liter etwa 40 g Natriumsulfat enthält.

Leimlösung. 100 g Gelatine werden mit Wasser und etwa 50 cc Salpetersäure gekocht auf 1000 cc aufgefüllt. Einige Cubikcentimeter dieser Lösung genügen zur Ausfällung von 0,1 g P_2O_5 . Enthält die Leimlösung Phosphorsäure, wie sehr häufig, so muss diese vorerst entfernt werden.

Zucker, Stärke.

[Fortsetzung von S. 565.]

II. Der zu untersuchende Syrup kann Stärkezuckersyrum enthalten. In diesem Falle führt man zunächst eine Polarisation des Syrups direct in bekannter Weise aus. Ergibt die Quotientenberechnung aus dieser und den Graden Brix bereits ein höheres Resultat als 70, so ist eine weitere Untersuchung nicht von nöthen, da dieselbe doch nur dazu führen könnte, den Quotienten zu erhöhen, niemals aber ihn erniedrigen könnte.

Ergibt dagegen die Berechnung einen niederen Werth als 70, so ist die Anwesenheit von Stärkezucker immer noch nicht ausgeschlossen. Um festzustellen, ob solcher vorhanden ist oder nicht, wird daher das halbe Normalgewicht in der unter I bereits beschriebenen Weise im Hundertkolben in 75 cc Wasser gelöst und mit 5 cc Salzsäure von 38,8 Proc. HCl bei 67 bis 70° invertirt. Darauf wird zu Hundert aufgefüllt und mit $\frac{1}{2}$ bis 1, bei dunklen Syrupen auch mit 2 bis 3 g mit Salzsäure ausgewaschener Knochenkohle oder mit Blutkohle, die man in trockenem Zustande direct in den Hundertkolben bringt, entfärbt. Wendet man Blutkohle an, so ist der Absorptionsfaktor für Invertzucker für das betreffende Präparat zu bestimmen und je nach der angewandten Menge eine Correctur der am Polarimeter abgelesenen Zahl anzubringen, falls die Linksdrehung genau festgestellt wird. Im vorliegenden Fall genügt es, bei annähernder Temperatur von 20° dieselbe festzustellen. Unverfälschte Syrups nehmen zwar erfahrungsgemäss häufig nicht ganz die normale Linksdrehung an, welche 0,33 mal so gross als die ursprüngliche Rechtsdrehung ist, doch beträgt

dieselbe immer mindestens den fünften Theil der ursprünglichen Rechtsdrehung. Es muss also ein Syrup von 55 Polarisation beispielsweise mindestens nach der Inversion eine Linksdrehung von — 11, auf das ganze Normalgewicht berechnet, zeigen. Würde dieser Syrup statt dessen alsdann nur eine Drehung von — 10 oder weniger oder gar Rechtsdrehung annehmen, so ist derselbe als mit Stärkezuckersyrum versetzt zu betrachten.

Ist in der vorbeschriebenen Weise die Abwesenheit von Stärkezucker nachgewiesen, so wird die unter I. beschriebene gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Gesammtzuckers angewendet und in der dort angegebenen Weise das Resultat berechnet.

Ist dagegen die Anwesenheit von Stärkezucker erwiesen, so muss zur Feststellung des Gesammtzuckergehaltes der Weg eingeschlagen werden, dass zu der Polarisation der bereits vorhandene Invertzucker, welcher sich aus dem directen Reduktionsvermögen des Syrups gegen Fehling'sche Lösung berechnet, hinzugerechnet wird.

Man verfährt dabei genau so, wie jetzt im Handel üblich, indem man die bekannte Fehling'sche Lösung nach Soxhlet's Vorschrift benutzt. Man muss jedoch, da für 10 g Substanz, welche gewöhnlich zur Invertzuckerbestimmung angewendet werden, hier die Fehling'sche Lösung nicht ausreichen würde, erst ausprobiren, welche Substanzmenge genommen werden darf. Es geschieht dies am bequemsten, indem man 10 g Syrup zu 100 cc löst, in mehrere Reagensgläser je 5 cc Fehling'sche Lösung bringt und successive je 8, 6, 4, 2 cc der Syruplösung in die einzelnen Reagensgläser mit Fehling'scher Lösung aus einer graduierten Pipette laufen lässt und aufkocht, bis schliesslich derjenige Punkt erreicht ist, wo die Fehling'sche Lösung nicht mehr entfärbt wird. Ist dies beispielsweise bei 6 cc der Fall, so wiegt man 6 g Substanz zur Analyse ab, bei 4 cc 4 g Substanz, löst in 50 cc Wasser und versetzt ohne vorherige Klärung mit Bleiessig mit 50 cc Fehling'scher Lösung, kocht 2 Minuten und verfährt weiter in der Weise, wie für die Untersuchung der festen Zucker auf Invertzucker üblich ist. Die Berechnung des Invertzuckers geschieht nach der Tabelle von Meissl. Folgende Angaben über die Art der Benutzung dieser Tabelle sind dessen Originalarbeit, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs 1883 S. 768, entnommen:

Es sei

- I. Cu : 2 = annähernd absolute Menge Invertzucker = Z;
- II. Z \times 100 : p = annähernde procentische Menge Invertzucker = y;
- III. (100 Pol.) : (Pol. + y) = R Verhältnisszahl für den Rohzucker,
100 — R = J Verhältnisszahl für den Invertzucker,
R : Z Verhältniss von Rohrzucker: Invertzucker = 6;
- IV. Cu : p \times F = richtige Procente Invertzucker: Cu bedeutet in dieser Formel die Menge des gewogenen Kupfers,
p bedeutet darin die Menge der angewandten Substanz,

Pol bedeutet darin die Polarisation,
Z dient zur Orientirung für die verticale
Spalte nachstehender Tabelle,
R:Z dient zur Orientirung für die horizontale Spalte nachstehender Tabelle.

Man benutzt jene Spalten, die dem gefundenen Werthe von Z und R:Z am nächsten kommen: dort, wo die verticale und horizontale Spalte zusammen treffen, findet sich in der folgenden Tabelle der gesuchte Factor F.

