

Das Pech hat das spec. Gew. 1,3007 bei 18°; Kauprobe mittelhart, erweicht bei 60°, bei 74° stark, fällt bei 92° vom Draht herab, ist also sofort als „mittelhart“ zu bezeichnen. Der Theer besteht mithin aus 36,5 Proc. Öl und 63,5 Proc. Normalpech.

Theer C. 1. Abdestillirt 31,2 cc vom spec. Gew. 1,048 = 32,7 Gew.-Proc. Öl. Vom Rückstande ist die untere Hälfte grauer, poröser Koks, die obere Pech vom spec. Gew. 1,3036 bei 18°, bei 98° sehr schwer knetbar, hiernach und nach der Kauprobe als Hartpech zu bezeichnen.

2. Abdestillirt 19,9 cc vom spec. Gew. 1,050 = 20,9 Gew.-Proc. Öl. Pech: spec. Gew. 1,3047, nach Kauprobe mittelhart, anfangende Erweichung bei 52°, stark erweicht bei 63°, bei 75° beinahe geschmolzen, also eher weniger als mittelhart. Dieser Theer ist zu schätzen als bestehend aus 23 Gew.-Proc. Öl und 77 Proc. mittelhartem Pech.

Wir haben uns nun überzeugt, dass drei Muster von „präparirtem Theer“ aus verschiedenen Fabriken wirklich sehr verschiedene Eigenschaften zeigen, die ich im Folgenden zusammenstellen will.

	A	B	C
Spec. Gew.	bei 18°	bei 23°	bei 20°
Viscositätszahl	1,164	1,197	1,2424
bei 15° mit dem „Theerprüfer“ . .	36 "	70 "	∞
Fluchtige Bestandtheile, neben mittelhartem Pech . . .	43,5 Proc.	36,5 Proc.	23 Proc.

Wie man sieht, gehen die drei untersuchten Eigenschaften durchaus in den zu erwartenden Richtungen mit einander parallel. Der specifisch leichteste Theer zeigt die grösste Dünnglüssigkeit und die grösste Menge Destillat, wenn man bis zu mittelhartem Pech geht; der specifisch schwerste ist überhaupt noch kaum flüssig zu nennen und ergibt die geringste Menge Destillat; der dritte Theer steht in allen Beziehungen in der Mitte.

Bei Abschlüssen über präparirten Theer wird man nun ganz bestimmte Bedingungen vorschreiben können, also etwa ein gewisses Maximum von specifischem Gewicht und Viscositätszahl mit dem Theerprüfer und ein gewisses Minimum von Destillat. In vielen Fällen wird man sich die umständlichste der 3 Proben, die Destillation, erlassen können, da schon das spec. Gewicht und die Viscosität zur Beurtheilung der Qualität genügen werden. Welches nun

die Maxima und Minima sein sollen, wird man der Vereinbarung überlassen müssen, da gewiss für verschiedene Zwecke auch verschiedene Flüssigkeitsgrade am passendsten sein werden. Jedenfalls besitzt man nun eine brauchbare und leicht anwendbare Prüfungsmethode für präparirten Theer und analoge Fälle.

Über das Verhalten von neutralem und basischem Bleiacetat gegen kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Abwesenheit von Zucker.

Von
Arthur Borntraeger.

Vor der Bestimmung der reducirenden und nicht reducirenden Zuckerarten in Flüssigkeiten pflanzlichen oder thierischen Ursprungs wird häufig eine Befreiung der letzteren von Farbstoffen und anderen störenden Substanzen vorgenommen, wozu sehr oft Bleiessig, d. i. eine Lösung basischer Bleiacetate, in Anwendung kommt. Der Zusatz eines gewissen Überschusses an Bleiessig wird in der Regel schwer zu vermeiden sein. Dieses überschüssige basische Bleiacetat geht, wenigstens theilweise, in das neutrale Salz über, wenn die auszufällende Flüssigkeit freie Säuren oder saure Salze enthält (Most, Wein u. s. w.). Häufig ist vorgeschlagen worden, das Blei aus den Filtraten zu entfernen, und zwar entweder mit kohlensaurem oder mit schwefelsaurem Natrium, um so seinen Einfluss¹⁾ auf die Ergebnisse der Bestimmung der reducirenden Zuckerarten auszuschliessen.

Nach dem Gesagten erschien es mir von Interesse, das Verhalten von Bleizuckerlösung und Bleiessig einerseits gegen Soda und neutrales Natriumsulfat andererseits näher festzustellen. Ich habe daher in diesem Sinne Versuche angestellt und zwar zunächst in Abwesenheit von Zucker. Außerdem untersuchte ich auch das Verhalten des Dinatriumphosphats gegen die Bleiacetate. Das verwendete kohlensaure, schwefelsaure und phosphorsaure Natrium reinigte ich durch wiederholtes Umkristallisiren aus filtrirten Lösungen. Das Gleiche geschah mit dem Bleizucker, und zwar hier thunlichst unter Ausschluss der Kohlensäure der Luft, um die Bildung von kohlensaurem Blei und freier Essigsäure zu vermeiden (siehe weiter unten). Den Bleiessig — Liquor plumbi

¹⁾ Vgl. bei Borntraeger (d. Z. 1892, 293, 333) über jenen Einfluss bei Milch- und Invertzucker enthaltenden Lösungen.

acetici basici — bezog ich früher von Trommsdorff (Ph. G. II), neuerdings von Merck (Ph. G. III.). Alle meine früheren²⁾ Angaben beziehen sich auf das Präparat Ph. G. II., die gegenwärtigen auf dasjenige Ph. G. III., welche beiden Producte übrigens nach der gleichen Vorschrift erhalten werden. Die von mir benutzten Präparate waren frei von Kupfer und entsprachen auch im Übrigen den Anforderungen der Pharmacopoeia Germanica³⁾. Sie unterschieden sich nur insofern etwas von einander, als bei 15° das Präparat von Trommsdorff die Dichte 1,250 und dasjenige von Merck das spec. Gew. 1,240 gezeigt hat.

