

hat man nur nöthig, einen einmaligen blinden Versuch mit reiner Fehling'scher Lösung zu machen, um ein für allemal die von dem Filter zurückgehaltene Menge Kupfer zu bestimmen, welche jedesmal von dem gefundenen Gewichte in Abzug zu bringen ist.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate waren stets mit den in Asbeströhrchen unter Reduction des Kupferoxyduls zu Kupfer ausgeführten Analysen übereinstimmend.

Es bietet diese Methode somit bei erheblich abgekürztem und vereinfachtem Verfahren einen hohen Grad von Genauigkeit und ist der Prüfung auch von anderer Seite wohl werth.

Über das Verhalten von neutralem und basisch-essigsäurem Blei gegen kohlen-saures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Gegenwart von Invertzucker.

Von

Arthur Borntraeger.

In einer kürzlich (S. 454 d. Z.) veröffentlichten Abhandlung habe ich über das Verhalten von Bleizucker und Bleiessig gegen Soda, neutrales Natriumsulfat und Dinatriumsulfat in Abwesenheit von Zuckerarten berichtet. Jetzt handle ich über das Verhalten jener Bleiacetate gegen die erwähnten drei Salze in Gegenwart von Invertzucker. Zu den betreffenden Untersuchungen wurde ich durch Angaben von Stern und Fränkel (d. Z. 1893, 579) veranlasst. Diese beobachteten gelegentlich der Bestimmung von Zucker in Süssweinen in vereinzelten Fällen, dass beim Ausfällen des überschüssigen Bleiessigs der entstandene Niederschlag auf Zusatz von mehr Sodalösung wieder verschwand, während bekanntlich (siehe auch meine vorige Arbeit) Bleicarbonat von Sodalösung nur wenig aufgenommen wird. Als sie nun eine Invertzuckerlösung mit Bleiessig und darauf mit Soda versetzten, verschwand der zunächst aufgetretene Niederschlag wieder auf weiteren Zusatz von kohlen-saurem Natrium. Dextrose vermochte nicht, eine solche Wirkung zu äussern. Es hängt also das erwähnte Verhalten des Invertzuckers, und somit auch jener Süssweine, wie später Stern und Hirsch (S. 116 d. Z.) hervorgehoben haben, ausschliesslich von der Lävulose ab. In Bestätigung dieser Schlussfolgerung wurde weiter gefunden, dass in den fraglichen Weinen die Lävulose gegenüber der Dextrose nicht unbeträchtlich vor-

herrschte. Andere Süssweine, welche hinsichtlich des Bleiniederschlages ein „normales“ Verhalten zeigten, enthielten viel weniger Lävulose als Dextrose. Solche Süssweine nennen Stern und Fränkel „normale“, während ich (d. Z. 1892, 207) zu dem Schlusse gekommen war, dass die ohne Stärke-zucker bereiteten Süssweine — ausgenommen die dunkelbraunen Malagaweine, nicht aber die unter Saccharosezusatz gewonnenen — zum mindesten ebenso viel Lävulose wie Dextrose enthalten. Letzteren Gegenstand gedenke ich späterhin noch eingehender zu behandeln.

Was das Löslichwerden des kohlen-sauren Bleis in Sodalösung durch die Gegenwart von Zuckerarten anbelangt, so kann ich jene Angaben von Stern und Fränkel betreffs des Verhaltens der Dextrose und des Invertzuckers bestätigen. Überschüssige Soda vermag den aus Bleizuckerlösungen oder Bleiessig gefällten Niederschlag von Carbonat in Gegenwart von Invertzucker wieder aufzulösen, während ich für Dextrose eine solche Wirkung nicht beobachten konnte. Es ist also der Schluss von Stern und Hirsch berechtigt, dass obiges Verhalten des Invertzuckers lediglich von der Lävulose abhängt, sofern man nämlich den Invertzucker, gemäss der allgemeinen Auffassung, als nur aus Dextrose und Lävulose (gleiche Theile) bestehend ansieht.

Für die nachstehend aufzuführenden Versuche über das Verhalten von Bleizuckerlösungen und Bleiessig gegen Soda, neutrales schwefelsaures Natrium und Dinatriumphosphat in Gegenwart von Invertzucker diene eine neutral reagirende Invertzuckerlösung, welche nach der zweiten der von mir (d. Z. 1889, 477) mitgetheilten Methoden dargestellt worden war. Die benutzten Lösungen von kohlen-saurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Natrium waren die in der vorigen Arbeit erwähnten. Das Gleiche gilt für den Bleiessig. Als Bleizuckerlösung diene theils die damals verwendete vom spec. Gew. 1,07, theils eine solche mit der Dichte 1,223.

I. Versuche mit neutralem essig-saurem Blei.

a) Verhalten von Bleizucker gegen Soda in Gegenwart von Invertzucker und Dextrose.