Die Ausführung der Inversion geschieht unter Beachtung der bekannten Vorsichtsmassregeln nach der oben unter I. und II. bereits beschriebenen Methode. Das halbe Normalgewicht wird im Hundertcubiccentimeterkolben in 75 cc Wasser gelöst und mit 5 cc Salzsäure (von 38,8 HCl-Gehalt) 7 1/2 bis 10 Minuten auf 60 bis 70° erwärmt. Nach dem Auffüllen und Klären mit durch Salzsäure ausgewaschener Knochenkohle oder Blutkohle wird die Beobachtung bei 20° ausgeführt.

Factoren zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker.

Rohrzucker zu Invert- zucker = R:Z.	Milligramme Invertzucker = Z.								
	245	225	200	175	150	125	100	75	50
90:10	56,2	55,1	54,1	53,6	53,1	52,6	52,1	51,6	51,2
91:9	56,2	55,1	54,1	53,6	52,6	52,1	51,6	51,2	50,7
92:8	56,2	54,6	53,6	53,1	52,1	51,6	51,2	50,7	50,3
93:7	55,7	54,1	53,6	53,1	52,1	51,2	50,7	50,3	49,8
94:6	55,7	54,1	53,1	52,6	51,6	50,7	50,3	49,8	48,9
95:5	55,7	53,6	52,6	52,1	51,2	50,3	49,4	48,9	48,5
96:4	—	—	52,1	51,2	50,7	49,8	48,9	47,7	46,9
97:3	—	—	50,7	50,3	49,8	48,9	47,7	46,2	45,1
98:2	—	—	49,9	49,9	48,5	47,3	45,8	43,3	40,0
99:1	—	—	47,7	47,3	46,5	45,1	43,3	41,2	38,1

Beispiel: Die Polarisation eines Zuckers sei 86,4 und es seien für 3,256 g Substanz = p, 0,230 g Kupfer = Cu gefunden, so ist

$$\begin{aligned} \text{I. } \text{Cu} : 2 &= 0,290 : 2 = 0,145 = Z; \\ \text{II. } Z \times 100 : p &= 0,145 \times 100 : 3,256 = 4,45 \\ &= y; \\ \text{III. } \frac{100 \times \text{Pol.}}{\text{Pol.} + y} &= \frac{8640}{86,4 + 4,45} = 95,1 = R; \\ 100 - R &= 100 - 95,1 = Z; R : Z = 95,1 : 4,9. \end{aligned}$$

Um nun den Factor F zu finden, müssen wir die richtige Vertical- und Horizontalspalte aufsuchen. Dem Werthe von Z = 145 kommt die mit 150 überschriebene Spalte am nächsten; dem Verhältnisse R:Z = 95,1 : 4,9 kommt in den Horizontalspalten das Verhältniss von 95:5 am nächsten, am Kreuzungspunkte dieser 2 Spalten findet sich der Factor 51,2, mit Hülfe dessen die letzte Rechnung ausgeführt wird.

$$\text{IV. } \text{Cu} : p \times F = (0,290 : 3,256) \times 51,2 = 4,56 \text{ Proc. Invertzucker.}$$

Wir rechnen den Invertzucker in Saccharose um, indem wir $\frac{1}{20}$ der gefundenen Menge abziehen, erhalten demnach ihm entsprechend 4,56 - 0,23 = 4,33 Saccharose, addiren diese Zahl zur Polarisation und berechnen aus den Graden Brix und der Summe in bekannter Weise den Quotienten.

III. Es ist auf die Anwesenheit von Raffinose Rücksicht zu nehmen. Falls dem Chemiker aufgegeben ist, die Anwesenheit der Raffinose zu berücksichtigen, wird in folgender Weise verfahren:

- es wird in bekannter Weise die Polarisation des Zuckers bestimmt;
- es wird die Polarisation nach der Inversion bei genau 20° bestimmt.

Zur Berechnung des Resultates dienen folgende beide Formeln:

$$Z (\text{Zucker}) = \frac{0,5188 P - J}{0,845} \text{ und } R (\text{Raffinose})$$

=(P - Z) : 1,85, wo P die directe Polarisation und J diejenige nach der Inversion für das ganze Normalgewicht mit Umkehrung des Vorzeichens bedeutet.

Bezüglich des Invertzuckers wird ebenso verfahren wie bei den gewöhnlichen Syrups. Hat die Probe, welche in der Anlage A beschrieben ist, ergeben, dass so wenig davon vorhanden ist, dass seine Menge bei der Quotientenberechnung vernachlässigt werden kann (unter 2 Proc.), so wird derselbe weiter nicht berücksichtigt. Sind 2 Proc. oder mehr davon vorhanden, so muss die Menge desselben quantitativ nach der Methode von Meissl, wie unter II. beschrieben, bestimmt und als Saccharose berechnet werden. Bezüglich der Benutzung der Meissl'schen Tabelle ist hier zu beachten, dass die Raffinose bei Aufsuchung des Berechnungsfactors der Saccharose gleich zu achten ist, demnach für den Meissl'schen Werth Pol. überall die Summe von Zucker und Raffinose einzusetzen ist.

Die Berechnung des Quotienten erfolgt aus den Graden Brix und die Summe des Gehalts an Zucker und Invertzucker, auf Zucker umgerechnet, ohne Berücksichtigung der Raffinose.

Beispiel: Bei der Untersuchung eines Syrups seien gefunden:

85,6° Brix, 76,6 directe Pol., — 3 Pol. nach der Inversion.

Daraus berechnet sich mittels obiger Formel 50,5 Zucker und 14,0 Raffinose. Ausserdem seien 2,1 Proc. Zucker als Invertzucker gefunden, demnach beträgt die Summe des Zuckers 52,6 und der Quotient 61,4.

Es wäre denkbar, dass grobe Täuschungen dadurch verursacht würden, dass sehr reine Zuckersyrup mit wenig Stärkesyrup versetzt würden und die Untersuchung der Syrupe unter Berücksichtigung des Raffinosegehalts beantragt würde. In derartigen Fällen würden durch Anwendung der hier beschriebenen Methode Irrthümer in der Richtung begangen werden, dass viel zu wenig Zucker und ein bedeutender Gehalt an Raffinose je nach der Menge des zugesetzten Stärkezuckers sich berechnen würden, demnach für hochwertige Zuckersyrup ein Quotient unter 70 gefunden werden könnte.