I. Versuche mit neutralem essigsaurem Blei.

a) Verhalten von Bleizucker gegen Soda. Bei der Umsetzung von Bleisalzlösungen mit Soda soll nicht das neutrale, sondern vielmehr ein basisches Bleicarbonat sich ergeben, z. B. 6 Pb CO₃ · Pb(OH)₂⁴⁾. Es müsste also bei genauer Ausfällung in der Flüssigkeit neben dem bekanntlich neutral reagirenden essigsauren Natrium entweder freie Kohlensäure oder aber Essigsäure verbleiben, wenn man vom neutralen Bleiacetate ausginge. Je nach dem Auftreten der einen oder der anderen dieser Säuren würde das Filtrat nur in der Kälte oder auch nach dem Kochen eine saure Reaction auf Lackmus ausüben, natürlich sofern genau die richtige Menge Soda angewendet worden sein sollte. Wie sich aus dem Nachfolgenden ergeben wird, tritt bei der Umsetzung etwas Kohlensäure, nicht aber Essigsäure auf. Als ich nämlich eine Bleizuckerlösung in der Kälte mit nur soviel Sodalösung versetzte, dass letztere eben keine Fällung mehr bewirkte, reagierte das Filtrat deutlich sauer auf neutrales Lackmuspapier und ebensolche Tinctur. Beim Liegen des Papiers an der Luft oder beim Kochen des Filtrates ging die Reaction in die neutrale über. Im letzteren Falle wurde das Entweichen von Koh-

²⁾ d. Z. 1889, 477, 538; 1891, 340, 599; 1892, 293, 333; 1894, 236.

³⁾ Nach der Pharmacopoeia Germanica II und III soll der Bleissig die Dichte 1,235 bis 1,240 besitzen. Er wird aus 3 Th. Bleizucker, 1 Th. Bleiglätté und 10 Th. Wasser erhältlich, indem man die beiden ersten zusammen verreibt, mit 0,5 Th. Wasser in bedecktem Gefäss auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse gleichmässig weiss oder röthlichweiss geworden ist, sodann das übrige Wasser allmäthlich hinzufügt und, wenn die Masse ganz oder nahezu zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist, die letztere unter Luftabschluss absitzen lässt und endlich filtrirt. Das farblose Filtrat soll rothes Lackmuspapier blauen, aber Phenolphthaleinlösung nicht roth färben.

⁴⁾ Fresenius, Qualitative Analyse: Richter Anorganische Chemie.

lensäure beobachtet. Das Nähere über diese Versuche ergibt sich aus Nachstehendem.

Da überschüssige Soda, wegen ihrer alkalischen Reaction, die Untersuchung gestört haben würde, so musste zunächst festgestellt werden, ob die Reaction zwischen Bleizucker und kohlensaurem Natrium eine sehr empfindliche wäre. Dies ist nun der Fall, wie sogleich gezeigt werden soll. Als ich je 50 cc einer Bleizuckerlösung vom spec. Gew. 1,244 bei 20° (nach F. Salomon 40 g Pb (C₂H₃O₂)₂ + 3H₂O in 100 cc enthaltend) bei gewöhnlicher Temperatur mit je 250 cc Wasser und bez. 32,6, 32,2, 32,1 und 32,0 cc einer Sodalösung vom spec. Gew. 1,155 bei 20° versetzte, wurde keine Entwicklung von Kohlensäure beobachtet. Nach 1 und 24 Stunden abfiltrirte Proben der in verschlossenen Kolben aufbewahrten Flüssigkeiten gaben mit Soda in den ersten 3 Fällen keine Reaction, im 4. aber bald eine Spur Trübung. Essigsaurer Blei erzeugte bez. sofort eine starke, bald eine geringe, langsam eine Spur und keine Fällung oder Trübung. Es waren also etwa 32,05 cc der Sodalösung zur genauen Umsetzung erforderlich. Wie die vorstehenden Versuche zeigen, ist die Reaction zwischen Bleizucker und Soda eine sehr empfindliche, indem bei Anwendung von 32,1 und 32,0 cc der Carbonatlösung bez. Bleizucker und Soda Trübungen mit den Filtraten bewirkt hatten.

Die Reste der 24 Stunden verschlossen aufbewahrten Flüssigkeiten gaben Filtrate, welche bez. alkalisch, kaum eine Spur sauer, schwach sauer und etwas stärker sauer auf meine neutrale Lackmustinctur und ebensolches Papier (Z. anal. 1886, 327) reagirten. Beim Liegen der Papiere an der Luft ergab sich bez. eine stärker alkalische, alkalische, Spur alkalische und Spur saure Reaction. Das Gleiche war beim Kochen der Filtrate der Fall. Hiernach enthielten jene Filtrate nicht freie Essigsäure, sondern etwas freie Kohlensäure. Letztere wurde auch noch durch Einleiten der beim Kochen austretenden Dämpfe in Barytwasser identifiziert. Das Auftreten der Kohlensäure hing nicht etwa nur vom angewendeten destillirten Wasser oder von der Sodalösung ab, da beim Kochen von 250 cc des Wassers für sich oder nach Zusatz von 33 cc der Sodalösung weniger Kohlensäure entwich (siehe unten). Auch der Verdacht, dass die ausgetretene Kohlensäure etwa aus einer geringen Menge gelöst gebliebenen Bleicarbonates entstanden wäre, ist auszuschliessen, denn bei dem Versuche mit 32,6 cc Sodalösung hatten nach 1 und 24 Stunden abfiltrirte Proben der Flüssigkeit mit Schwefelammonium keinerlei Reac-