1. Über das Wiederauflösen des Bleicarbonats durch überschüssige Soda in Gegenwart von Invertzucker. Von Flüssigkeiten, welche in 100 cc bez. 10, 5 und 2,5 g Invertzucker neben 5 cc einer Bleizuckerlösung vom spec. Gew. 1,223 enthielten, wurden je 10 cc unter fortwäh-

rendem Schütteln (Kolben) schnell in wechselnde Volumina einer Sodalösung von der Dichte 1,155¹⁾ fliessen lassen.

keit gaben beim Kochen keine Reaction. Die Niederschläge waren somit frei von reducirendem Zucker und enthielten kohlen-

cc Sodalösung angewandt	Procente Zucker in den Gemischen		
	10	5	2,5
4	Spur opalescente Flüssigkeit. Nach 30 Minuten Beginn einer Abscheidung, welche erst nach 1 Stunde namhaft war	—	—
5	Klare Lösung. Nach 12 Minuten Beginn einer langsam zunehmenden Abscheidung	Spur trübe Flüssigkeit. Nach 1 Minute starke Ausscheidung	—
6	—	Die klare Lösung wurde in 1/2 Minute stark trübe	—
10	Nach 3 Minuten starke Fällung aus der klaren Flüssigkeit	Ebenso	—
15	—	—	Die Flüssigkeit blieb trübe
20	Ebenso in 2 Minuten	Ebenso in 1/4 Minute	Für einen Augenblick klare Lösung, dann starke Trübung
30	—	—	Ebenso
40	—	—	Die klare Lösung trübte sich fast sofort stark
50	Erst nach 1 Stunde Beginn einer Abscheidung, die nach 4 Stunden noch gering war	Ebenso in 1/2 Minute	Ebenso

Darnach befördert sowohl eine Erhöhung der Menge des Zuckers als der Soda das Wiederauflösen des kohlen-sauren Bleis. Letzteres fällt um so langsamer wieder aus, je mehr Zucker zugegen ist. Was noch ferner eine Erhöhung des Sodazusatzes anbelangt, so ist bei den Versuchen mit der 10 proc. Zuckerlösung bis zu einer gewissen Grenze das Trübbewerden der Gemische um so rascher erfolgt, je mehr Soda zugegen war. In Gegenwart einer sehr grossen Sodamenge (50 cc der Lösung) ist dagegen wieder eine Verzögerung im Ausfallen des Niederschlages eingetreten. Bei den Versuchen mit 5- und 2,5 proc. Zuckerlösungen konnte ein ähnlicher Einfluss der Soda nicht mehr deutlich beobachtet werden, weil die Flüssigkeiten sich gar zu rasch wieder trübten. Alle die anfangs klar gewesenen Gemische wurden nach 1stündigem Stehen in verschlossenen Kolben filtrirt. Dabei ergab es sich, dass für jeden Zucker-gehalt der verwendeten Flüssigkeiten das Volum der auf den Filtern gesammelten weissen, stets krystallinischen Abscheidungen um so geringer erschien, je mehr Soda in Anwendung gekommen war. Die ausgewaschenen Niederschläge lösten sich unter Brausen vollkommen in verdünnter Essigsäure und die Lösungen lieferten mit Schwefelwasserstoff starke, schwarze Fällungen. Ihre Auflösungen in Fehling'scher Flüssig-

saures Blei. Ich bemerke noch, dass Stern und Fränkel sowie Stern und Hirsch von einem theilweisen Wiederausfallen des Bleicarbonats nichts erwähnt hatten.

2. Über die Verhinderung der Ausfällung des Bleis mit Soda durch die Gegenwart von Invertzucker. In der vorhergehenden Abhandlung (S. 454 d. Z.) hatte ich gezeigt, dass Soda aus Bleizuckerlösungen das Blei rasch und vollständig abscheidet, wenn ein geringer Überschuss an kohlen-saurem Natrium zugegen ist, während ein starker Sodaüberschuss wieder etwas des Metalles in Lösung bringt. Aus der folgenden Tabelle geht nun hervor, dass in Gegenwart von Invertzucker die Soda nicht im Stande ist, das Blei völlig abzuscheiden. Bei den betreffenden Versuchen versetzte ich je 25 cc Bleizuckerlösung vom spec. Gew. 1,07 bez. mit 40 cc Wasser oder 40 cc von Invertzuckerlösungen mit 16,25, 8,12, 4,06 und 2,03 Proc. Gehalt, so dass die Gemische bez. keinen, 10, 5, 2,5 und 1,25 Proc. Invertzucker enthielten, fügte wechselnde Volumina der Sodalösung hinzu, filtrirte nach 1 und 24 Stunden und prüfte nun einerseits mit Schwefelammonium, andererseits mit Essigsäure und Ferrocyankalium auf Blei. Als in Abwesenheit von Zucker 5,2 cc Sodalösung angewandt wurden, gaben die nach 1 und 24 Stunden gewonnenen Filtrate weder mit kohlen-saurem Natrium noch mit Bleizucker Fällungen, dagegen mit Schwefelammonium noch eine Spur Bräunung. Nach stattgefundenem Zusatz von 5,6 cc Sodalösung trat letztere nicht mehr ein.

