

Controlirung der Fehling'schen Lösung.

Von

Arthur Bornträger in Portici.

Jedem Chemiker, welcher mit der Titration reducirender Zuckerarten zu thun hat, wird sich gelegentlich der Wunsch aufdrängen, untersuchen zu können, ob die von ihm benutzte Fehling'sche Lösung auch wirklich den verlangten Wirkungswert besitzt. Namentlich müsste dies bei denjenigen Analytikern der Fall sein, welche auch heute noch darauf beharren, die Kupfersulfatlösung schon mit der alkalischen Seignettesalzlösung gemischt aufzubewahren, anstatt nach Soxhlet's Vorschlage einerseits eine Kupfersulfatlösung und andererseits eine alkalische Seignettesalzlösung, welche letztere öfters zu erneuern ist, vorrätig zu halten. Wer von wirklich chemisch reinem kryst. Kupfersulfat und von gutem Seignettesalz ausgeht, genaue Messgefäße u. s. w. anwendet, wird zwar kaum nöthig haben, sein Fehling-Soxhlet'sches Gemisch zu controliren, welches jedesmal frisch zu bereiten ist. Immerhin ist es aber doch wünschenswerth, für alle Eventualitäten eine Methode zu besitzen, um den Titer jenes Gemisches genau festzustellen zu können.

Zum genannten Zwecke sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, welche grossentheils auf der Invertirung der Saccharose durch Säuren in der Hitze beruhen. Dass aber diese Methoden keine unbedingte Anerkennung gefunden haben, geht u. A. daraus hervor, dass auch empfohlen worden ist¹⁾, zur Controlirung der Fehling'schen Lösung chemisch reine Dextrose zu verwenden, deren Beschaffung bekanntlich keineswegs eine leichte und einfache ist.

Aus den angeführten Gründen erachte ich es für zweckmässig, hier nochmals eine von mir (Z. 1892, 333) gelegentlich bereits kurz beschriebene Methode zur Herstellung einer Invertzuckerlösung von bekanntem Gehalte aufzuführen, sowie meinen früheren Angaben einige weitere Bemerkungen hinzuzufügen. Bei dem von mir befolgten Verfahren zur Darstellung der Invertzuckerlösung von bekanntem Gehalte ist das Wesentliche, dass die Inversion vollständig in der Kälte ausgeführt wird, um der Gefahr einer Zerstörung von bereits gebildetem Invertzucker durch die Säure möglichst zu begegnen. In einer Untersuchung über die Inversion der Saccharose durch Salzsäure, nach der ursprünglichen Methode von Clerget oder

Abänderungen derselben, hatte ich²⁾ nämlich festgestellt, dass bei der Invertirung der sog. Normallösungen für das französische und das deutsche Saccharimeter, bez. für die Skalen Soleil und Venzke, mit $\frac{1}{10}$ Vol. Salzsäure von 38 Proc. (1,188 spec. Gew. bei 15°) die höchsten Inversionswerthe dann erhalten werden, wenn man die Gemische von einem zum anderen Tage stehen lässt, ohne sie zuvor erhitzt zu haben. Daraus folgt, dass in der Kälte die Inversion am vollständigsten verläuft oder vielmehr dass alsdann die Zerstörung von schon gebildetem Invertzucker am geringsten ist.

Dieser Umstand legte mir den Gedanken nahe, die Invertzuckerlösung für die Titerstellung der Fehling'schen Flüssigkeit in der Kälte herzustellen, zumal ja auch einige der für die Inversion in der Hitze vorgeschriebenen Temperaturen (67 bis 72°) nicht gerade leicht einzuhalten sind. Jene Normallösungen für die Saccharimeter enthalten bez. 16,35 und 26,048 g Saccharose in 100 cc. Um nun zur Controle der Fehling'schen Lösung eine genau 0,5 proc. Invertzuckerlösung zu erhalten, kann man 19 g reine Saccharose mit Wasser und 10 cc Salzsäure von 1,188 spec. G. bei 15° (38 proc.) oder 20 cc Salzsäure von 1,10 spec. G. (20 proc.) zu 100 cc lösen. Nach dem Stehenlassen über Nacht werden 25 cc des Produktes mit etwas Lackmustinctur versetzt, mit Alkalilauge neutralisiert und auf 1 l verdünnt. Die so sich ergebende Flüssigkeit enthält 0,5 g Invertzucker in 100 cc.

Unter reiner Saccharose verstehe ich in obiger Vorschrift das Product, welches man nach Herzfeld's³⁾ Vorschrift durch Fällen einer filtrirten Lösung von Hutzucker mit Alkohol in der Kälte, Waschen mit starkem Alkohol und Trocknen erhält. Die Normallösung des so gewonnenen Präparates für die Saccharimeter mit Venzke'scher Skala polarisirte + 100 im Rohre von 200 mm Länge (Halbschatten-Saccharimeter von Schmidt & Haensch in Berlin). Die Saccharose war also rein.

Dass bei meiner Vorschrift zur Darstellung der 0,5 proc. Invertzuckerlösung weder das entstehende Chlornatrium, noch auch die geringe Menge zuzusetzender Lackmustinctur die Ergebnisse der späteren Titrirungen beeinflussen können, habe ich bereits an anderer Stelle (Z. 1892, 333) zur Genüge dargethan.

Was die Titrirung dieser Invertzuckerlösung mit Fehling'scher Flüssigkeit nach Soxhlet's abgeändertem Verfahren anbe-

¹⁾ Siehe v. Babo und Mach, Handbuch der Kellerwirtschaft, Aufl. II. 1885 S. 557.

