

	I	II	III	IV
	g		g	g
Ital. Wein „Ruvo“	29,9	1,0135	34,3	—
-	26,0	1,0123	31,3	—
-	26,9	1,0130	33,1	—
-	29,6	1,0145	36,8	—
-	26,4	1,0125	31,8	—
-	28,4	1,0135	34,3	—
-	28,0	1,0129	32,8	—
-	28,7	1,0125	31,8	—
-	28,2	1,0137	34,8	—
-	28,6	1,0132	33,6	—
-	28,0	1,0128	32,6	—
-	28,5	1,0136	34,5	—
-	28,6	1,0132	33,6	—
-	28,9	1,0126	32,1	—
-	24,5	1,0128	32,8	32,3
-	24,6	1,0123	31,3	32,1
Dalmatiner Wein	28,9	1,0130	33,1	34,8
-	28,2	1,0145	36,8	35,8
-	23,5	1,0122	31,1	30,2
-	21,3	1,0126	32,0	30,3

Nach den im Vorstehenden dargelegten Erfahrungen, mit welchen wir keineswegs allein stehen, geben wir dringend anheim, bei der Untersuchung derartiger Weine, bei welcher die Vorschriften der obenerwähnten „Anleitung“ vorläufig allein maassgebend und zulässig sind, unter vollständiger Beiseiteschiebung der Sandtrocknungsmethode die Extractmenge lediglich aus der Ermittlung des spec. Gew. des zu dem ursprünglichen Volum aufgefüllten Destillationsrückstandes herzuleiten, den Gebrauch dieser Methode aber auf den bez. Attesten zu vermerken, um keinen Zweifel darüber zu lassen, auf welche Weise die betreffenden Zahlen gewonnen wurden.

Braunschweig, Mai 1892.
Chem. Lab. von Dr. R. Frühling & Dr. Julius Schulz.

Über den Einfluss der Gegenwart der Bleiacetate auf das Ergebniss der Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet.

Von

Arthur Borntraeger.

Bei der Titirung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet lässt die Gegenwart von Bleiacetaten zu wenig des Zuckers finden, indem von einer Lösung des letzteren bei 2 Minuten währendem Sieden ein grösseres Volum erfordert wird als in Abwesenheit

jener Bleisalze, um 10 cc der Fehling'schen Lösung nach der Verdünnung mit 40 cc Wasser genau zu reducirern. Diesen Einfluss der Bleiacetate habe ich für das neutrale und das basische (Bleiessig) Salz festgestellt. Die benutzte Lösung von Bleizucker zeigte bei 20° das spec. Gew. 1,223, enthielt also (nach F. Salomon) 36,5 g Pb (C₂H₃O₂)₂. 3 aq. in 100 cc. Der kupferfreie Bleiessig war mir von Trommsdorff unter dem Namen „Liquor plumbi acetici basici Ph. G. II.“ geliefert worden und wies bei 15° eine Dichte von 1,250 auf.

I. Einfluss des neutralen essigs. Bleis auf die Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet. Die zu den einschlägigen Versuchen erforderliche Lösung von Invertzucker war nach der letzten der von mir früher (d. Z. 1889, 483) angegebenen Vorschriften bereitet und später in angemessener Weise verdünnt worden. Die Resultate der mit und ohne Zusatz der Bleizuckerlösung angestellten Versuche finden sich in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

Bei dem ersten Versuche ergab sich, statt des schön rothen, zunächst ein orangegelber, später schmutzig roth werdender Niederschlag. Beim zweiten Versuch entstand zuerst eine gelbrothe Fällung, welche zuletzt ebenfalls schmutzig roth wurde. Doch war in diesem Falle die Endfärbung schon eine viel reinere als im ersten. Bei den späteren Versuchen fielen fast rein rothe Niederschläge aus. Zur Erkennung des Endpunktes der Reaction wurde hier genau ebenso verfahren wie bei den Versuchen (S. 293) über den Einfluss von Bleiessig auf die Titirung von Milchsucker nach Fehling-Soxhlet. Auch hier hatten bei den zwei ersten Versuchen die Filtrate der gekochten Flüssigkeiten, bei Belassen des Bleis in den ersteren, mit Essigsäure und Ferrocyankalium in der Kälte sofort bez. fast augenblicklich weisse Ausfällungen von Ferrocyanblei geliefert, bei dem dritten dagegen erst langsam und beim vierten Versuche überhaupt nicht mehr.