¹⁾ Nach in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen würden die hier bei jedem Versuche in Betracht kommenden 0,5 cc Bleizuckerlösung nur etwa 0,3 cc Sodalösung zur genauen Umsetzung bedurft haben.

Proc. Zucker in den Gemischen	cc Sodalösung zugesetzt	Schwefelammonium		Essigsäure und Ferrocyankalium	
		1 Stunde	24 Stunden	1 Stunde	24 Stunden
—	7	Keine Reaction		Keine Reaction	
—	10	Spur Braunung		Ebenso	
—	25	Leichte Braunung		Ebenso	
10	7	Massige Fällung		Rasch Trübung	
idem	10	Starke Fällung		Fast sofort Trübung	
idem	25	Sehr starke Fällung		Sofort Trübung	
5	7	Massige Fällung		Rasch Trübung	
idem	10	Starke Fällung		Ebenso	
idem	25	Sehr starke Fällung		Ebenso	
2,5	7	Massige Fällung	Braunliche Färbung	Rasch Trübung	Keine Reaction
idem	10	Ziemi. starke Fällung	Braune Färbung	Ebenso	Ebenso
idem	25	Spur Fällung	Hellbraune Färbung	In 10 Min. Sp. Trüb.	Ebenso
1,25	7	Spur Bräunung	Keine Reaction	Keine Reaction	
idem	10	Braunliche Färbung	Spur Braunung	Ebenso	
idem	25	Braunfärbung	Braunliche Färbung	Ebenso	

Diese Daten zeigen, wie der Invertzucker der Ausfällung des Bleis durch Soda entgegenwirkt. Dass ausnahmsweise bei den Versuchen mit 2,5 Proc. Invertzucker unter Zusatz von 25 cc Sodalösung weniger Blei in Lösung gehalten worden ist als bei Anwendung von 7 und 10 cc, während im Allgemeinen die gelöst gebliebenen Mengen Blei mit der Stärke des Sodazusatzes angewachsen waren, hing wohl nur von der stattgehabten stärkeren Verdünnung der Flüssigkeit in Bezug auf den Zuckergehalt ab, welcher Einfluss sich bei den Flüssigkeiten mit anderen Zuckergehalten nicht geltend gemacht haben würde. Es hat sich bei sämtlichen Versuchen mit der Dauer des Stehenlassens eine vollständigere Abscheidung des Bleis ergeben, wie allerdings nur zum Theile aus den Angaben obiger Tabelle hervorgeht.

Den letzteren zufolge würde es nicht gelingen, auf praktische Weise aus neutralen Lösungen mit 5 bis 10 Proc. Invertzucker nach Zusatz von Bleizucker das Blei so vollständig durch Soda abzuscheiden, dass nicht in den nach 1 und 24 Stunden gewonnenen Filtraten Essigsäure und Ferrocyankalium noch rasch Trübungen oder Niederschläge hervorbrächten. Für Zuckerlösungen von 2,5 Proc. ist der Zweck bei 24stündigem Stehenlassen leicht erreichbar, bei 1stündigem aber nur unter Anwendung eines sehr starken Überschusses an Soda. Ob und in wie weit diese Thatsachen für die Analyse von Süssweinen, nach der meist üblichen Methode unter Ausfällung des Bleiüberschusses durch Soda, eine Bedeutung haben könnten, obgleich man vor den Fehling-Soxhlet'schen Titirungen die Flüssigkeiten auf einen Gehalt von 0,5 bis 1 Proc. Zucker verdünnt, erörtere ich nicht, da ich (S. 236 d. Z.) ja gezeigt habe, dass bei Weinen mit mehr als 1 Proc. reducirendem Zucker die Entfernung des Bleis fortfallen kann, sofern die Vorbereitung dieser

Flüssigkeiten nach meinem Verfahren²⁾ geschieht.

3. Über den Einfluss der Dextrose auf die Ausfällung des Bleis durch Soda. Wie bereits erwähnt wurde, verschwindet der in Bleizuckerlösung bei Gegenwart von Dextrose durch Soda hervorgerufene Niederschlag nicht wieder auf Zusatz von überschüssigem kohlen sauren Natrium. Es blieb noch festzustellen, ob nicht trotzdem der Dextrose die Fähigkeit zukäme, in Gegenwart überschüssiger Soda wieder kohlen saures Blei in Lösung zu bringen bez. darin zu erhalten, so dass die Filtrate in Gegenwart von Dextrose stärkere Bleireactionen gäben als in Abwesenheit dieser Zuckerart. Dies ist nun nicht der Fall, sondern die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz die gleichen bei Fehlen und bei Vorliegen von Dextrose, wie aus folgender Tabelle erhellt. Bei den dort wiedergegebenen Versuchen wurden je 25 cc der Bleizuckerlösung von der Dichte 1,07, noch Zusatz von 40 cc Wasser bez. 40 cc einer 20proc. Dextroslösung³⁾, mit wechselnden Voluminibus der Sodalösung versetzt und die nach 1 und 24 Stunden (Resultate die gleichen) erhaltenen Filtrate mit Schwefelammonium auf Blei geprüft. Zu bemerken

cc Sodalösung zugesetzt	Ohne Dextrose	Mit Dextrose
5,6	Keine Reaction	Keine Reaction
7	Ebenso	Ebenso
10	Spur Bräunung	Spur Bräunung
15	Ebenso	Ebenso
25	Leichte Bräunung	Leichte Bräunung
50	Braunliche Färbung	Braunliche Färbung

²⁾ L'Orosi 1888, 325; d. Z. 1889, 477, 538; 1891, 340, 599.