²⁾ Z. Zucker 1890, 876.

³⁾ Deutsche Zuckerind. 1888, 69.

langt, so bemerke ich, dass ich auch hier⁴⁾ die Titrirungen, mit 10 cc der alkalischen Kupferlösung, nach derjenigen Form der Methode Soxhlet's ausgeführt habe, bei welcher die Fehling'sche Lösung mit 4 Vol. Wasser verdünnt wird, bevor man die Zuckerklösung zufügt. Es wurde gefunden, dass 10 cc der Fehling'schen Lösung bei 2 Minuten währendem Sieden genau die berechneten 10,30 cc der 0,5 proc. Invertzuckerlösung zur völligen Reduction verlangten, woraus sich die Brauchbarkeit meiner Vorschrift zur Darstellung der 0,5 proc. Invertzuckerlösung für die Controlirung der Fehling'schen Flüssigkeit ergibt.

Ich bemerke noch, dass ich zur Herstellung der Fehling'schen Lösung bez. zur Darstellung der Soxhlet'schen Kupfervitriollösung, welche letztere 34,64 g CuSO₄ · 5 H₂O in 500 cc enthalten soll, vom Kupfersulfate Trommsdorff's ausging, welches ich zweimal umkristallisierte und sorgfältig abpresste. Das Product war nun frei von Eisen und verlor bei 120 bis 140° 28,96 Proc. Wasser statt der verlangten 28,92 Proc. Zur Darstellung der alkalischen Seignettesalzlösung hatte eine filtrirte Auflösung des Salzes von Trommsdorff gedient, ferner Ätznatron „Alcoh. depur.“ von derselben Firma.

Nach vorstehenden Ausführungen glaube ich, den Fachgenossen die Annahme meiner Vorschrift zur Titerstellung der Fehling'schen Lösung empfehlen zu dürfen.

Portici, Gabinetto di Tecnologia chimico-agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

Beiträge zur Ceresinfabrikation.

Von

Edgar von Boyen.

[Schluss von S. 581.]

Aus den dunkelsten und hellsten Proben und aus der Mitte der übrigen wählt man einen Ceresinkuchen aus, welcher in seiner Färbung dem Durchschnitt am meisten gleichkommt. Ein solches Ceresin bezeichnet man mit „normal“ oder „gut“ und hebt davon ein Standardmuster auf. Dann sucht man die dunkelsten Ceresinsorten zusammen, wie sie in der Regel aus Secunda- oder Starunia-Erdwachs erhalten werden, welche zwar bei ihrer Raffinirung einen grösseren Aufwand von Säure und Pulver erfordern, sich jedoch

gut pressen und filtriren lassen. Die dunkelste dieser Proben bezeichnet man mit der Dunkelnummer III und fügt nach Schätzung mit dem Auge zwischen dieser und der mit „gut“ oder „normal“ bezeichneten Nüance die Dunkelnummern II und I ein. Es wird dann ein mit Dn I bezeichneter Stoff, um auf normal oder gut gebracht zu werden, in der Regel einen Mehraufwand an Säure von 1 bis 2 Proc., ein solcher mit Dn II bezeichneter dagegen 2 bis 4 Proc., ein mit Dn III endlich noch mehr Säure erfordern, deren Procentsatz sich nicht mehr schätzen lässt. Ein Stoff, welcher trotz eines Mehrverbrauchs von 6 Proc. Säure sich nicht filtriren und pressen lässt, ist für die Ceresinfabrikation nach dem Schwefelsäureverfahren ungeeignet und erhält die Bezeichnung „unbrauchbar“. Besonders schöne Ceresinsorten, welche über dem Durchschnitt der guten liegen, kann man mit „schön“ oder „sehr schön“ bezeichnen. Körnige Waare erhält die Bezeichnung „körnig“ oder „sehr körnig“. Erstere schliesst die Verarbeitung auf weisses, letztere überhaupt auf gerührtes Ceresin aus. Derartige Stoffe verbraucht man entweder für den heissen Guss oder mischt sie mit zähen Stoffen, wobei man jedoch mit den erhaltenen Mischungen zunächst Proben anstellen und untersuchen muss, ob diese das Kaltrühren und bis zu welchem Grade vertragen. Sämtliche Standardmuster hüllt man in weisses oder blaues Papier und bewahrt sie an einem dunklen Orte auf, da auch das den Sonnenstrahlen ausgesetzte Ceresin etwas nachdunkelt.

Ein nicht zu unterschätzender Factor zur Beurtheilung des Ceresins ist der Schmelzpunkt, besonders wenn es sich um Paraffinlegirungen handelt. Die allgemein übliche und beste Art der Schmelzpunktbestimmung für alle Substanzen, deren Übergang vom starren in den flüssigen Zustand und umgekehrt nicht plötzlich, sondern allmählich stattfindet, ist die allbekannte Tropf-methode. Man liest, sowie der Tropfen des geschmolzenen Ceresins fällt, den Grad auf der Scala ab und betrachtet denselben als Schmelzpunkt. Oft beginnt das Wachs schon mehrere Grade vor Erreichung des Tropfpunktes zu schmelzen, ohne dass der Tropfen herunterfiele, der dann förmlich wie in einem Netz hängt. Namentlich das Staruniaerdwachs zeigt diese für kein gutes Zeichen geltende Eigenthümlichkeit. Zur Erlangung einer richtigen Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Erdwachses schlägt man von möglichst vielen Blöcken kleine Stücke ab, die zusammen etwa 30 k betragen

⁴⁾ Vgl. L'Orosi 1888, 325; d. Z. 1889, 477.