II. Einfluss des Bleiessigs auf die Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet. Die zu den bezüglichen Versuchen verwendete Invertzuckerlösung stellte ich durch Inversion einer Lösung von Saccharose mit Salzsäure in der Kälte dar. Ich hatte bereits früher (Z. Zucker. 1890, 876) gezeigt, dass beim Stehenlassen über Nacht

Angewandte cc Bleizuckerlösung	1	0,5	0,2	0,1	—
Verbr. cc Invertzuckerlösung	8,80	8,00	7,45	7,30	7,18
Gef. Proc. Invertzucker	0,5852	0,6438	0,6913	0,7055	0,7173

der Normallösungen von Rohrzucker für das französische (Soleil) und das deutsche (Ventzke) Saccharimeter mit $\frac{1}{10}$ Volum rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,188 bei 15°) die Maxima der Inversionswerthe für jene Lösungen erhalten werden, also die Inversion eine möglichst vollständige ist und eine Zerstörung von Invertzucker am sichersten vermieden wird. Wie bekannt, enthalten 100 cc der französischen und der deutschen Normallösung bez. 16,35 und 26,048 g Saccharose. Um nun eine genaue 0,5 proc. Invertzuckerlösung zu erhalten, löste ich 20,90 g reine Saccharose in Wasser zu 100 cc, setzte 10 cc jener Salzsäure hinzu, oder auch löste 19,0 g Saccharose mit Wasser und 10 cc der Säure

der Lackmuslösung genügten aber schon bei Ausführung der Neutralisation jener 25 cc der salzsauren, concentrirten Invertzuckerlösung, welche man späterhin auf 1 l verdünnt. Es braucht somit in 1000 cc der 0,5 proc. Invertzuckerlösung nicht mehr als 0,1 cc Lackmustinctur vorhanden zu sein und in den für die Titrirung erforderlichen 10,3 cc nur 0,00103 cc der Farbstofflösung. Dies beweist die Unschädlichkeit der Anwendung von Lackmus bei der Neutralisation unter den hier obwaltenden Bedingungen.

Die Ergebnisse der mit und ohne Zusatz von Bleiessig ausgeführten Titrirungen habe ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Angewandte cc Bleiessig	5	4	3	2	1	0,5	0,4	0,3	0,2	0,15	0,10	0,075	0,05	—
Verbr. cc In- vertzucker- lösung . . .	14,15	14,15	14,15	13,80	13,00	11,85	11,60	11,20	10,80	10,70	10,60	10,48	10,42	10,30
Gef. Proc. In- vertzucker .	0,3640	0,3640	0,3640	0,3732	0,3962	0,4346	0,4440	0,4598	0,4769	0,4813	0,4858	0,4914	0,4942	0,5000

zu 100 cc, schüttelte um, liess über Nacht stehen, versetzte 25 cc des Productes mit etwas Lackmustinctur, neutralisirte mit Alkalilauge und verdünnte auf 1000 cc. Diese Lösung mit 0,5 Proc. Invertzucker diente zu allen Versuchen. Selbstverständlich hatte ich mich durch besondere Proben davon überzeugt, weder Chlornatrium (5 g) noch auch dass die etwa 1 Jahr alte, von mir verwendete Lackmustinctur, welche in der früher (Z. anal. 1886, 333) von mir beschriebenen Weise angefertigt worden war, die Resultate der Titrirung der mit 4 Vol. Wasser verdünnten Fehling'schen Lösung (10 cc) mit 0,5 proc. Invertzuckerlösung beeinflusste. Natürlich war bei den Versuchen über den Einfluss von Chlornatrium und von Lackmus eine von diesen Stoffen freie Zuckerlösung verwendet worden, indem sie aus einer concentrirten, nach dem zweiten der früher (d. Z. 1889, 477) von mir beschriebenen Verfahren bereiteten, neutralen Invertzuckerlösung durch Verdünnung erhalten worden war. In Gegenwart von viel Lackmustinctur (1—0,2 cc) bei der Titrirung ergaben sich stets durch Lackmus mehr oder weniger blau gefärbte Filtrate, welche beim Ansäuern mit Essigsäure roth bis röthlich wurden, so dass die scharfe Erkennung der Endreaction mit Ferrocyankalium unmöglich war. Bei Anwesenheit von nur 0,1 cc der Tinctur liess sich dagegen der Endpunkt der Titrirung gut erkennen. Es wurden dabei, ebenso wie in Abwesenheit von Lackmus, genau 10,30 cc der 0,5 proc. Invertzuckerlösung zur völligen Reduction verbraucht. 0,1 cc

