

der Reinigung die organischen löslichen Stoffe absolut vermehre. Die Analysen, auf welche sich diese Ansicht stützt, sind sehr an greifbar.

Der Forderung, der Reinigung mit Kalk eine Filtration vorzugehen zu lassen, kann ich im Allgemeinen nicht beitreten. Nach obigen Versuchen ist die dadurch erzielte höhere Reinigungswirkung viel zu gering, um die damit verbundenen Kosten zu rechtfertigen. Man kann sich wohl mit dem Gesammeffect, der durch directe Reinigung erzielt wird, begnügen.

Ist es nöthig, für die Zuckertitrirungen nach Fehling die mit Bleiessig ausgefällten Weine von Blei zu befreien?

Von

Prof. Dr. Arthur Borntraeger in Portici.

Die meisten Autoren, welche von der Vorbereitung der Weine für die Fehling'sche Zuckerbestimmung handeln, rathen, nach der Ausfällung mit Bleiessig das Blei zu entfernen. Zur Erreichung des letzteren Zweckes wurde einige Male die Anwendung des schwefelsauren, gewöhnlich aber diejenige des kohlensauren Natriums vorgeschrieben. Bei meiner Methode¹⁾ zur Vorbereitung der Weine für die polarimetrischen Beobachtungen und für die Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen habe ich von einer Entfernung des Bleis abgesehen.

Ich möchte mir nun erlauben, nachstehend das Belegmaterial zu liefern für die Zulässigkeit der Unterlassung der Beseitigung des Bleis vor den Titrirungen bei meinem Verfahren. Zu dieser Mittheilung sehe ich mich um so mehr veranlasst, als die Ausfällung des Bleis durch Soda bei der Analyse von Süssweinen nach Stern und Fränkel (d. Z. 1893, 579), sowie Stern und Hirsch (S. 116 d. Z.) Schwierigkeiten darbieten kann.

Bei früheren Versuchen (d. Z. 1892, 333) hatte ich zwar gefunden, dass 10 cc der Fehling'schen Lösung, bei einem Totalvolumen der 2 Minuten zu kochenden Flüssigkeit von 60 cc, innerhalb gewisser Grenzen um so grössere Volumina einer 0,5 proc. Lösung von Invertzucker erforderten, um genau reducirt zu werden, je mehr Bleiessig²⁾ das Gemisch enthielt. Aber bei

näherer Betrachtung der Sachlage sieht man doch, dass die Bleiessigmengen, welche bei der Titrirung von Mosten und Süssweinen, sowie selbst von gewöhnlichen Weinen mit in's Spiel kommen können, ohne einen praktischen Einfluss auf die Resultate bleiben würden. Halten wir nämlich daran fest, dass ich bei meiner Vorbereitungsmethode seither stets für alle Weine, sofern diese überhaupt durch Bleiessig entfärbbar waren (also ausgenommen die dunkelbraunen Malagawine, nicht aber die tiefrothen Verschnittweine Süditaliens³⁾), mit $\frac{1}{10}$ Volum des letzteren ausgereicht habe, so ergibt sich, auf Grund jener Versuche über den Einfluss des Bleiessigs auf die Fehling-Soxhlet'sche Titrirung, Folgendes rücksichtlich der Resultate, welche man für verschieden süsse, mit $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig entfärbte Weine bei der vorschriftsmässig ausgeführten Titrirung von 10 cc der Fehling'schen Lösung (Totalvolum der zu kochenden Flüssigkeit etwa 60 cc) erhalten würde, angenommen, dass das gesammte Bleisalz in Lösung verbliebe.