Die Anwendung der vorbeschriebenen Unter-

vorhanden, so tritt die unter II. beschriebene, im Allgemeinen für Stärkesyrup geltende Untersuchungsmethode in Kraft.

Die Prüfung auf Stärkezucker kann hier nicht in der Weise ausgeführt werden, wie unter II. für die Syrupe im Allgemeinen vorgeschrieben, da raffinosehaltige Syrupe eine viel schwächere Linksdrehung nach der Inversion anzunehmen pflegen, als dem fünften Theil der Rechtsdrehung entspricht. Es liegt aber die Rechtsdrehung bez. Linksdrehung nach der Inversion bei solchen Syrupen stets innerhalb ganz bestimmter Grenzen, welche nachstehende einfache und bequem zu benutzende Tabelle erkennen lässt.

Tabelle zur Erkennung der Anwendbarkeit der Raffinoseformel bei der Untersuchung von Syrupen.

A. Directe Polarisation eines Gemenges von Zucker und wasserfreier Raffinose für 26,048 g Substanz zu 100 cc.

$$P = Z + 1,85 R.$$

Z =	R =																			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
41 Proc.	42,9	44,7	46,6	48,4	50,3	52,1	54,0	55,8	57,7	59,5	61,4	63,2	65,1	66,9	68,8	70,6	72,5	74,3	76,2	78,0
42 -	43,9	45,7	47,6	49,4	51,3	53,1	55,0	56,8	58,7	60,5	62,4	64,2	66,1	67,9	69,8	71,6	73,5	75,3	77,2	79,0
43 -	44,9	46,7	48,6	50,4	52,3	54,1	56,0	57,8	59,7	61,5	63,4	65,2	67,1	68,9	70,8	72,6	74,5	76,3	78,2	80,0
44 -	45,9	47,7	49,6	51,4	53,3	55,1	57,0	58,8	60,7	62,5	64,4	66,2	68,1	69,9	71,8	73,6	75,5	77,3	79,2	81,0
45 -	46,9	48,7	50,6	52,4	54,3	56,1	58,0	59,8	61,7	63,5	65,4	67,2	69,1	70,9	72,8	74,6	76,5	78,3	80,2	82,0
46 -	47,9	49,7	51,6	53,4	55,3	57,1	59,0	60,8	62,7	64,5	66,4	68,2	70,1	71,9	73,8	75,6	77,5	79,3	81,2	83,0
47 -	48,9	50,7	52,6	54,4	56,3	58,1	60,0	61,8	63,7	65,5	67,4	69,2	71,1	72,9	74,8	76,6	78,5	80,3	82,2	84,0
48 -	49,9	51,7	53,6	55,4	57,3	59,1	61,0	62,8	64,7	66,5	68,4	70,2	72,1	73,9	75,8	77,6	79,5	81,3	83,2	85,0
49 -	50,9	52,7	54,6	56,4	58,3	60,1	62,0	63,8	65,7	67,5	69,4	71,2	73,1	74,9	76,8	78,6	80,5	82,3	84,2	86,0
50 -	51,9	53,7	55,6	57,4	59,3	61,1	63,0	64,8	66,7	68,5	70,4	72,2	74,1	75,9	77,8	79,6	81,5	83,3	85,2	87,0
51 -	52,9	54,7	56,6	58,4	60,3	62,1	64,0	65,8	67,7	69,5	71,4	73,2	75,1	76,9	78,8	80,6	82,5	84,3	86,2	88,0
52 -	53,9	55,7	57,6	59,4	61,3	63,1	65,0	66,8	68,7	70,5	72,4	74,2	76,1	77,9	79,8	81,6	83,5	85,3	87,2	89,0
53 -	54,9	56,7	58,6	60,4	62,3	64,1	66,0	67,8	69,7	71,5	73,4	75,2	77,1	78,9	80,8	82,6	84,5	86,3	88,2	90,0
54 -	55,9	57,7	59,6	61,4	63,3	65,1	67,0	68,8	70,7	72,5	74,4	76,2	78,1	79,9	81,8	83,6	85,5	87,3	89,2	91,0
55 -	56,9	58,7	60,6	62,4	64,3	66,1	68,0	69,8	71,7	73,5	75,4	77,2	79,1	80,9	82,8	84,6	86,5	88,3	90,2	92,0
56 -	57,9	59,7	61,6	63,4	65,3	67,1	69,0	70,8	72,7	74,5	76,4	78,2	80,1	81,9	83,8	85,6	87,5	89,3	91,2	93,0
57 -	58,9	60,7	62,6	64,4	66,3	68,1	70,0	71,8	73,7	75,5	77,4	79,2	81,1	82,9	84,8	86,6	88,5	90,3	92,2	94,0
58 -	59,9	61,7	63,6	65,4	67,3	69,1	71,0	72,8	74,7	76,5	78,4	80,2	82,1	83,9	85,8	87,6	89,5	91,3	93,2	95,0
59 -	60,9	62,7	64,6	66,4	68,3	70,1	72,0	73,8	75,7	77,5	79,4	81,2	83,1	84,9	86,8	88,6	90,5	92,3	94,2	96,0
60 -	61,9	63,7	65,6	67,4	69,3	71,1	73,0	74,8	76,7	78,5	80,4	82,2	84,1	85,9	87,8	89,6	91,5	93,3	95,2	97,0

B. Polarisation eines Gemenges von Rohrzucker und wasserfreier Raffinose nach der Inversion.

(Die Werthe gelten für das ganze Normalgewicht.)