Die Ausführung dieser Versuche ist, mit Ausnahme der Kochdauer, ganz dieselbe gewesen wie bei den Titrirungen mit der 1 proc. Milhzuckerlösung (S. 293). Doch wurde hier der Wasserezusatz stets so bemessen, dass das Gesamtvolum von Fehling'scher Flüssigkeit, Zuckerlösung und Wasser beim Kochen 60 cc betrug, um so den richtigen Verdünnungsgrad einzuhalten. Das Nämliche war übrigens auch bei den Versuchen mit neutralem Bleiacetat geschehen. Bei den vier ersten Versuchen war der Niederschlag zunächst gelborange und später orange gefärbt, beim fünften anfangs orange und zuletzt gelbroth, beim sechsten zuerst schmutziggelbroth und zuletzt schmutzigroth, während bei den Versuchen mit weniger Bleiessig zunehmend reine rothe Fällungen sich ergaben. Auch hier wurde zur scharfen Erkennung des Endpunktes der Reaction genau so verfahren wie bei den entsprechenden Versuchen mit 1 proc. Milhzuckerlösung, da bei den ersten fünf Versuchen möglichst rasch abfiltrirte Proben der Flüssigkeiten, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, auf Zusatz von Ferrocyankalium in der Kälte sofort, beim sechsten und siebenten sehr rasch bez. bald Niederschläge von Ferrocyanblei lieferten, bei dem achten und neunten Versuche aber immer langsamer und beim elften erst beim Stehen über Nacht.

Aus jenen Versuchen über den Einfluss von neutralem und basischem Bleiacetat auf das Resultat der vorschriftsmässig ausgeführten Fehling-Soxhlet'schen Titrirung geht hervor, dass man aus Invertzucker ent-

haltenden Flüssigkeiten das Blei entfernen muss, bevor man titirt, sofern grössere Mengen der Salze jenes Metalles zugegen sein sollten. Wie ich schon in der Arbeit über den Einfluss von Bleiessig auf die Bestimmung des Milchzuckers nach Fehling-Soxhlet hervorgehoben habe, eignet sich zum Abscheiden des Bleis schwefelsaures Natrium besser als das kohlensaure, da letzteres die Titirungen in dem Sinne beeinflusst, dass etwas zu viel Zucker gefunden wird, während das Sulfat ohne Wirkung ist. Diese Wirkung der Soda habe ich auch bei der Titrirung jener 0,5 proc. Invertzuckerlösung festgestellt. Bei den vorschriftsmässig ausgeführten Titirungen wurden zur genauen Reduction von 10 cc derselben Fehling'schen Lösung bei Anwesenheit von 5, 3, 2, 1 und 0,5 cc einer bei 15° gesättigten Sodalösung¹⁾ statt der 10,30 cc bez. 10,10, 10,13, 10,15, 10,20 und 10,25 cc der Invertzuckerlösung verbraucht. Die Unterschiede sind zwar gering, aber doch deutlich erkennbar.