Dass die in der untersten Reihe dieser Tabelle enthaltenen Zahlen richtig sind, geht aus den nachstehenden Versuchen hervor, welche in folgender Weise angestellt worden sind. Ich bereitete eine Invertzuckerlösung nach der zweiten der i. J. 1889 von mir (d. Z. 1889, 477) mitgetheilten Methoden, indem ich Saccharose mit Schwefelsäure invertirte und letztere durch kohlensaures Baryum und eine Spur Baryumhydrat in der Hitze abschied. Das Filtrat reagierte neutral, gab mit Bleiessig keine Trübung und war frei von Schwefelsäure und Baryum. Durch Verdünnung dieser Flüssigkeit mit Wasser und Zusatz von Bleiessig stellte ich nun Lösungen her, welche in 100 cc genau 10, 5, 2, 1, 0,5 und 0,2 g Invertzucker neben 10 cc Bleiessig enthielten. Zum Vergleiche bereitete ich auch eine 0,5 proc. Lösung von Invertzucker ohne Bleiessigzusatz. Die Flüssigkeiten mit 10, 5, 2 und 1 Proc. Zucker wurden nach der Verdünnung bis zu einem Gehalte von 0,5 Proc., diejenigen mit 0,5 und 0,2 Proc. aber direct nach Fehling-Soxhlet mit 10 cc der alkalischen Kupferlösung titriert. Den Wasserr Zusatz bemass ich stets so, dass bei den Endtitrurungen das Volum der 2 Minuten zu kochenden Flüssigkeiten etwa 60 cc betrug. Behufs der scharfen Erkennung der End-reaction entfernte ich, bei den Versuchen mit den Bleiessig enthaltenden 0,5 und

¹⁾ L'Orosi 11 (1888) 325; d. Z. 1889, 477, 538; 1891, 340, 599.

²⁾ Meine Angaben über Bleiessig in dieser Abhandlung beziehen sich auf das kupferfreie Product

von Trommsdorff (Liquor plumbi acetici basici, Ph. G. II) vom spec. Gew. 1,25 bei 15°.

³⁾ L'Orosi 11 (1888) 325; d. Z. 1889, 477, 538; 1891, 340, 599.

Vorausgesetzter Gehalt an g Invertzucker in 100 cc Wein	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	2	3	4	5	10
Anzahl der cc des (ohne Volumveränderung) durch Bleiessig entfärbten Weines, welche 0,0515 g Invertzucker enthalten würden	51,50	25,75	17,17	12,88	10,30	5,15	2,575	1,717	1,288	1,030	0,515
Diese Volumina enthalten die nebenstehende Anzahl cc Bleiessig	5,15	2,58	1,72	1,29	1,03	0,52	0,26	0,17	0,13	0,10	0,05
Bei Gegenwart solcher Volumina Bleiessig werden aber 10 cc der Fehling'schen Lösung von der bestehenden Anzahl cc einer 0,5 procent. Invertzuckerlösung reducirt, statt von 10,30 cc	14,15	14,00	13,60	13,23	13,00	11,85	11,00	10,75	10,65	10,60	10,42
Man würde daher in letzterer Lösung statt 0,5 die nebenstehenden Procente Invertzucker finden	0,3640	0,3680	0,3787	0,3893	0,3962	0,4346	0,4682	0,4791	0,4836	0,4858	0,4942
In Folge dessen ergäben sich für die Weine, statt der wahren, die folgenden Gehalte an Zucker (berechnet auf g Invertzucker in 100 cc)	0,07	0,15	0,23	0,31	0,40	0,87	1,87	2,87	3,87	4,86	9,88

0,2 proc. Invertzuckerlösungen, aus den Filtraten der gekochten Flüssigkeiten, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, das Blei in der früher (d. Z. 1892, 293 und 333) angegebenen Weise mit Natriumsulfat, bevor Ferrocyanalkalium hinzugefügt wurde. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate waren die folgenden.