³⁾ Die farblose, neutrale Dextroslösung war weder durch Bleizucker oder Bleiessig noch durch Soda getrübt worden. Mit Schwefelammonium braunte sie sich nicht.

ist noch, dass auch hier mit 5,2 cc der Carbonatlösung die zuckerfreie Flüssigkeit nach 1 und 24 Stunden Filtrate geliefert hatte, welche weder mit Soda noch auch mit Bleizucker Trübungen, aber mit Schwefelammonium noch eine Spur Bräunung gaben.

b) Verhalten von Bleizucker gegen neutrales Natriumsulfat in Gegenwart von Invertzucker. S. 454 d. Z. habe ich gezeigt, dass in Abwesenheit von Zucker aus Lösungen von neutralem Bleiacetat durch Dinatriumsulfat in mässigem Überschuss das Blei schon in 1 Stunde so weit abgeschieden wird, dass in den Filtraten Schwefelammonium nur mehr eine bräunliche bis braune Färbung bewirkt, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. Ein starker Überschuss an schwefelsaurem Natrium erhöhte die Menge des gelöst bleibenden Bleis nicht. Aus der folgenden Tabelle wird nun hervorgehen, dass unter den von mir eingehaltenen Bedingungen die Gegenwart von Invertzucker die Löslichkeit des schwefelsauren Bleis höchstens spurenweise vermehrt. Bei den betreffenden Versuchen wurden je 5 cc der Bleizuckerlösung vom spec. Gew. 1,07 mit 50 cc Wasser bez. 50 cc einer Invertzuckerlösung von 17,5 Proc. und verschiedenen Voluminibus einer kaltgesättigten Auflösung von Natriumsulfat versetzt und die nach 1 und 24 Stunden (Resultate anscheinend identisch) gewonnenen Filtrate mit Schwefelammonium geprüft. Unter Anwendung von 1,0 bez. 1,5 cc der Sulfatlösung waren Flüssigkeiten filtrirt, welche mit schwefelsaurem Natrium noch eine starke bez. mit Bleiacetat bereits eine Spur Fällung gaben.

cc Sodalösung zugesetzt	Nur Wasser angewandt	Invertzuckerlösung angewandt
2	Bräunliche Färbung	Hellbraune Färbung
5	Leicht bräunliche Färbung	Bräunliche Färbung
10	Spur bräunliche Färbung	Leicht bräunliche Färbung
25	Kaum Spur bräunliche Färbung	Kaum Spur bräunliche Färbung

c) Verhalten von Bleizucker gegen Dinatriumphosphat in Gegenwart von Invertzucker. Aus den in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass schon ein sehr geringer Über-

schuss an phosphorsaurem Natrium innerhalb einer Stunde aus Bleizuckerlösungen so vollständig das Blei entfernt, dass die Filtrate mit Schwefelammonium keine Reaction mehr liefern. Selbst viel überschüssiges Phosphat bringt kein Blei wieder in Lösung. Das Gleiche gilt nun auch bei Gegenwart von Invertzucker. Als je 5 cc der Bleizuckerlösung vom spec. Gew. 1,07 einerseits mit 50 cc Wasser, andererseits mit 50 cc einer 17,5procentigen Invertzuckerlösung, sowie mit 4, 10, 20 und 50 cc einer Natriumphosphatlösung von der Dichte 1,04 versetzt wurden, gaben die nach 1 und 24 Stunden filtrirten Flüssigkeiten niemals eine Bleireaction mit Schwefelammonium. In Abwesenheit von Zucker war unter Anwendung von 2,7 bez. 3,3 cc der Phosphatlösung in den Filtraten mit letzterer bez. mit Bleizucker eine Trübung eingetreten.

II. Versuche mit Bleiessig.

a) Verhalten von Bleiessig gegen Soda in Gegenwart von Invertzucker. Bei in der vorigen Arbeit (S. 454 d. Z.) mitgetheilten Untersuchungen war gefunden worden, dass aus Bleiessig bei 1 und 24stündiger Einwirkung schon ein ganz geringer Überschuss an Soda sämtliches Blei abscheidet und dass ein grosser Sodaüberschuss wieder etwas des Metalles in Lösung bringt. Aus den Tabellen a) bis e) wird nun hervorgehen, dass in Gegenwart von Invertzucker die Ausfällung eine unvollständigere ist, und zwar eine um so weniger vollständige, je mehr Zucker und überschüssige Soda zugegen sind. Ein längeres Stehenlassen beförderte namhaft die Fällung, ohne sie aber zu Ende zu führen. Bei den einschlägigen Versuchen versetzte ich 5 cc Bleiessig mit 50 cc Wasser bez. mit je 50 cc von Zuckerlösungen, welche 10, 5, 2,5 und 1,25 g Invertzucker in 100 cc enthielten, fügte verschiedene Volumina der obigen Sodalösung hinzu, filtrirte nach 1 und 24 Stunden und prüfte die Filtrate auf Blei. Unter Anwendung von 2 bez. 2,5 cc Sodalösung hatten die nach einer Stunde mit der zuckerfreien Flüssigkeit erhaltenen Filtrate mit Soda bez. Bleiessig Trübungen gegeben.