tion mehr auf Blei ergeben, während dies allerdings bei den übrigen drei Versuchen weniger oder mehr der Fall gewesen war, indem Schwefelammonium mit den Filtraten eine Spur bräunliche, bräunliche und hellbraune Färbung erzeugt hatte. Beim Kochen jener Filtrate war übrigens nur wenig Kohlensäure aufgetreten, denn die aus dem entstandenen kohlensauren Baryum erhaltenen Mengen Baryumsulfat hatten bei den 4 Versuchen bez. nur 0,0064, 0,0052, 0,0042 und 0,0050 g CO₂ entsprochen, während schon beim Kochen des Wassers für sich 0,0026 g und unter Zusatz von Soda 0,0030 g CO₂ ausgetreten waren. Bei ausschliesslicher Bildung von 6 Pb CO₃ · Pb(OH)₂ hätten bei jenen 4 Versuchen 0,3317 g CO₂ frei werden müssen. Da statt deren im Mittel nur etwa 0,02 g gefunden worden sind, so war unter den von mir beobachteten Versuchsbedingungen vorwiegend neutrales und nur spurenweise basisch kohlensaures Blei entstanden.

Das kohlensaure Blei soll⁵⁾ in überschüssiger Sodalösung auch in der Kälte nicht ganz unlöslich sein. Diese Angabe kann ich bestätigen, wobei ich aber bemerke, dass die Gegenwart eines geringen Sodaüberschusses zur völligen Ausfällung des Bleies erforderlich ist. 50 cc einer Bleizuckerlösung von der Dichte 1,07 brauchten 10,4 cc jener Sodalösung, damit nach 1 und 24 Stunden abfiltrte Proben, selbst bei längerem Stehenlassen, weder mit Bleizucker noch mit Soda eine Trübung ergäben. Als nun 50 cc der Bleilösung, auch hier ohne Wasserzusatz, mit verschiedenen Volumenibus der Sodalösung 1 und 24 Stunden stehen gelassen wurden, lieferten die Filtrate mit einer verdünnten Auflösung von Schwefelammonium die in Tabelle I aufgeführten Färbungen. Nach den Resultaten in folgender Tabelle wird tatsächlich frisch gefälltes kohlensaures Blei von überschüssiger Sodalösung etwas aufgenommen, aber nur recht wenig.

Tabelle I.

cc Soda- lösung an- gewandt	Stunden des Stehenlassens	
	1	24
10,4	Spur bräunlich	Spur bräunlich
10,6	Kaum Spur bräunlich	Keine Färbung
10,8	Keine Färbung	Ebenso
11,4	Ebenso	Ebenso
12,4	Ebenso	Ebenso
15,0	Spur bräunlich	Ebenso
21,0	Leicht bräunlich	Spur bräunlich
50,0	Bräunlich	Leicht bräunlich

⁵⁾ Fresenius, Qualitative Analyse.

b) Verhalten von Bleizucker gegen neutrales schwefelsaures Natrium. Bei Zersetzung des bekanntlich sauer auf Lackmus reagirenden Bleizuckers mit Dinatriumsulfat fällt neutrales schwefelsaures Blei aus. Eine Bleizuckerlösung (25 cc vom spec. Gew. 1,07) wurde mit 1 Vol. Wasser und etwa 3 mal soviel einer kaltgesättigten Natriumsulfatlösung (25 cc) versetzt, als genügt haben würde (etwa 7,5 cc), damit das Filtrat mit schwefelsaurem Natrium beim Stehenlassen eben keine Trübung mehr erzeugte, und nach 24 Stunden filtrirt. Es ergab sich so eine auf Lackmus auch in der Hitze völlig neutral reagirende Flüssigkeit. Dies galt aber nur für das Ausgehen von reinem, unzersetztem Bleiacetat. Als nämlich ein Präparat des letzteren verwendet wurde, welches über 1 Jahr in einem Papierpaket gelegen hatte, resultierte unter sonst unveränderten Bedingungen ein Filtrat, welches auch nach dem Kochen etwas sauer reagirte. Beiläufig bemerkte, verbrauchte das gesammte Filtrat nur 0,3 cc Normallauge, entsprechend 0,018 g Essigsäure. Das Auftreten dieser sauren Reaction hing natürlich davon ab, dass sich der fragliche Bleizucker an der Luft unter Bildung von kohlensaurem Blei und freier Essigsäure etwas zersetzt hatte.