Vorhandene g Invertzucker in 100 cc	10	5	2	1	0,5	0,2
cc erforderlich ohne Bleiessig	—	—	—	—	10,30	—
Idem mit Bleiessig	10,40	10,59	10,99	11,87	13,00	14,00 *)
Gefundene g Invertzucker in 100 cc	9,90	4,86	1,88	0,87	0,40	0,15

Auch aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass bei meiner Vorbereitungsweise von Weinen der Einfluss des Bleiessigs ($\frac{1}{10}$ Vol.) auf die Resultate der Titirung praktisch vernachlässigt werden kann. Und dieser Einfluss wird noch unwichtiger erscheinen, wenn man bedenkt, dass ein Theil des Bleis bei der Entfärbung der Weine abgeschieden und dadurch die Wirkung des Bleiessigs bei der Titirung noch verringert wird.

Wenn ich nun trotz dessen vorschlage, bei der Analyse von Weinen mit weniger als 1 Proc. Zucker das Blei vor dem Wiederherstellen des ursprünglichen Volums auszufällen, so geschieht dies aus den folgenden

*) Während die übrigen Resultate mit den auf einen Gehalt von 0,5 Proc. Zucker eingestellten Lösungen direct erhalten worden sind, ist diese Zahl aus der Anzahl der bei der Titirung wirklich verbrauchten cc (35) umgerechnet worden für eine Lösung mit 0,5 Proc. Zucker.

Gründen. Ich habe beobachtet, dass bei den in Gegenwart von viel Bleiessig ausgeführten Titrirungen, wie dies bei der Untersuchung sehr zuckerarmer Weine der Fall sein würde, die Filtration vom Kupferoxydulniederschlage viel weniger glatt verläuft⁵), als dieselbe nach der Entfärbung neutralisirter und entgeisteter Weine durch Thierkohle

oder, sofern man Bleiessig anwendet, nach Ausfällung des Bleis durch schwefelsaures Natrium vor sich gehen würde. Ausserdem habe ich bereits an anderer Stelle (d. Z. 1892, 293 und 333) hervorgehoben, dass bei der Titirung stark bleiessighaltiger, zuckerarmer Flüssigkeiten die Erkennung des Endpunktes der Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen dadurch erschwert wird, dass bei Zusatz von Ferrocyanalkalium zu den mit Essigsäure angeseuerten Filtraten sich Ferrocyanblei niederschlägt, so dass die End-reaction nicht so gut zu erkennen ist. Ich fällt daher bei den Versuchen (d. Z. 1892, 293, 333) über den Einfluss des Bleiessigs auf die Titirung von Milch- und Invertzucker, wenn viel Bleiessig zugesetzt worden war, aus den mit Essigsäure angeseuerten Filtraten⁶) das Blei durch schwefelsaures

*) Ich habe bisweilen selbst 6fache Filter anwenden müssen.

*) Es erwies sich als nothwendig, schon bei

Natrium, bevor ich Ferrocyanikalium hinzufügte.

Um nun, bei Gegenwart von viel Bleiessig, die Vornahme dieser einigermaassen zeitraubenden Operation bei jeder einzelnen Titrirung zu ersparen, rathe ich, bei der Analyse zuckerarmer Weine (von 1 Proc. abwärts) das Blei schon vor dem Auffüllen des Ganzen auf das ursprüngliche Volum des Weines abzuscheiden. Bei meinen Versuchen hatte ich gefunden, dass bei der Titrirung (Totalvolum 60 cc) 1 proc. Invertzuckerlösungen, welche $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig enthielten, nach der Verdünnung auf einen Gehalt von 0,5 Proc. Zucker, in dem Filtrate vom Kupferoxydulniederschlage bei Zusatz von Essigsäure und Ferrocyanikalium sich selbst in der Kälte nicht mehr sofort der Niederschlag von Ferrocyanblei bildete, so dass man Zeit hatte, die Endreaction zu beobachten. Erinnert man sich weiter noch daran, dass man nach meinen seitherigen Erfahrungen, selbst bei der Analyse tiefrother Verschnittweine, mit höchstens $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig auskommt und dass ein Theil des Bleis bei der Entfärbung ausgeschieden wird, so muss zugegeben werden, dass zum wenigsten bei Weinen mit 1 Proc. Zucker die Abscheidung des Bleis (beufs Verschärfung der Endreaction) schon sehr gut fortfallen kann und um so mehr bei zuckerreicherem Wein.