$$J = -0,327 Z + 0,96 R.$$

Z =	R =																			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
41 Proc.	-12,4	-11,4	-10,5	-9,5	-8,6	-7,6	-6,6	-5,7	-4,7	-3,8	-2,8	-1,8	-0,9	+0,1	+1,0	+2,0	+2,9	+3,9	+4,8	+5,8
42 -	-12,7	-11,7	-10,8	-9,8	-8,9	-7,9	-6,9	-6,0	-5,0	-4,1	-3,1	-2,1	-1,2	-0,2	+0,7	+1,7	+2,6	+3,6	+4,5	+5,5
43 -	-13,1	-12,1	-11,2	-10,2	-9,3	-8,3	-7,3	-6,4	-5,4	-4,5	-3,5	-2,5	-1,6	-0,6	+0,3	+1,3	+2,2	+3,2	+4,1	+5,1
44 -	-13,4	-12,4	-11,5	-10,5	-9,6	-8,6	-7,6	-6,7	-5,7	-4,8	-3,8	-2,8	-1,9	-0,9	+0,0	+1,0	+1,9	+2,9	+3,8	+4,8
45 -	-13,7	-12,7	-11,8	-10,8	-9,9	-8,9	-7,9	-7,0	-6,0	-5,1	-4,1	-3,1	-2,2	-1,2	-0,3	+0,7	+1,6	+2,6	+3,5	+4,5
46 -	-14,0	-13,0	-12,1	-11,1	-10,2	-9,2	-8,2	-7,3	-6,3	-5,4	-4,4	-3,4	-2,5	-1,5	-0,6	+0,4	+1,3	+2,3	+3,2	+4,2
47 -	-14,4	-13,4	-12,5	-11,5	-10,6	-9,6	-8,6	-7,7	-6,7	-5,8	-4,8	-3,8	-2,9	-1,9	-1,0	+0,0	+0,9	+1,9	+2,8	+3,8
48 -	-14,7	-13,7	-12,8	-11,8	-10,9	-9,9	-8,9	-8,0	-7,0	-6,1	-5,1	-4,1	-3,2	-2,2	-1,3	-0,3	+0,6	+1,6	+2,5	+3,5
49 -	-15,0	-14,0	-13,1	-12,1	-11,2	-10,2	-9,2	-8,3	-7,3	-6,4	-5,4	-4,4	-3,5	-2,5	-1,6	-0,6	+0,3	+1,3	+2,2	+3,2
50 -	-15,3	-14,3	-13,4	-12,4	-11,5	-10,5	-9,5	-8,6	-7,6	-6,5	-5,7	-4,7	-3,8	-2,8	-1,9	-0,9	+0,0	+1,0	+1,9	+2,9
51 -	-15,7	-14,7	-13,8	-12,8	-11,9	-10,9	-9,9	-8,0	-7,0	-6,1	-5,1	-4,1	-3,2	-2,3	-1,3	0,4	+0,6	+1,5	+2,5	+3,5
52 -	-16,0	-15,0	-14,1	-13,1	-12,2	-11,2	-10,2	-9,3	-8,3	-7,4	-6,4	-5,4	-4,5	-3,5	-2,6	-1,6	-0,7	+0,3	+1,2	+2,2
53 -	-16,3	-15,3	-14,4	-13,4	-12,5	-11,5	-10,5	-9,6	-8,6	-7,7	-6,7	-5,7	-4,8	-3,8	-2,9	-1,9	-1,0	+0,0	+0,9	+1,9
54 -	-16,6	-15,6	-14,7	-13,7	-12,8	-11,8	-10,8	-9,9	-8,9	-8,0	-7,0	-6,0	-5,1	-4,1	-3,2	-2,2	1,3	0,3	+0,6	+1,6
55 -	-17,0	-16,0	-15,1	-14,1	-13,2	-12,2	-11,2	-10,3	-9,3	-8,4	-7,4	-6,4	-5,5	-4,5	-3,6	-2,6	-1,7	-0,7	+0,2	+1,2
56 -	-17,3	-16,3	-15,4	-14,4	-13,5	-12,5	-11,5	-10,6	-9,6	-8,7	-7,7	-6,7	-5,8	-4,8	-3,9	-2,9	-2,0	-1,0	-0,1	+0,9
57 -	-17,6	-16,6	-15,7	-14,7	-13,8	-12,8	-11,8	-10,9	-9,9	-9,0	-8,0	-7,0	-6,1	-5,1	-4,2	-3,2	-2,3	-1,3	-0,1	+0,6
58 -	-17,9	-16,9	-16,0	-15,0	-14,1	-13,1	-12,1	-11,2	-10,2	-9,3	-8,3	-7,3	-6,4	-5,4	-4,5	-3,5	-2,6	-1,6	-0,7	+0,3
59 -	-18,3	-17,3	-16,4	-15,4	-14,5	-13,5	-12,5	-11,6	-10,6	-9,7	-8,7	-7,7	-6,8	-5,8	-4,9	-3,9	-3,0	-2,0	-1,1	-0,1
60 -	-18,6	-17,6	-16,7	-15,7	-14,8	-13,8	-12,8	-11,9	-10,9	-10,0	-9,0	-8,0	-7,1	-6,1	-5,2	-4,2	-3,3	-2,3	-1,4	-0,4

suchungsmethode der Syrupe unter Berücksichtigung des Raffinosegehalts ist deshalb nur statthaft, wenn kein Stärkezucker zugegen ist. Ist solcher

Liegt daher ein angeblich raffinosehaltiges Product vor, so wird die Untersuchung desselben in jedem Fall nach der oben beschriebenen Me-

thode ausgeführt und der Gehalt an Zucker und Raffinose berechnet. Man vergleicht darauf die beobachteten Polarisationen mit den aus dem gefundenen Zucker- und Raffinosegehalt mittels der Tabelle berechneten. Die beobachtete Rechtsdrehung darf nicht mehr als höchstens 5° höher sein, die Linksdrehung nicht mehr als 5° weiter nach der positiven Seite zu liegen, als sie sich aus der Tabelle berechnen, anderenfalls ist Stärkezucker sicher zugegen, die Raffinoseformel demnach nicht mehr anwendbar und die Untersuchung des Syrups nach dem unter II. für stärkezuckerhaltige Syrups vorgeschriebenen Verfahren auszuführen.

IV. Untersuchung fester Zucker auf Raffinose. Die Untersuchungsmethode für raffinosehaltige Syrups ist ohne Weiteres auch auf feste Zucker anwendbar. Man bestimmt bei denselben die directe Polarisation in üblicher Weise, diejenige nach der Inversion mittels des halben Normalgewichts genau wie für die Syrup unter III b angegeben und berechnet den Zucker- und Raffinosegehalt mit Hülfe der beiden unter III. angegebenen Formeln. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass diese Methode zuverlässige Resultate gibt.