Die Erkennung des Endpunktes ist bei der Ausfällung von Bleizuckerlösungen mit schwefelsaurem Natrium nicht so leicht, wie bei derjenigen mit Soda oder phosphorsaurem Natrium (siehe unten), da man nach Zusatz von soviel Natriumsulfat, dass letzteres im Filtrate auch beim Stehenlassen über Nacht eben keine Trübung mehr bewirkt, noch ziemlich viel des Salzes hinzufügen kann, ohne dass bei ruhigem Stehenlassen essigsaurer Blei selbst in 24 Stunden eine Trübung hervorbrächte. Wenn man dagegen bei Anstellung der Prüfung die Gefässwände mit einem Glasstäbe reibt, so erweist sich die Reaction zwischen Bleizucker und Natriumsulfat als eine sehr empfindliche, indem sich alsdann schon geringe Überschüsse des einen oder des anderen dieser Salze erkennen lassen. Erst nach Zusatz von viel überschüssigem schwefelsaurem Natrium verschwindet nahezu die Reaction mit Schwefelammonium, viel früher dagegen und vollständig diejenige mit Essigsäure und Ferrocyanalkalium. Beilängerem Stehenlassen der Flüssigkeiten wird die Abscheidung des Bleisulfats eine vollständigere.

Die Richtigkeit dieser Angaben erhellt aus Tabelle II. Bei den dort aufgeführten Versuchen wurden je 25 cc einer Bleizuckerlösung vom spec. Gew. 1,07 mit 25 cc Wasser und wechselnden Mengen einer kaltgesättigten Auflösung von neutralem Natriumsulfat

versetzt, um nach 1, 5 und 24 Stunden zu filtriren und Proben der Flüssigkeiten mit den verschiedenen Reagentien zu versetzen. Ich bemerke noch, dass bei Zusatz von 7 cc der Sulfatlösung und Filtriren nach 1 und 24 Stunden letztere in den Filtraten beim Reiben der Gefässwände noch eine Spur Abscheidung bewirkt hatte, während dies unter Zusatz von 7,5 cc nicht mehr der Fall war und alsdann essigsaurer Blei schon eine Spur Fällung erzeugte.

sauer auf Lackmus, während Dinatriumphosphat bekanntlich⁶⁾ eine alkalische Reaction zeigt.

Nach den Resultaten von Tab. III ist die Reaction zwischen Bleizucker und Dinatriumphosphat eine sehr empfindliche. Wendet man nur soviel des Phosphats an, dass letzteres eben keine Fällung mehr bewirkt, so hält die Flüssigkeit nur Spuren von Blei und Phosphorsäure in Lösung. Die Anwendung eines geringen Überschusses an phosphorsaurem Natri-

Tabelle II.

cc Sulfatlösung angewandt	Schwefelammonium nach n Stunden			Ferrocyankalium und Essigsäure nach n Stunden		
	1	5	24	1	5	24
7,5	Mässige Fällung	Mässige Fällung	Mässige Fällung	Rasch Trübung	Rasch Trübung	Rasch Trübung
8	Geringe Fällung	Geringe Fällung	Geringe Fällung	In 1/2 Min. Trüb.	In 3 Min. Spur T.	In 10 Min. Spur T.
9	Spur Fällung	Spur Fällung	Spur Fällung			
10	Braunfärbung	Braunfärbung	Braunfärbung			
13	Bräunl. Färbung	Bräunl. Färbung	Bräunl. Färbung			
25	Leicht bräunl. F.	Leicht bräunl. F.	Leicht bräunl. F.			
50	Ebenso	Spur bräunl. F.	Spur bräunl. F.			

Aus den Resultaten erkennt man u. a. auch, dass, unterschiedlich vom Verhalten des kohlensauren Bleis gegen Soda, schwefelsaures Blei von Natriumsulfatlösung weniger aufgenommen wird als von Wasser. Aber auch beim Versetzen von 10 cc der Bleizuckerlösung mit 50 cc der Sulfatlösung, mit oder ohne Wasserzusatz, resultirten nach 1 bez. 24 Stunden Filtrate, welche mit Schwefelammonium noch eine Färbung liefer-ten, nämlich eine Spur bräunliche bez. eine kaum Spur bräunliche, während die Sulfatlösung an sich keinerlei Reaction mit dem Sulfide gegeben hatte.

um führt zu einem bleifreien Filtrate. Um nun zu entscheiden, ob das ausfallende phosphorsaure Blei in viel überschüssiger Natriumphosphatlösung etwas löslich sei, versetzte ich 25 cc jener Bleizuckerlösung, ohne Wasserzusatz, mit 50 cc der Phosphatlösung, filtrirte nach 1 und 24 Stunden und versetzte die ammoniakalisch gemachten Flüssigkeiten mit Schwefelammonium. Dabei ergab sich in beiden Fällen keinerlei Reaction auf Blei. Es ist also das phosphorsaure Blei in der sauren Flüssigkeit auch bei Gegenwart von viel überschüssigem phosphorsaurem Natrium nicht merklich löslich.

Tabelle III.

cc Phosphatlösung angewandt	Natriumphosphat	Bleizucker	Ammoniak u. Schwefelammonium	Molybdänsäurelösung in der Wärme	
				Trübung desgl.	Keine Trübung desgl.
14,3	Trübung	Keine Trübung	Schwache Fällung		Keine Reaction
14,4	desgl.	desgl.	Leicht bräunliche Färbung		Kaum eine Reaction
14,5	Keine Trübung	Trübung	Spur bräunliche Färbung		Schwache Reaction
14,6	desgl.	desgl.	Kaum Spur bräunliche Färbung		Deutliche Reaction
14,8			desgl.		
15,0			Keine Reaction		
16,0			desgl.		

c) Verhalten von Bleizucker gegen Dinatriumphosphat. Als je 25 cc einer Bleizuckerlösung vom spec. Gew. 1,07 mit 25 cc Wasser und wechselnden Volumenibus einer Auflösung von phosphorsaurem Natrium (Dichte 1,04 bei 20°) versetzt wurden, gaben nach 1 und 24 Stunden (Resultate anscheinend die nämlichen) abfiltrirte Proben die in der Tabelle III aufgeführten Reaktionen. Sämtliche Filtrate reagirten stark