a) Versuche ohne Zucker.

cc Sodalösung zugesetzt	Schwefelammonium	
	1 Stunde	24 Stunden
2,5	Keine Reaction	
4	Ebense	
6	Ebense	
8	Keine Reaction	
10	Kaum Spur Bräunung	Kaum Spur Bräunung
20	Bräunliche Färbung	Spur Bräunung

b) Versuche mit 10 proc. Invertzuckerlösung.

cc Soda- lösung zugesetzt	Schwefelammonium		Essigsäure und Ferrocyankalium	
	1 Stunde	24 Stunden	1 Stunde	24 Stunden
2,5	Sehr geringe Fällung	Spur Niederschlag	Sehr langsam	Spur Trübung
4	Geringe Fällung		Sehr rasch	Trübung
6	Massige Fällung		Fast sofort	Trübung
8	Stärkere Fällung		Sofort	Trübung
10	Starke Fällung		Ebenso	
20	Sehr starke Fällung		Ebenso	

c) Versuche mit 5 proc. Invertzuckerlösung.

cc Soda- lösung zugesetzt	Schwefelammonium		Essigsäure und Ferrocyankalium	
	1 Stunde	24 Stunden	1 Stunde	24 Stunden
2,5	Spur braunliche Färbung	Keine Reaction	Keine Reaction	
4	Geringer Niederschlag	Braunliche Färbung	Bald Trübung	Keine Reaction
6	Massiger Niederschlag	Spur Niederschlag	Fast sofort Trübung	In 10 Minuten kaum Spur Trübung
8	Starker Niederschlag	Spur Niederschlag	Ebenso	In 5 Min. Spur Trübung
10	Ebenso	Geringer Niederschlag	—	—
20	Ebenso	Massiger Niederschlag	—	—

d) Versuche mit 2,5 proc. Invertzuckerlösung.

cc Soda- lösung zugesetzt	Schwefelammonium		Essigsäure und Ferrocyankalium	
	1 Stunde	24 Stunden	1 Stunde	24 Stunden
2,5	Keine Reaction		Keine Reaction	
4	Spur Braunung	Keine Reaction	Ebenso	
7	Spur Niederschlag	Braunliche Färbung	Ebenso	
10	Spur Niederschlag		In 3 Minuten Trübung	In 7 Min. Spur Trübung
20	Geringe Fällung	Spur Niederschlag	- 10 - -	- 10 - -

e) Versuche mit 1,25 proc. Invertzuckerlösung.

cc Soda- lösung zugesetzt	Schwefelammonium		Essigsäure und Ferrocyankalium	
	1 Stunde	24 Stunden	1 Stunde	24 Stunden
2,5	Keine Reaction		Keine Reaction	
4	Spur Braunung		Ebenso	
7	Braunliche Färbung		Ebenso	
10	Hellbraune Färbung		Ebenso	
20	Spur Niederschlag		In 15 Minuten Spur Trübung	

Ich gehe nicht auf die Frage ein, ob in Folge des dargelegten Verhaltens der Soda gegen Bleiessig in Gegenwart von Invertzucker sich bei der Erkennung des Endpunktes der Fehling-Soxhlet'schen Titirungen in Süssweinen Schwierigkeiten darbieten können, da ich ja (S. 236 d. Z.) gezeigt habe, dass bei der Analyse von Weinen mit mehr als 1 Proc. Zucker die Beseitigung des Bleis unnöthig ist, wenn man diese Flüssigkeiten nach meiner Methode vorbereitet.

b) Verhalten von Bleiessig gegen neutrales schwefelsaures Natrium in Gegenwart von Invertzucker. In der vorigen Abhandlung (S. 454) hatte ich gezeigt, wie beim Versetzen von Bleiessig mit Natriumsulfat nach einer Stunde selbst dann noch ziemlich viel Blei gelöst bleibt, wenn man einen sehr beträchtlichen Überschuss des schwefelsauren Salzes anwendet. Bei

6stündiger und noch mehr bei 24stündiger Einwirkung resultirten dagegen schon unter Anwendung geringer Überschüsse an Natriumsulfat Flüssigkeiten, welche nur sehr wenig Blei mehr erhielten. Diese Verhältnisse ändern sich bei Gegenwart von Invertzucker, indem alsdann stets erhebliche Mengen Blei in Lösung bleiben, sei es, dass man einen geringen oder grossen Überschuss an schwefelsaurem Natrium zusetzt, nach einer, 6 oder selbst 24 Stunden filtrirt. Bei den einschlägigen Versuchen versetzte ich je 5 cc Bleiessig mit 50 cc Wasser bez. mit 50 cc von 17,5, 10, 5, 2,5 und 1,25 proc. Invertzuckerlösungen, fügte verschiedene Volumina einer kaltgesättigten Auflösung von Natriumsulfat hinzu und filtrirte nach einer, 6 und 24 Stunden, um nunmehr einerseits Schwefelammonium, andererseits Essigsäure hinzuzufügen. Die Resultate sind in den Tabellen f) bis l) wiedergegeben.