So wurden in einem Gemenge von Zucker und Raffinose mittels der Methode gefunden

gemischt		wiedergefundene mittels der Methode	
Zucker	Raffinose	Zucker	Raffinose
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
97	3	97,02	2,98
91	9	90,99	8,95
85	15	85,06	14,97

Wenn demnach nicht zu zweifeln ist, dass die Methode als eine scharfe bezeichnet werden kann, so wird doch angesichts der Neuheit derselben die Grenze für Versuchsfehler zunächst ziemlich weit gezogen werden müssen. Diese Grenze wird deshalb auf 0,6 Abweichung des Zuckergehalts, wie er sich nach der Raffinoseformel berechnet, gegenüber dem direct mittels Polarisation gefundenen festgesetzt. Beträgt also z. B. die Polarisation eines Zuckers 92,6, und berechnet sich nach der Raffinoseformel 92 Proc. Zucker, so wird noch anzunehmen sein, dass die Abweichung des Ergebnisses auf Versuchsfehler zurückzuführen ist; es ist deshalb in einem derartigen Falle anzugeben, dass Raffinose nicht vorhanden sei, und der Zuckergehalt gleich der directen Polarisation zu setzen.

Ist dagegen mittels der Raffinoseformel ein Gehalt von nur 91,9 Proc. Zucker gefunden, gegenüber 92,6 Polarisation, so ist an dem Vorhandensein von Raffinose zwar kaum zu zweifeln; um indess auch Irrthümer zu verhüten, welche aus noch grösseren Versuchsfehlern hervorgehen könnten als 0,6, ist bei einem Minderbefunde bis 1 Proc. Zucker gegenüber der Polarisation nach einem so gleich zu beschreibenden Verfahren eine Controlbestimmung auszuführen, von deren Ausfall abhängig gemacht wird, ob das Vorhandensein von Raffinose anzunehmen ist oder nicht.

Da der Raffinosegehalt des hochprozentigen Zuckers, soweit ein solcher bis jetzt überhaupt beobachtet wurde, mehr betragen hat als der obigen Grenze von 0,6 Proc. entspricht, so wird die Anwendbarkeit der Methode auf derartige Zucker dadurch, dass die Fehlergrenze so weit hat gezogen werden müssen, nicht beeinträchtigt werden. Mengen

von Raffinose, welche einer Abweichung des Zuckergehalts nach der Raffinoseformel als 0,6 gegenüber der Polarisation entsprechen, lassen sich auch nach einer anderen bekannten Methode nicht bestimmen, so dass sie zur Zeit überhaupt nicht berücksichtigt werden können. Die von Scheibler angegebene Methode, unter Gleichsetzung des Aschen- und organischen Nichtzuckergehaltes den Minimalgehalt an Raffinose zu berechnen, wird so geringe Mengen Raffinose mit Zuverlässigkeit gleichfalls nicht mehr erkennen lassen, weil letztere durch den unbekannten Überschuss der organischen Substanz gegenüber dem Aschengehalt verdeckt werden wird. — Diese rechnerische Methode ist aber sehr geeignet, in vielen Fällen, wo mittels der Raffinoseformel nach der Inversionsmethode verhältnismässig geringe Abweichungen von der Polarisation gefunden werden, also vielleicht weniger als 1 Proc. Zucker entsprechend, eine Controle dafür zu liefern, dass wirklich Raffinose vorhanden ist und nicht doch noch Versuchsfehler vorliegen.

Zu diesem Behuf wird Polarisation, Wasser, Asche (Salze) des Zuckers bestimmt, der organische Nichtzucker wird gleich den Salzen gesetzt und die Summe von Polarisation, Wasser, Asche und dem auf diese Weise berechneten Nichtzucker genommen. Diese Summe beträgt in allen denjenigen Fällen, wo Raffinose in bestimmmbaren Mengen zugegen ist, über 100. Beträgt sie unter 100, so ist anzunehmen, dass der Zucker frei von Raffinose ist.

Ist sie grösser als 100, so wird der Zuckergehalt an Raffinose wie folgt berechnet.

Der Procentgehalt an Wasser plus der doppelten Asche wird von 100 abgezogen. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Zucker plus wasserfreier Raffinose. Setzen wir die dafür erhaltene Zahl = a, bezeichnen mit p die gefundene Polarisation, mit x den vorhandenen Zucker, mit y die vorhandene Raffinose, so ist

$$\begin{aligned} x + 1,85 y &= p, \\ x + y &= a, \\ x \text{ (Zuckergehalt)} &= (1,85 a - p) : 0,85 \\ y \text{ (Raffinosegehalt)} &= a - (1,85 a - p) : 0,85. \end{aligned}$$

Die Grenze für die Versuchsfehler ist hier auf 0,3 festzusetzen, d. h. die Summe von Polarisation, doppelter Asche und Wasser muss mehr als 100,3 betragen, wenn die Methode angewendet werden soll; anderenfalls ist in Anbetracht dessen, dass bei der Polarisation Beobachtungsfehler bis zu 0,2 sehr wohl vorkommen können, das Resultat für den praktischen Gebrauch zu unsicher.

Folgendes Beispiel ist absichtlich so gewählt, dass daran gezeigt werden kann, dass sich Abweichungen von 0,6 Proc. Zucker von der Polarisation bei obiger Fehlergrenze mit der Methode nicht mehr bestimmen lassen.

Ein Zucker gäbe 99,7 Polarisation, 0,4 Wasser und 0,1 Asche, dann ist die Summe sämmtlicher Bestandtheile

$$\begin{aligned} &= 99,7 \\ &+ 0,4 \\ + 2 \times 0,1 &= 0,2 \\ &\hline 100,3 \text{ (organ. Nichtzucker + Asche)} \\ a \text{ ist} &= 100,0 \\ &- 0,4 \\ &- 0,2 \\ \hline a &= 99,4 \end{aligned}$$

$$p = 99,7$$

folglich x (Zucker) = 99,05, welche Zahl zu 99,1 abgerundet wird, y (Raffinose) = 0,3.