II. Versuche mit basisch essigsaurem Blei.

a) Verhalten von Bleiessig gegen Soda. Als ich Bleiessig (20 cc) mit 10 Vol. Wasser verdünnte und nun soviel (9,25 cc) der obigen Sodalösung hinzufügte, dass die nach 1 und 24 Stunden (Resultate anscheinend die gleichen) filtrirte Flüssigkeit durch kohlen-

⁶⁾ Vgl. z. B. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl. Bd. II, S. 262.

saures Natrium bei längerem Stehenlassen eben nicht mehr gefällt wurde, reagirte das Filtrat neutral, auch nach dem Kochen. Dasselbe enthielt noch eine Spur Blei gelöst, welches aber durch etwas mehr Sodalösung (0,15 cc) beseitigt werden konnte. Bei Anwendung eines grossen Überschusses von Soda ging wieder etwas Blei in Lösung. Die Richtigkeit dieser Angaben geht aus der Tabelle IV hervor. Darnach ist die Reaction zwischen Bleiessig und Soda eine sehr empfindliche. Um das Verhalten des Niederschlages gegen Soda noch näher zu untersuchen, versetzte ich 10 cc Bleiessig (ohne Wasserzusatz) mit 50 cc der Sodalösung, filtrirte nach 1 und 24 Stunden und prüfte die Filtrate mit Schwefelammonium. Dabei resultirte in den beiden Fällen nur eine bräunliche Färbung. Die überschüssige Soda vermochte somit auch hier nur wenig Blei in Lösung zu bringen.

der Gefäßwände mit einem Glassstäbe im erstenen Falle mit schwefelsaurem Natrium und im zweiten mit Bleiessig schwache Abscheidungen. Unter Anwendung obiger Volumen der Sulfatlösung oder eines Überschusses der letzteren (bis zu 50 cc) ergaben sich bei 24 stündigem Stehenlassen Filtrate, welche auch nach dem Kochen neutral auf Lackmus reagirten.

Ebenso wie das neutrale schwefelsaure Blei ist der bei Anwendung von Bleiessig entstehende Niederschlag weniger löslich, wenn viel überschüssiges Natriumsulfat angewendet wird. Auch hier enthalten die Flüssigkeiten nicht so viel Blei gelöst nach langem wie nach kurzem Stehenlassen. Die beiden letzteren Thatsachen gehen aus den in Tabelle V enthaltenen Versuchen hervor, bei welchen ein Gemisch von 10 cc Bleiessig und 100 cc Wasser mit verschiedenen Volumenibus jener Natriumsulfatlösung versetzt,

Tabelle IV.

cc Sodalösung angewandt	Reaction des Filtrates	Im Filtrate erzeugte		
		Soda	Bleiessig	Schwefelammonium
9,0	Deutlich sauer	Trübung	Keine Trübung	Mässige Fällung
9,2	Spur sauer	Spur Trübung	desgl.	Spur Bräunung
9,3	Spur alkalisch	Keine Trübung	Spur Trübung	Kaum Spur Bräunung
9,4	Deutlich alkalisch	desgl.	Trübung	Keine Reaction
15,0				Kaum Spur Bräunung
20,0				Spur Bräunung
50,0				Leichte Bräunung

b) Verhalten von Bleiessig gegen neutrales schwefelsaures Natrium. Auch die Reaction zwischen Bleiessig und schwefelsaurem Natrium ist genügend em-

nach 1, 6 und 24 Stunden Proben abfiltrirt und diese einerseits mit Schwefelammonium, andererseits mit Essigsäure und Ferrocyankalium versetzt wurden.

Tabelle V.

cc Sulfatlösung angewandt	Schwefelammonium nach n Stunden			Essigsäure und Ferrocyankalium nach n Stunden		
	1	6	24	1	6	24
6	Sehr starke Fällung desgl.		Sehr starke Fällung	Sofort Fällung		Sofort Fällung
7			Mässige Fällung	desgl.		Fast sofort Fällung
8	Starke Fällung	Schwache Fällung	Spur Fällung	Sofort Trübung	Sofort Trübung	Nach 3 Minuten schwache Trübung
9	Schwächere Fällung	Braune Färbung	Hellbraune Färbung	desgl.	Nach 1 Minute Trübung	Nach 10 Minuten Spur Trübung
10	desgl.	Hellbraune Färbung	Bräunliche Färbung	desgl.	Nach 1 Minute Spur Trübung	Nach langem Stehen kaum Spur Trübung
12	Schwache Fällung	Bräunliche Färbung	desgl.	desgl.	desgl.	Keine Reaction
15	desgl.	desgl.	Spur bräunliche Färbung	Rasch Trübung	desgl.	desgl.
25	desgl.		Kaum Spur bräun- liche Färbung	Sehr rasch Trübung		desgl.
50	desgl.		desgl.	Fast sofort Trübung		desgl.

pfindlich für unsere Zwecke. Als ich nämlich 10 cc Bleiessig mit 100 cc Wasser und 7 bez. 8 cc einer kaltgesättigten Natriumsulfatlösung versetzte, gaben Proben der nach 24 Stunden filtrirten Flüssigkeiten beim Reiben