Ich erwähne noch, dass bei Anwendung von 3,5 bez. 4 cc der Sulfatlösung die nach 24 Stunden filtrirten Flüssigkeiten mit schwefelsaurem Natrium bez. mit Bleiessig schwache Abscheidungen gegeben hatten. Je mehr Sulfat zur Anwendung gelangte und je weniger Zucker zugegen war, um so weniger Blei ist in Lösung verblieben.

c) Verhalten von Bleiessig gegen Dinatriumphosphat in Gegenwart von Invertzucker. Nach der vorigen Abhandlung (S. 454) genügt, bei selbst nur einstündigem Stehenlassen, schon ein ganz geringer Überschuss an phosphorsaurem Natrium, um aus Bleiessig das Blei so vollständig abzuscheiden, dass das Filtrat mit Schwefelammonium keine

f) Versuche ohne Zucker.

cc Sulfatlösung zugesezt	Schwefelammonium			Essigsäure		
	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
4	Starke Fällung	Schwache Fällung	Spur Fällung	Bald Trübung	Keine Reaction	
5	Schwächere Fällung	Braune Färbung	Hellbraune Färbung	Ebenso	Ebenso	
6	Ebenso	Hellbraune Färbung	Bräunliche Färbung	Ebenso	Ebenso	
12	Schwache Fällung	Bräunliche Färbung	Spur bräunliche Färbung	Ebenso	Ebenso	
25	Ebenso	Ebenso	Kaum Spur bräunliche Färbung	Sehr rasch Trübung	Ebenso	

g) Versuche mit 17,5 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sulfatlösung zugesezt	Schwefelammonium			Essigsäure		
	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
5	Sehr starke Fällung			Fast sofort Trübung	—	Sehr rasch Trübung
6	Ebenso			Ebenso	—	Ebenso
12	Starke Fällung			Ebenso	—	Ebenso
25	Mässige Fällung			Ebenso	—	Ebenso

h) Versuche mit 10 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sulfatlösung zugesezt	Schwefelammonium			Essigsäure		
	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
5	Sehr starke Fällung			Sehr rasch Trübung		
6	Ebenso			Ebenso		
12	Starke Fällung			Ebenso		
25	Mässige Fällung			Ebenso		

i) Versuche mit 5 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sulfatlösung zugesezt	Schwefelammonium			Essigsäure		
	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
5	Starke Fällung			Sehr rasch Trübung		
6	Ebenso			Ebenso		
12	Ebenso			Ebenso		
25	Mässige Fällung			Ebenso		

k) Versuche mit 2,5 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sulfatlösung zugesezt	Schwefelammonium			Essigsäure		
	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
5	Starke Fällung			Rasch Trübung		
6	Ebenso			Ebenso		
12	Ebenso			Ebenso		
25	Mässige Fällung			Ebenso		

l) Versuche mit 1,25 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sulfatlösung zugesezt	Schwefelammonium			Essigsäure		
	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
5	Starke Fällung			Rasch Trübung		
6	Ebenso			Ebenso		
12	Ebenso			Ebenso		
25	Mässige Fällung			Ebenso		

Reaction mehr gibt. Selbst ein starker Überschuss an Natriumphosphat bringt kein Blei wieder in Lösung. Die Gegenwart von Invertzucker ändert diese Verhältnisse nicht, denn durch Versetzen von je 5 cc Bleiessig mit 50 cc Wasser oder auch mit 50 cc einer 20proc. Invertzuckerlösung, sowie mit 13, 25 bez. 50 cc der obigen Lösung von Natriumphosphat resultirten nach 1- und 24stündigem Stehen Filtrate, welche mit Schwefelammonium nicht reagirten. In Abwesenheit von Zucker hatten unter Anwendung von 12,6 cc der Phosphatlösung die Filtrate weder mit phosphorsaurem Natrium noch auch mit Bleiessig Trübungen gegeben.