Ich möchte zum Schlusse noch die von mir hier beschriebene Inversionsmethode in der Kälte empfehlen, und zwar für alle Fälle, in denen es sich darum handelt, eine Invertzuckerlösung von genau bekanntem Gehalte zur Controle der Fehling'schen Lösung herzustellen. Dass die Vorschrift gute Resultate liefert, geht auch daraus hervor, dass von den so bereiteten 0,5 proc. Lösungen stets genau die berechnete Menge (10,30 cc) erforderlich war, um 10 cc der erst vor den Versuchen gemischten Fehling'schen Lösung nach dem Verdünnen durch 40 cc Wasser bei 2 Minuten währendem Sieden zu reduciren. Zur Herstellung der Kupfervitriollösung (34,639 g $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ in 500 cc) hatte ein Kupfersulfat gedient, welches ich durch 2 maliges Umkrystallisiren des reinen Salzes von Trommsdorff aus Wasser erhalten hatte und welches, nach sorgfältigem Abpressen, bei 120 bis 140° 28,96 Proc. Wasser verlor, statt der für 4 H_2O berechneten 28,92 Proc.

Brennstoffe, Feuerungen.

Zur Beförderung der Verbrennung will die Standard Coal and Fuel Cp. (D.R.P. No. 62 809) jetzt ein Gemisch aus 3 Th. Chilesalpeter und 1 Th. Salmiak zusetzen (vgl. S. 121 und 295 d. Z.).

¹⁾ Das Salz war wiederholt umkrystallisirt worden.

Zur Gewinnung von Feinkohle aus Schlämmen werden nach H. Kohl und J. Simon (D.R.P. No. 61 591) die Waschwässer über Siebe geleitet.

Die Herstellung von Feueranzündern geschieht nach Schmidt & Cp. (D.R.P. No. 62 798) durch Auflösen von Talg- oder Harzkernseife in Petroleum und Hinzufügen einer gesättigten Boraxlösung, wobei der geronnenen Masse Sägespäne einverleibt werden.

Zur Herstellung der Stäbchen für Zündhölzer wird nach G. A. Rosenkötter (D.R.P. No. 62 774) aus geschlämmtem Torf eine feste Masse hergestellt. Man kann der Masse je nach der Verminderung oder Vermehrung der Entflammbarkeit geeignete Stoffe, z. B. Thon, Lehm, China-Clay, Harz, Kieselguhr u. s. w. zusetzen. Diese Masse wird mit oder ohne Bindemittel gepresst und in geeignete Theile (Streifen, Stäbchen u. s. w.) getheilt.

Koksofen für ununterbrochenen Betrieb. Nach E. Stauber (D.R.P. No. 61 532) ist zwischen Abzugsrohr *B* (Fig. 138) und der Innenwand der Umfassungsmauer die spiralförmige Rutschbahn *C* aus feuerfester Thonmasse eingebaut, welche unten über dem Feuerherd *D* mit Rost *d* endet. Über dem Ofen befindet sich der Schütttrichter *E*, in welchen eine Hebevorrichtung *F* auslaufen kann. Unterhalb der Fallbahn *C* sind die radialen Auffangkanäle *c* vorgesehen, welche innerhalb mit dem Abzugsrohr *B* und ausserhalb mit den im Mauerwerk *A* liegenden und verschliessbaren Lufteinlässen *a* verbunden sind. Rings um die Umfassungsmauern *A* ist eine Wendeltreppe *G* angebracht, durch welche die Schieber der Lufteinlässe *a* zugänglich sind. Unterhalb steht das Abzugsrohr *B* mit einem Kanal *H* in Verbindung.

Das zu verkokende Material wird durch die Hebevorrichtung *F* in die Höhe gefördert und in den Trichter *E* geschüttet. Dasselbe fällt auf die feuerfeste Rutschbahn *C* und gleitet auf dieser beim Nachschütten weiterer Massen selbstthätig nieder. Der Verkokungsprocess wird durch die Feuerung *D* eingeleitet. Die Lufteinlässe *a* bleiben vorläufig geschlossen. Sobald das Brennmaterial in *D* ausgeflammt ist und sich in voller Glut befindet, wird die Feuerthür luftdicht geschlossen. Die durch die Feuerung entwickelten Gase strömen nach oben, werden von den Kanälen *c* aufgefangen und mischen sich hier mit der durch die (je nach Bedarf geöffneten) Lufteinlässe *a* einströmenden Ver-