Zu den Versuchen der Tab. V erwähne ich noch, dass beim Abfiltriren nach 3 Stunden schon unter Anwendung von 10 bis 15 cc der Sulfatlösung Ferrocyankalium nicht mehr so gleich eine Trübung bewirkte, aber doch noch

sehr rasch, nämlich fast sofort. Nach jenen Versuchen ist beim Ausfällen von Bleiessig mit schwefelsaurem Natrium ein etwas grösserer Überschuss an letzterem erforderlich, um in 24 Stunden eine nahezu vollständige Abscheidung des Bleies zu erzielen, bez. ein Filtrat zu erhalten, welches mit Essigsäure und Ferrocyanalkalium keine Reaction mehr liefert, als bei der Zerlegung von Bleizucker. Dass ferner im ersten Falle nach nur 1 stündigem Stehen noch bei Anwendung eines grösseren Überschusses an Natriumsulfat die Reaction mit Ferrocyanalkalium auftritt als im zweiten, wird wenigstens theilweise dadurch erklärt, dass in jenem Falle häufig schon Essigsäure allein eine Trübung bewirkte, wie aus der Tabelle VI hervorgeht. Bei den dort wiedergegebenen Versuchen wurde sonst wie bei den vorigen verfahren, aber das Filtrat nur mit Essigsäure versetzt.

Tabelle VI.

cc Sulfatlösung angewandt	Essigsäure erzeugte nach n Stunden	
	1	24
6	Keine Trübung	Keine Trübung
7	desgl.	desgl.
8	Bald Trübung	desgl.
9	desgl.	desgl.
10	desgl.	desgl.
12	desgl.	desgl.
15	desgl.	desgl.
25	Sehr rasch Trübung	desgl.
50	Fast sofort Trübung	desgl.

Diese Resultate zeigen, dass das Blei durch Natriumsulfat schneller aus Bleizuckerlösung als aus Bleiessig abgeschieden wird. Der Unterschied erweist sich namentlich sehr deutlich bei den Versuchen mit viel überschüssigem schwefelsauren Natrium.

Wie aus den Versuchen über das Verhalten von Bleiessig Ph. G. III gegen Natriumsulfat hervorgeht, ist letzteres nicht im Stande, bei nur 1 stündigem Stehenlassen das Blei so vollständig abzuscheiden, dass im Filtrate Essigsäure und Ferrocyanalkalium keine Trübung mehr bewirkten. Letztere erzeugten vielmehr bei Anwendung eines nur mässigen Überschusses an schwefelsaurem Natrium sofort eine Trübung und bei Zusatz eines bedeutenderen bez. grossen Überschusses rasch bez. fast sofort eine Trübung.

Nach dem soeben Gesagten könnte es den Anschein haben, als ob der Anwendung des schwefelsauren Natriums zur Abscheidung des Bleies bei der Analyse Hindernisse im Wege ständen, oder wenigstens als ob dieselbe ein längeres Stehenlassen der Flüssigkeiten vor der Titirung mit Fehling'scher Lösung erheische. Was nun speciell die Weinanalyse anbelangt, so habe ich S. 236 d. Z.

gezeigt, dass diejenigen Mengen Bleiessig ($\frac{1}{10}$ Vol.), welche bei meiner⁷⁾ Vorbereitungsmethode erforderlich sind, die Resultate der Fehling-Soxhlet'schen Titirungen mit der 4fach verdünnten Kupferlösung so wenig beeinflussen, dass eine Abscheidung des Bleis überhaupt unnötig ist. Nur für den Fall der Weine mit weniger als 1 Proc. Zucker riet ich die letztere an, um das Ausfallen von Ferrocyanblei bei der schliesslichen Prüfung mit Essigsäure und Ferrocyanalkalium zu vermeiden, wodurch die Erkennung des Endpunktes bei der Titirung erschwert werden würde. Für den genannten Zweck empfahl ich das schwefelsaure Natrium statt der Soda, weil man bei Anwendung des ersteren nicht nötig hat, zuvor den durch Bleiessig hervorgerufenen Niederschlag abzufiltrieren, während dies bei Gebrauch der Soda zu geschehen hätte, da diese dem Niederschlage wieder gefärbte Substanzen entziehen würde. Da ich nun sehr zuckerarme Weine im unverdünnten Zustande mit der nicht verdünnten Fehling'schen Lösung titrire⁸⁾, während ich sonst stets mit der 4fach verdünnten Lösung arbeite, so könnte man auf Grund der obigen Versuche meinen, dass bei der Analyse solcher Weine, wenn man nach der Behandlung mit Natriumsulfat bald titrierte, stets sofort die Fällung von Ferrocyanblei auftreten müsste. Dies ist aber nicht der Fall, wie ich auf Grund einer längeren Erfahrung behaupten kann. Und zwar gilt dies nicht nur für die directe Ausfällung der Weine mit Bleiessig, sondern auch für diejenige nach dem Neutralisiren und Verdampfen, welche ich s. Z.⁷⁾ empfohlen habe. Wie bereits ausgeführt worden ist, ergeben sich bei der Ausfällung neutralisirter Weine mit mässigen Mengen Bleiessig neutrale oder leicht saure Filtrate, weil die Farbstoffe u. s. w. als basische Verbindungen niedergestürzt werden. Bei der Verarbeitung nicht neutralisirter Weine, welche mehr Bleiessig erfordern (d. Z. 1891, 340) als die abgestumpften, geht der überschüssig zugesetzte Bleiessig natürlich theilweise in Bleizucker über, aus welchem durch schwefelsaures Natrium das Blei rasch abgeschieden wird. Jedenfalls wird bei der Ausfällung eines neutralisirten oder nicht neutralisirten Weines mit Bleiessig ein Theil des letzteren unschädlich gemacht. Ich habe ferner gefunden, wie S. 236 d. Z. mitgetheilt wurde, dass zur Vorbereitung selbst süditalienischer Verschnittweine nach dem Neutralisiren und Entgeisten stets $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig ausreichte. Und wenn

⁷⁾ L'Orosi 1888, 325: Z. angew. Chem. 1889, 477, 538: 1891, 340, 599.