Aus der Gesamtheit des in dieser Abhandlung Mitgetheilten geht hervor, dass man aus Lävulose oder Invertzucker enthaltenden Flüssigkeiten nach der Behandlung mit Bleiessig nur dann stets sicher und leicht alles Blei entfernen kann, wenn phosphorsaures Natrium zur Anwendung gelangt. Mit Soda gelingt dies noch weniger als mit schwefelsaurem Natrium. Benutzt man Bleizucker zur Entfärbung, so wird auch mit Natriumsulfat der Zweck leicht nahezu vollständig erreicht, nicht aber mit dem Carbonate. Nur Dextrose enthaltende Flüssigkeiten verhalten sich bei der Abscheidung des Bleis durch Soda ebenso wie reines Wasser, indem aus ihnen in Form von Bleizucker oder Bleiessig gegenwärtiges Blei mit derselben Leichtigkeit entfernt werden kann wie aus dextrosefreien Flüssigkeiten. Nach dem Gesagten wäre eine etwa angestrebte wirklich vollständige Entfernung des Bleis bei der Analyse von Süssweinen mit phosphorsaurem Natrium vorzunehmen, sofern man für diese Flüssigkeiten überhaupt die Beseitigung des Bleis noch beibehalten will, was ja nach mir (S. 236 d. Z.) nicht nöthig ist. Die saure Reaction, welche nach der vorigen Abhandlung bei der Umsetzung von neutralem und basisch essigsaurem Blei mit phosphorsaurem Natrium auftritt, könnte nur bei Gegenwart von wenig Zucker, wegen des alsdann anzuwendenden relativ grossen Volums der sauren zuckerhaltigen Flüssigkeit, eine namhafte Verminderung der Alkalinität der Fehling'schen Lösung bei der Titrirung verursachen. Eine vor dem Titriren erforderlichen Falles vorgenommene Abstumpfung der Flüssigkeit würde jede aus dieser Abnahme der Alkalinität etwa erwachsende Beeinflussung der Titrirungen aufheben.

Ich empfehle nicht ausdrücklich die Ausfällung des Bleis bei der Weinanalyse mit phosphorsaurem Natrium, weil man bei Anwendung des letzteren im Überschusse, eben so wie beim Gebrauche überschüssiger Soda,

namentlich im Falle der Rothweine, zuvor den durch Bleiessig gefällten Farblack abfiltriren müsste. Das phosphorsaure Natrium entzieht nämlich dem letzteren, ebenso wie dies Soda thut, gefärbte Stoffe. Wenigstens gilt dies für meine Vorbereitungsmethode unter Neutralisiren der Weine, Eindampfen u. s. w. Das Gesagte geht u. a. aus folgenden Versuchen hervor. Ich neutralisirte einen mässig stark gefärbten Rothwein mit kohlenstofffreier Alkalilauge, verjagte den Alkohol, verdünnte wieder zum ursprünglichen Volum und versetzte zwölfmal je 50 cc der vor dem Abmessen jedesmal gut durchgeschüttelten, schmutzig violettlichbraunen Flüssigkeit mit 5 cc Bleiessig. Als nach 5 Minuten eines der Gemische ohne Weiteres filtrirt wurde, ergab sich eine farblose Flüssigkeit. Zwei weitere, ebenso beschaffene Gemische lieferten nach Zusatz von 5 bez. 10 cc einer kaltgesättigten Lösung von schwefelsaurem Natrium und 15 Minuten währendem Stehenlassen ebenfalls farblose Filtrate. Andere waren dagegen die bei Anwendung von Dinatriumphosphat in kaltgesättigter Lösung und Filtriren nach $\frac{1}{4}$ Stunde erhaltenen Resultate⁴⁾, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Ich bemerke, dass 5 cc der Phosphatlösung (spec. Gew. 1,0875) nach Zusatz von 50 cc Wasser mit 5 cc Bleiessig bei einstündigem Stehen ein Filtrat geliefert hatten, welches weder durch phosphorsaures Natrium noch durch Bleiessig gefällt wurde.

cc Phosphat- lösung angewandt	Farbe der Filtrate
2,5	farblos
5	Spur gelblich
6	ziemlich schwach röthlichgelb
7	ziemlich stark braunroth
8	stärker braunroth
9	stark braunroth
10	noch stärker braunroth
20	intensiv grünlichbraun
50	intensiv grünbraun

Demnach könnte das phosphorsaure Natrium, ebenso wie das kohlen saure Salz, in der Analyse von Rothweinen bei meiner Vorbereitungsmethode zur Ausfällung des Bleis praktischer Weise nur dann Anwendung finden, wenn zuvor der Farblack entfernt worden wäre. Hiernach würde der Gebrauch des Natriumphosphats umständlicher sein als derjenige des Sulfates. Auch

⁴⁾ Als ich je 50 cc desselben Rothweines genau neutralisirte und nun direct oder nach dem Verjagen des Alkohols, ohne Bleiessig zugesetzt zu haben, mit je 5 cc der Phosphatlösung versetzte, resultirten Flüssigkeiten von schmutzig braungrüner Farbe, welche ebenso gefärbte Filtrate gaben.

bei der Analyse von Weissweinen kann die Anwendung von überschüssigem phosphorsaurem Natrium zu Missständen führen, wenn nicht zuvor der Bleiessigniederschlag abfiltrirt wird. Als nämlich je 50 cc eines kräftig gefärbten Weissweines, nach dem Neutralisiren und dem Verjagen des Alkohols, mit 5 cc Bleiessig versetzt und nun entweder direct oder nach Zusatz von 5 bez. 10 cc der Phosphatlösung und $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen filtrirt wurden, ergab sich bez. ein farbloses, Spur gelbliches und kräftig gelbes Filtrat. Im letzteren Falle kam die Farbe nahezu derjenigen des ursprünglichen Weines gleich.