Man sieht, dass 0,3 Überpolarisation, welche sich nach der Rechnungsmethode ergeben, und welche hier als Fehlergrenze festgesetzt werden mussten, gerade derselben Abweichung von Polarisation und wahren Zuckergehalt entsprechen, welche für die Inversionsmethode mit Raffinoseformel als Fehlergrenze festgesetzt worden ist.

Ist mittels letzterer Methode ein Mindergehalt an Zucker von 1 Proc. oder mehr gegenüber der Polarisation gefunden, so tritt die Controluntersuchung nach der Rechnungsmethode überhaupt nicht ein, bez. wird auch bei negativem Befunde der letzteren das Resultat der Raffinoseformel als endgültig angegeben.

Hat man zur Controle die Rechnungsmethode bei einem Zucker mit geringeren Abweichungen als 1 Proc. Zucker von der Polarisation mit negativem Erfolg angewendet, so ist anzugeben, dass Raffinose nicht nachweisbar sei. Lässt bei einem solchen Zucker die Rechnungsmethode die Anwesenheit von Raffinose dagegen zweifelhaft erscheinen, indem die wie oben berechnete Summe aller Bestandtheile zwischen 100 und 100,3 liegt, oder hat sie mit Sicherheit die Anwesenheit von Raffinose ergeben, so ist nicht das Resultat der Rechnungsmethode, welches nur einen Annäherungswert gibt, sondern in allen Fällen dasjenige der Inversionsmethode mit Benutzung der Raffinoseformel in das Attest einzunehmen, sofern die Abweichung des mit letzterer gefundenen Zuckers von der Polarisation mehr als 0,6 Proc. beträgt. Beträgt diese Abweichung 0,6 Proc. oder weniger, so ist anzugeben, dass Raffinose nicht nachweisbar sei. Bezuglich der Berechnung gilt die Regel, dass Hundertstel Zucker nach oben abzurunden sind; statt 97,01 Zucker ist also 97,1 in das Attest einzusetzen.

Anlage C.

Anleitung zur Ausführung der Polarisation. Zur Ausführung der Polarisation bedient man sich entweder eines Venzke-Soleil'schen Farbenapparates oder des Halbschattenapparates von Schmidt & Haensch. Die Arbeitsweise für beide Instrumente ist nur in einzelnen Punkten verschieden. Es gilt deshalb das in nachfolgender Instruktion im Allgemeinen Gesagte für beide Apparate: unter a ist dominächest das ausschliesslich auf den Farbenapparat, unter b das auf den Halbschattenapparat Bezugliche angegeben.

Unbedingtes Erforderniss ist, dass man vor Ingebrauchnahme des Instruments sich von seiner Richtigkeit überzeuge. Es geschieht dies, indem man den Nullpunkt des Apparates einstellt und sich von der Richtigkeit der Scala des Apparates mittels sogenannter Normalquarzplatten, deren Polarisation bekannt ist, oder einer Normalzuckerlösung, welche im Apparat 100° zeigt, überzeugt.

Abwägung und Auflösen der Probe, Auffüllen zu 100 cc. Bei der Bestimmung der Polarisation eines Zuckers ist folgendermassen zu verfahren.

Man stellt auf der amtlich gelieferten Waage zunächst die Tara eines zur Aufnahme des zu untersuchenden Zuckers zweckmässig an den beiden

Langseiten umgebogenen Kupferblechs fest und bringt darauf 26,048 des zu untersuchenden Zuckers, das ist diejenige Menge, welche als Normalgewicht zu bezeichnen ist. Der Bequemlichkeit halber benutzt man dazu ein Gewichtsstück welches auf die angegebene Anzahl Gramme justirt ist. Falls die Zuckerprobe, welche untersucht werden soll, nicht gleichmässig gemischt war, ist es nothwendig, dieselbe ev. unter Zerdrücken der Klumpen mit einem Pistill oder mit der Hand vor dem Abwägen gut durchzurühren. Die Wägung muss mit einer gewissen Schnelligkeit geschehen, weil besonders in warmen Räumen sonst während der Ausführung derselben die Substanz Wasser abgeben kann, wodurch die Polarisation erhöht wird. Man schüttet den abgewogenen Zucker alsdann vom Kupferblech auf einen Messingtrichter, bringt ihn mittels eines Glasstabes in das 100 cc-Kölbchen, spült anhängende Zuckertheilchen mit etwa 80 cc destillirtem Wasser von Zimmertemperatur, welches man einer Spritzflasche entnimmt, nach und bewegt die Flüssigkeit im Kolben unter leisem Schütteln und Zerdrücken grösserer Klümpechen mit einem Glasstab so lange, bis sämtlicher Zucker sich gelöst hat. Etwaige unlösliche Bestandtheile, wie Sand und dergleichen, erkennt man daran, dass sie sich mit dem Glasstab nicht zerdrücken lassen. Am Glasstab haftende Zuckerlösung wird beim Entfernen desselben mit destillirtem Wasser ins Kölbchen zurückgespült. Schliesslich wird das Volumen der Flüssigkeit im Kolben mittels destillirten Wassers genau bis zu der 100 cc zeigenden Marke aufgefüllt. Zu diesem Zweck nimmt man den Kolben in die Hand, hält ihn in senkrechter Stellung vor sich, dass die Marke sich in der Höhe des Auges befindet, und setzt Wasser zu, bis die untere Kuppe der Flüssigkeit im Kolbenhalse in eine Linie mit dem als Marke dienenden Ätzstrich im Glase fällt.

Die hier beschriebene Art des Verfahrens gilt jedoch nur für solche Zucker, welche bei nachfolgender Filtration durch Papier ganz klare Flüssigkeiten geben bez. nicht so dunkel gefärbt sind, dass die Lösung im Polarisationsapparat nicht hinlänglich durchsichtig erscheint.