⁸⁾ L'Orosi 1888, 325: Z. angew. Chem. 1889, 477.

man darauf ein hinreichendes Vol. ($\frac{1}{10}$ Vol.) gesättigter Natriumsulfatlösung hinzufügte, so ergaben sich bei der Titrirung niemals Störungen, auch wenn der Bleiniederschlag nach ziemlich kurzer Zeit (1 Stunde) abfiltrirt wurde. Höchstens lieferten die Filtrate bei der Prüfung mit Ferrocyanikalium nach einiger Weile eine weisse Trübung, so dass man Zeit hatte, festzustellen, ob Kupfer zugegen war oder nicht. Es steht somit der Anwendung des schwefelsauren Natriums zum genannten Zwecke kein Hinderniss im Wege. Dies gilt für alle nicht süßen Weine, welche ich seither untersucht habe, weisse und rothe, helle und stark gefärbte, auch für sehr zuckerarme (unter 0,1 Proc.).

c) Verhalten von Bleiessig gegen Dinatriumphosphat. Als je 5 cc Bleiessig mit 50 cc Wasser und 12,4, 12,6 bez. 12,8 cc obiger Natriumphosphatlösung versetzt wurden, gaben nach 1 und 24 Stunden abfiltrirte Proben im ersten Falle mit phosphorsaurem Natrium, im dritten mit Bleiessig und im zweiten mit keinem der Reagentien eine Trübung. Die Reaction zwischen Bleiessig und Dinatriumphosphat ist somit eine für unsere Zwecke hinreichend empfindliche. Die nach 24 Stunden erhaltenen Filtrate reagirten in allen drei Fällen auch in der Hitze stark sauer auf Lackmus, obgleich die beiden angewandten Flüssigkeiten alkalisch gewesen waren. Nur im dritten Falle gaben die Filtrate mit Molybdänsäurelösung eine Phosphorsäurereaction, und zwar wurden nur Spuren dieser Säure angedeutet.

Nach den mitgetheilten Versuchen genügen von Soda und Dinatriumphosphat schon sehr geringe Überschüsse, um (in Abwesenheit von Zucker) aus Bleizuckerlösung oder Bleiessig das Blei rasch (in 1 Stunde) und vollständig zu entfernen. Viel überschüssige Soda löst geringe Mengen von Blei wieder auf, während dies für das phosphorsaure Natrium nicht gilt. Aus Bleizuckerlösung fällt schon ein geringer Überschuss an Natriumsulfat das Blei in kurzer Zeit (1 Stunde) so vollständig aus, dass im Filtrate Essigsäure und Ferrocyanikalium keine Fällung mehr bewirken, während auch nach längerem Stehenlassen selbst unter Anwendung von viel überschüssigem schwefelsaurem Natrium Schwefelammonium noch eine Färbung mit den Filtraten gibt. Weniger günstig liegen die Verhältnisse bei der Ausfällung von Bleiessig mit Natriumsulfat, indem hier selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses des letzteren, wenn bald (nach 1 Stunde) filtrirt wird, Essigsäure und Ferrocyanikalium noch sofort oder rasch Trübungen bewirken, während allerdings bei längerem Stehenlassen (3 bis 24 Stunden) vor dem Filtriren selbst bei Anwendung eines nur geringen Überschusses an schwefelsaurem Natrium die Reaction mit Essigsäure und Ferrocyanikalium erst allmählich und bei Zusatz eines bedeutenderen Überschusses und Filtriren nach 24 Stunden überhaupt nicht mehr eintritt.

Was nun die Frage über die Zweckmässigkeit der Benutzung von kohlensaurem, schwefelsaurem oder phosphorsaurem Natrium

Tabelle VII.

cc Phosphatlösung angewandt	Schwefelammonium nach n Stunden		Ferrocyanikalium nach n Stunden	
	1	24	1	24
12,1	Geringe Fällung	Spur Fällung	Rasch Trübung	Weniger rasch Trübung
12,4	Spur bräunliche Färbung	Kaum Spur bräunliche Färbung	Keine Trübung	Keine Trübung
12,6	Kaum Spur bräunliche Färbung	Keine Reaction	desgl.	
12,8	Keine Reaction	desgl.		
50	desgl.	desgl.		

Dass ferner schon ein sehr geringer Überschuss an phosphorsaurem Natrium im Stande ist, aus Bleiessig rasch und vollständig das Blei abzuscheiden, und dass ein starker Überschuss des Phosphates kein Blei wieder aufzulösen vermag, geht aus der Tabelle VII hervor. Bei den dort aufgeföhrten Versuchen versetzte ich je 5 cc Bleiessig mit 50 cc Wasser und wechselnden Volumenibus der Lösung von Dinatriumphosphat, filtrirte nach 1 und 24 Stunden und prüfte die Filtrate einerseits mit Ammoniak und Schwefelammonium, andererseits mit Essigsäure und Ferrocyanikalium.

zur Beseitigung des Bleis aus Bleizuckerlösungen und Bleiessig bei Abwesenheit von Zucker anbelangt, so spricht gegen die Soda der Umstand, dass ein Überschuss derselben die Flüssigkeit alkalisch macht, und gegen das Phosphat die Thatsache, dass dasselbesauerreagirende Filtrate liefert, sofern nur die erforderliche Menge des Salzes angewendet wird. Mit schwefelsaurem Natrium ergeben sich dagegen neutrale Flüssigkeiten. Das Sulfat verdient daher den Vorzug, obgleich es das Blei niemals vollständig und ausserdem, wenigstens aus Bleiessig, auch langsamer fällt als die beiden anderen Salze.