Während schwefelsaures Natrium (vgl. d. Z. 1892, 333) die Fehling-Soxhlet'schen Titirungen in keiner Weise beeinflusst, ist das Gegentheil nicht nur für Soda, sondern auch bei dem Phosphate der Fall, indem in Anwesenheit der beiden letzteren Salze das Reductionsvermögen des Invertzuckers etwas zunimmt. Bei den diesbezüglichen Versuchen mit phosphorsaurem Natrium kochte ich 2 Minuten hindurch 10 cc Fehling'scher Lösung mit 40 cc Wasser bez. mit 40 cc von Gemischen aus Wasser und wechselnden Voluminibus jener kaltgesättigten Phosphatlösung⁵⁾, sowie mit einer 0,5 proc. neutralen Invertzuckerlösung. In Gegenwart verschiedener Volumina der Phosphatlösung bei jeder einzelnen Titirung erwiesen sich zur genauen Reduction, d. i. bis die mit Essigsäure angesäuerten Filtrate mit Ferrocyankalium eben keine bräunliche Färbung mehr gaben, die in folgender Tabelle aufgeführten Volumina der Zuckerlösung als erforderlich.

cc Phosphatlösung zugesetzt	cc Zuckerlösung ver- braucht	Proc. Invertzucker ge- funden ⁶⁾
ohne Zusatz	10,30	0,5000
0,5	10,26	0,5019
1	10,20	0,5049
2	10,10	0,5099
5	9,80	0,5255

Diese Resultate zeigen, wie selbst grössere Mengen von Dinatriumphosphat einen verhältnissmässig nur geringen Einfluss auf die Ergebnisse der Titirung des Invertzuckers ausüben. Für die Bestimmung des reducirenden Zuckers in süssen und nicht süssen Weinen könnte jener Einfluss natürlicher Weise völlig vernachlässigt werden. Andererseits ist das phosphorsaure Natrium das einzig geeignete unter den drei hier be-

trachteten Salzen, um aus süssen Weinen das überschüssig zugesetzte Blei vollständig abzuschneiden. Vor seinem event. Gebrauche müsste, ebenso wie dies vor demjenigen der Soda geschieht, der durch Bleiessig erzeugte Niederschlag abfiltrirt werden. Ich wiederhole indessen nochmals, dass die Entfernung des Bleis bei der Analyse von Weinen mit mehr als 1 Proc. Zucker überflüssig ist. Bei der Untersuchung nicht süsser Weine würde das phosphorsaure Natrium gegenüber dem kohlen-sauren Salze keinen Vorzug verdienen. Und dasselbe gilt in noch höherem Maasse gegenüber dem Sulfate, da bei Gebrauch des letzteren das vorherige Abfiltriren des durch Bleiessig erzeugten Niederschlages unterbleiben kann. Ausserdem geht ja nach Anwendung des schwefelsauren Salzes die Titirung ebenfalls glatt von statten, wie ich in der vorigen Arbeit erwähnt habe, sofern man die Weine, nach dem Neutralisiren und Entgeisten, mit $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig ausfällt und später $\frac{1}{10}$ Vol. kaltgesättigter Natriumsulfatlösung hinzufügt, um nach etwa einer Stunde zu filtriren und titiren.

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

Elektrochemie.

Über Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien von Claude Vautin (J. Chem. Ind. 1894, S. 448). Die ersten Versuche, die Chloralkalien zu elektrolysiren, wurden in wässriger Lösung vorgenommen. Hierbei wurde Quecksilber in eigenartiger Anordnung benutzt. In Folge der Oberflächenspannung des Quecksilbers ist es möglich, es in einer Höhe bis zu 10 bis 12 mm auf ein feinmaschiges Netz auszubreiten, ohne dass es durchfällt. Wurde nun eine Kochsalzlösung unter Benutzung eines solchen mit Quecksilber belegten Siebbodens aus nichtleitendem Material als Kathode und Kohle als Anode der Elektrolyse unterworfen, so schied sich Natrium auf die untere Fläche des Quecksilbers aus. Das leichte Amalgam stieg dann sofort zur Oberfläche, um dort Natronhydrat zu liefern. Trotzdem dieses Verfahren ziemlich gute Ergebnisse lieferte, erschien es kaum praktisch verwerthbar, weil es eine zu grosse Anlage erfordert, weil die Kochsalzlösung eine zu geringe Leitungsfähigkeit besitzt und die Kohlenanoden zu schnell zerfallen. Es wurde deshalb zu Versuchen mit geschmolzenem Chlornatrium übergegangen. Bei in dieser Richtung angestellten Versuchen

⁵⁾ Dinatriumphosphat von Trommsdorff war dreimal umkrystallisirt worden.

⁶⁾ Angenommen, dass 10 cc Fehling'scher Lösung bei Abwesenheit von phosphors. Natrium 0,0515 g Invertzucker entsprechen.