Klärung. Wenn diese Voraussetzungen nicht zutreffen, so muss man die Zuckerlösung klären bez. entfärbten.

a. Bei Verwendung des Farbenapparates benutzt man als Klärmittel, je nachdem Zucker ersten oder zweiten Produkts oder Nachprodukte zur Untersuchung stehen, und je nachdem man eine Lampe von grösserer oder geringerer Lichtintensität besitzt (vergl. weiter unten), 2 bis 3, 3 bis 10 beziehungsweise 10 bis 20 Tropfen oder noch mehr Bleiessig, welcher der Zuckerlösung aus einer Heberspritzflasche oder einer kleinen Pipette zugesetzt wird. Gelingt die Klärung in dieser Weise nicht, so lässt man dem Bleiessigzusatz denjenigen von ebensoviel Alaunlösung folgen, oder man setzt zuerst einen bis mehrere Cubiccentimeter Alaunlösung und darauf eine grössere Menge Bleiessig als zuvor hinzu, bis es gelingt, ein Filtrat von weisslicher oder gelbweisser Farbe zu erzielen. Werden die Lösungen dennoch nicht klar, so wird nur mit Bleiessig geklärt und das Filtrat mit möglichst wenig (1, 2, auch 3 g) extrahirter Blut-

kohle oder bei 120° getrockneter Knochenkohle versetzt. Bei Anwendung derselben ist das Polarisationsergebniss um den Betrag des Absorptionscoeffizienten zu erhöhen, welcher für die dem Beamtent gelieferte Kohle angegeben ist.

Nach der Klärung wird der innere Theil des Halses des Kölbchen mit destillirtem Wasser, welches einer Heberspritzflasche oder einer gewöhnlichen Spritzflasche entnommen wird, abgespült und durch tropfenweises Zulaufenlassen die Flüssigkeit auf genau 100 cc aufgefüllt. Zu diesem Zweck bringt man in der vorbeschriebenen Weise das Kölbchen in senkrechter Stellung vor das Auge und setzt Wasser hinzu, bis der Ätzstrich des Glases und die untere Kuppe der Flüssigkeit in eine Linie fallen. Hierauf wird mit Fliesspapier etwa im Halse des Kölbchens noch anhaftende Flüssigkeit abgetupft, die Öffnung desselben durch Andrücken des Daumens oder des Zeigefingers geschlossen und der Inhalt des Kolbens durch wiederholtes Umkehren und Schütteln desselben gut durchgemischt.

b. Bei Benutzung von Halbschattenapparaten genügt für Rohzucker ersten Products in der Regel als Klärmittel der Zusatz eines dünnen Breis von Thonerhydrat, welcher in Mengen von 3 bis 5 ee in das 100 cc Kölbchen vor dem Auffüllen zur Marke mittels einer Pipette gegeben wird. Nur wenn die Zuckerlösung sehr dunkel gefärbt ist, muss als Klärungsmittel Bleiessig angewendet werden. Bezuglich des Zusatzes desselben wird hier ebenso verfahren, wie unter a für die Farbenapparate angegeben. Lässt sich mit Bleiessig allein genügende Klärung nicht erzielen, so wird Alaunlösung in der ebenfalls unter a beschriebenen Weise zu Hülfe genommen. Bis zur Verwendung von Blut- oder Knochenkohle wird man hier kaum zu gehen brauchen, da im Halbschattenapparat noch ziemlich dunkle Zuckerlösungen polarisiert werden können. Schliesslich wird auch hier zur Marke aufgefüllt.

Bezuglich der Klärung gelten folgende allgemeine Bemerkungen für beide Apparate:

- 1) Die Flüssigkeit kann um so dunkler gefärbt sein, je grösser die Lichtintensität der Lampe ist, welche zur Beleuchtung des Polarisationsapparates dient. Besitzt man die patentirte Lampe mit Reflector von Schmidt & Hänsch, welche sowohl für Gas als Petroleum eingerichtet ist, so wird man auch bei Farbenapparaten Blutkohle oder Knochenkohle zur Klärung nicht bedürfen, überhaupt im Allgemeinen viel weniger von dem Klärmittel gebrauchen, als wenn man eine minder vollkommene Lampe zur Verfügung hat. Menge und Art des Klärmittels sind also nicht nur von der Beschaffenheit der zu untersuchenden Probe, sondern auch von der Qualität der Lampe abhängig.
- 2) Bei Anwendung von Bleiessig zur Klärung darf nie ein Überschuss davon verwandt werden. Ein neuer Tropfen Bleiessig muss stets noch einen deutlichen Niederschlag in der Flüssigkeit hervorbringen. Bei einiger Übung lernt man sehr bald den Punkt finden, wo mit dem Bleiessigzusatz aufgehört werden muss. Ist zuviel zugesetzt worden, so muss

der Überschuss durch nachträglichen Zusatz von Alaun in der oben unter a beschriebenen Weise ausgefällt werden.

- 3) Es ist dringend nöthig, nach dem Auffüllen zu 100 cc auf das Durchschütteln der Flüssigkeit die grösste Sorgfalt zu verwenden, da anderenfalls eine genaue Polarisation unmöglich ist.

Filtration. Man schreitet alsdann zur Filtration der Flüssigkeit, welche mittels eines in einen Glastrichter eingesetzten Papierfilters geschieht. Der Trichter wird auf einen sogenannten Filtercylinder gestellt, welcher die Flüssigkeit aufnimmt, und wird während der Operation, um Verdunstung zu verhüten, mit einer Glasplatte oder einem Uhrglas bedeckt gehalten. Trichter und Cylinder müssen ganz trocken sein, um nicht durch eventuellen Feuchtigkeitsgehalt derselben eine nachträgliche Verdünnung der 100 cc zu bewirken.

Zweckmässig wird das Filter gerade so gross genommen, dass man die 100 cc Flüssigkeit auf einmal aufgeben kann; es empfiehlt sich ferner, falls das Papier nicht sehr dick ist, ein doppeltes Filter anzuwenden. Die ersten durchlaufenden Tropfen werden weggegossen, weil sie trübe sind und in ihrer Concentration durch einen eventuellen Feuchtigkeitsgehalt des Papiers beeinflusst seien können. Auch das nachfolgende Filtrat muss häufig wiederholt auf das Filter zurückgegossen werden, ehe die Flüssigkeit klar durchläuft. Es ist dringend nothwendig, diese Vorsichtsmassregel nicht zu verabsäumen, da nur mit ganz klaren Flüssigkeiten sich sichere polarimetrische Beobachtungen anstellen lassen.