Portici, Gabinetto di Tecnologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

Über neuere Kupferlegirungen (Duranametall).

Von

G. v. Knorre.

Der Verf. erhielt vor einiger Zeit — als von der Kaiserl. Torpedowerkstatt zu Friedrichsort Abfälle von Duranametall meistbietend ausgetragen wurden — die Anfrage, woraus diese Legirung bestehe. In der mir zugänglichen Litteratur fand ich keine Angaben über die Zusammensetzung von Duranametall.

Von befreundeter Seite erhielt ich die Auskunft, dass es sich um eine von den Dürener Metallwerken (Hupertz und Harkort) gelieferte Kupferlegirung handelt, welche sich durch grosse Festigkeit, Schmiedbarkeit der Abscheidung des Bleis anzusäuern, da sonst das Bleisulfat in der alkalischen Flüssigkeit gelöst blieb.

keit und geringes spec. Gewicht (8,3) auszeichnet und die namentlich von der deutschen Marine (insbesondere von der Torpedowerkstatt zu Friedrichsort) bei Theilen aus Bronze mit erforderlicher hoher Festigkeit verarbeitet wird. Da die bisher nur von der Marine benutzte Legirung nach den Angaben der Dürener Metallwerke nunmehr auch der Industrie zugänglich gemacht werden soll, ist es vielleicht für weitere Kreise von Interesse, die Zusammensetzung derselben zu erfahren.

Behufs Erlangung von Analysenmaterial wandte ich mich an die Torpedowerkstatt zu Friedrichsort und auf deren liebenswürdige Veranlassung übersandten mir die Dürener Metallwerke (Hupertz & Harkort) eine Probe des von dieser Fabrik hergestellten Duranametalls. Die erhaltene Probe (Guss D. M. No. 267) besass bei 16° das spec. Gew. 8,077; die quantitative Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Zinn + Antimon	2,25	2,21	2,20	—	—	2,22
Eisen	1,70	—	—	1,73	—	1,71
Aluminium	1,72	1,69	—	—	—	1,70
Kupfer	64,79	64,80	64,80	64,72	64,77	64,78
Zink	29,49	—	29,51	—	—	29,50
						99,91

Nach den mir gleichzeitig mit dem Analysenmaterial freundlichst übersandten Angaben der Dürener Metallwerke zeigte die betr. Probe von Duranametall (Guss D. M. No. 267) im verdichteten Zustande:

Festigkeit: 58 k/qmm

Dehnung: 14 Proc. auf 100 mm ursprüngliche Länge

Streckgrenze: 48 k/qmm.

Nach den Angaben der Fabrik soll auch Cadmium ein unbedingt nothwendiger Bestandtheil der Legirung sein; in der mir übersandten Probe liessen sich indessen wägbare Mengen davon nicht nachweisen; vielleicht war alles ursprünglich etwa zugesetzte Cadmium durch das — nach den Angaben der Fabrik erforderliche — wiederholte Umschmelzen der Legirung verflüchtigt.

Durch die scharfe Trennung von Eisen und Aluminium mittels Nitroso- β -naphtol bietet es keine Schwierigkeit, den Gehalt an Aluminium (1,70 Proc.) genau zu bestimmen; in den mir zugegangenen Mittheilungen der Dürener Fabrik wird Aluminium als Bestandtheil der Legirung nicht erwähnt.

Schlüsslich sei die Analyse einer Röhre aus bleihaltigem Messing mit einem nicht unbeträchtlichen Gehalte an Mangan und Eisen mitgetheilt; die betr. Metallprobe war mir kürzlich zur Untersuchung zugegangen.