Wie ich übrigens weiter oben erwähnt habe, boten sich nach der Abscheidung des Bleis durch schwefelsaures Natrium bei der Analyse selbst sehr zuckerarmer Weine niemals Schwierigkeiten bei der Titrirung dar, auch wenn das schwefelsaure Blei nach ziemlich kurzer Zeit abfiltrirt worden war.

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

Trockenschrank.

Von

E. v. Wülcgnity.

Vor etwa zwei Jahren wurde für das Chemische Laboratorium in Oldenburg von dem dortigen Klempnermeister W. Tebben-johanns ein Trockenschrank hergestellt, der sich seither gut bewährt hat.

Der innere Schrank oder eigentliche Trockenraum ist 30 cm lang, 20 cm tief, 25 cm hoch, dachförmig an den 4 Seiten aufsteigend bis zu 30 cm. In der Mitte des Daches sitzt ein 7 cm hoher, der leichteren Befestigung wegen im Querschnitt quadratischer Schornstein mit beweglicher Ventilationsklappe. Der Boden des Innenschrankes besteht aus dünnem Kupferblech. Alles Übrige ist von Eisen.

In der Höhe von 2, 9 und 16 cm sind im inneren Schrank doppelte Winkel angeietet, durch welche die gelochten Eisenblechplatten für die feuchten Stoffe eingeschoben werden. Die Lochweite der einen Platte ist 1 cm, der zweiten 3 cm zum Einsetzen von Trichtern u. dgl. Zwischenräume bei derselben mit Löchern von 1 cm ausgefüllt. Bei der dritten Platte rechts und links je 2 Öffnungen von 5 cm zum Einsetzen von Schalen u. s. w., sonst 3 cm und Zwischenräume 1 cm. Um diesen inneren Schrank ist eine äussere Hülle gelegt, die nach unten länger ist, also eine Art Vorstoss nach unten bildet. Die Wandungen der Hülle stehen überall 2 cm vom inneren Schrank ab. In dem entsprechend aufsteigenden Dach sitzt ebenfalls ein quadratischer Schornstein, welcher 10 cm hoch ist. Die Klappenaxe geht natürlich auch durch den äusseren Schornstein (s. Fig. 149).

Der Vorstoss ist aus doppeltem Eisenblech, geht 7 cm unter die Kupferplatte herab und trägt in einem doppelten Seitenschlitz mit Führung die Heizvorrichtung. Die Führung ist unten an beiden Seiten offen und der Schlitz mit Führung beträgt 10 cm, geht 7 cm tiefer als der Vorstoss.

Die Heizvorrichtung besteht aus einem geschlossenen starken Gasrohr, welches länglich rechteckig gebogen ist und an seinen langen Seiten je 8 Brennöffnungen hat. Die Gaszuführung erfolgt nur von einer Seite durch ein stärkeres, rechtwinklig gebogenes, kurzes Ansatzstück, welches in seiner seitlichen Verlängerung die abstellbare Luftzuführung und einen Gashahn trägt. Die Brennvorrichtung ist zum Abnehmen eingerichtet und wird an der Seite der Gaszuführung durch eine Flügelschraube, welche auf dem Gasrohr sich drehen lässt, befestigt. In denselben Windungen dreht sich auch die Abstellung der Luftzuführung.

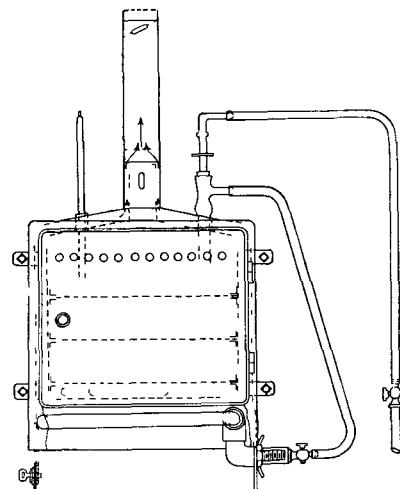


Fig. 149.

An der anderen Seite geschieht die Anschraubung an die Führung durch einen Schlüssel mit Gewinde, welcher ein längliches Stück Eisen an ein von dem Brennerrohr herabgehendes, um dasselbe gebogenes, starkes Blech drückt. Das Blech trägt noch einen kurzen Ansatz, welcher genau in die Führung passt und verhindert, dass die Flämmchen beider Langseiten eine verschiedene Stellung zur Kupferplatte einnehmen.

Die Flammen sind so angeordnet, dass sie auf die Mitten der Hälften der Kupferplatte einwirken. Der innere Schrank ist in seinem vorderen Theil länger geschnitten. Diese Verlängerung ist umgebogen und mit der äusseren Hülle vernietet. Sonach ist der Trockenschrank von 3 Seiten (oben ganz) mit einer warmen Luftsicht umgeben. Die Thür ist ebenfalls doppelt, mit Holzknopf zum Andrücken ohne besonderen Verschluss. Oben aussen, 4 cm vom Rande, sind eine Reihe von Öffnungen (12) angebracht, je $\frac{3}{4}$ cm weit, dgl. sind dieselben Öffnungen an der Innenseite,