Füllung in das 200 mm-Rohr. Nachdem auf die beschriebene Weise eine klare Lösung durch die Filtration erzielt worden ist, wird ein Theil der Flüssigkeit aus dem Cylinder, welcher zum Auffangen derselben gedient hat, in die Röhre eingefüllt, welche zur polarimetrischen Beobachtung dienen soll.

Man bedient sich dazu in der Regel 200 mm langer, genau justirter Messing- oder Gläsröhren, deren Verschluss an beiden Enden durch runde Glasplatten, sogenannte Deckgläschchen, bewirkt wird. Festgehalten werden die Deckgläschchen entweder durch eine aufzusetzende Schraubenkapsel oder an Röhren neuer Construction, die vorzuziehen sind, durch eine federnde Kapsel, welche einfach über das Rohr geschoben und von der Feder festgehalten wird. Bei Auflösung von 26,048 g Zucker zu 100 und Benutzung einer derartigen Röhre zeigt der Polarisationsapparat direct den Procentgehalt an Zucker in der zu untersuchenden Probe an. Zuweilen ist es jedoch vorzuziehen, statt des 200 mm langen Rohres nur ein 100 mm Rohr zu benutzen, in solchen Fällen nämlich, wo trotz aller Klärversuche die Flüssigkeit zu dunkel geblieben ist, um in einem 200 mm-Rohr hinlänglich durchsichtig zu sein, wohl aber im 100 mm-Rohr sich die Beobachtung im Apparat ausführen lässt. In diesen Fällen muss das abgelesene Resultat mit 2 multipliziert werden, um Procente Zucker zu geben.

Vor dem Einfüllen der Flüssigkeit in die Röhren muss man sich zunächst überzeugen, dass die Röhren auf das Gründlichste gereinigt und gut getrocknet seien. Diese Reinigung geschieht zweck-

mässig durch wiederholtes Ausspülen mit Wasser und Nachstossen eines trockenen Ppropfens aus Filtrerpapier mittels eines Holzstabes. Desgleichen müssen die Deckgläser blank geputzt sein und dürfen nicht fehlerhafte Stellen und Schrammen zeigen. Bei dem Füllen des Rohres ist unnützes Erwärmen mit der Hand zu vermeiden. Man fasst deshalb das unten geschlossne Rohr mit zwei Fingern am oberen Theil an und umschliesst es nicht mit der ganzen Hand, giesst alsdann das Rohr so voll, dass die Flüssigkeitskuppe die obere Öffnung desselben überragt, wartet kurze Zeit, um etwa hineingekommenen Luftblasen Zeit zum Aufsteigen zu lassen und schiebt das Deckgläschchen von der Seite in wagerechter Richtung über die Öffnung des Rohres. Letztere Operation muss so schnell und sorgfältig ausgeführt werden, dass keine Luftblase unter das Deckgläschchen gelangen kann, wie überhaupt die Flüssigkeit im Rohr gänzlich frei von Bläschen sein muss. Ist das Überschieben des Deckgläschens das erste Mal nicht befriedigend ausgefallen, so muss es wiederholt werden; man putzt zu dem Zweck das Deckgläschchen von Neuem trocken und blank und stellt die Kuppe der Zuckerlösung im Rohr durch Hinzufügen einiger neuer Tropfen der Flüssigkeit wieder her. Nach dem Aufschieben des Deckgläschens wird das Rohr mit der Schraubenkapsel beziehungsweise federnden Schieberkapsel verschlossen. Wendet man Schraubenkapseln an, so ist mit peinlicher Sorgfalt darauf zu achten, dass dieselben lose nur so weit angezogen werden, dass das Deckgläschchen eben nur in feste Lage gebracht wird; sind die Deckgläschchen zu fest angezogen, so werden dieselben optisch aktiv, und man erhält falsche Resultate bei der Polarisation. Ist eine Schraube zu stark angezogen gewesen, so genügt es häufig nicht, dieselbe zu lockern und dann sofort die Polarisation vorzunehmen, man muss vielmehr längere Zeit damit warten, da die Deckgläschchen ihr angenommenes Drehungsvermögen zuweilen nur langsam wieder verlieren, und muss die Polarisation alsdann von 10 zu 10 Minuten wiederholen, bis die Resultate constant sind.

(Schluss folgt.)

Neue Bücher.

Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. 4. Bd. (Berlin, Julius Springer) 1888. Pr. 18 M.

Der vorliegende Band enthält ausser einer Arbeit über den Reinlichkeitszustand des natürlichen und künstlichen Eises namentlich eine sehr umfassende Arbeit von 125 Seiten: Über Branntwein, seine Darstellung und Beschaffenheit, sowie über die Methoden zu deren Erkennung, Bestimmung und Entfernung, von Sell. Dieselbe verdient die allgemeinste Beachitung. *F.*

A. Hilger, R. Kayser, J. König, E. Sell: Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel. 1887. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 14 M.

L. Roesler: Mittheilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien. Heft 5 (Wien, W. Frick).

Das vorliegende Heft enthält werthvolle Abhandlungen von Roesler über Theerfarbstoffe, Salicylsäure und Schwefelsäure im Wein, über den Zusatz von Glycerin zu geistigen Getränken und über die Weine Bosniens. Weigert bespricht die Salicylsäure, Stickstoffbestimmung und Glycerinbestimmung, Haas verschiedene Bestimmungen. Zum Schluss werden 964 vollständige Weinanalysen und eine Anzahl Bieranalysen mitgetheilt. Die fleissige Arbeit sei bestens empfohlen. *F.*

G. Krebs und C. Grawinkel: Jahrbuch für Elektrotechnik 1887 (Halle, W. Knapp).

Eine hübsche Zusammenstellung der wichtigsten Fortschritte der Elektrotechnik i. J. 1887.

Angelegenheiten der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Als Mitglieder werden vorgeschlagen:

Dr. Edmund von Lippmann, Director der Zuckerraffinerie in Rositz (Sachsen-Altenburg) (durch F. Fischer).
Dr. M. Maercker, Vorstcher der Versuchsstation und Professor an der Universität Halle (durch F. Fischer).

Änderungen:

Dr. J. H. Vogel, Assistent der Versuchsstation für Bierbrauerei in Nürnberg.

Der Vorstand.