

neten den Alkaliverbrauch. Unterschiede von 0,03 cc in den Ablesungen bewirken bei einem Säureverbrauch von 50 cc Abweichungen von 0,0006 in der Berichtigungszahl. Für genaue Arbeiten darf die Temperatur der Messflüssigkeiten nicht ausser Acht bleiben. 50 cc von 17° dehnen sich bei der Erwärmung auf 22° auf 50,05 cc aus und dies bedingt einen Fehler der Berichtigungszahl um 0,0010 oder anders ausgedrückt: Eine Soda, die bei 17° titriert 100 Proc. zeigt, wird mit derselben Säure bei 22° gemessen scheinbar 100,10 Proc. haben. Da in den Fabrikträumen die Temperaturen im Sommer und Winter ganz wohl um 10° auseinanderliegen können, so wird eine im Sommer eingestellte Säure den Gehalt der Soda im Winter um 0,2 Proc. zu niedrig finden lassen.

[Schluss folgt.]

Würde sich mehr das kohlensaure oder das schwefelsaure Natrium empfehlen, wenn man nach der Ausfällung von Mosten und Weinen mit Bleiessig das Blei vor den Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen beseitigen will?

Von

Arthur Borntraeger.

Aus einer S. 236 d. Z. von mir veröffentlichten Arbeit war abzuleiten, dass bei der Vorbereitung von Mosten, süßen und nicht süßen Weinen nach meiner Methode¹⁾ der zugesetzte Bleiessig²⁾ (höchstens $\frac{1}{10}$ Vol.) ohne nennenswerthen Einfluss auf die Resultate der Fehling - Soxhlet'schen Zuckertitrirungen bleiben würde. Ich schlug aber aus anderen Gründen vor (S. 236 u. 454 d. Z.), im Falle der Weine mit weniger als 1 Proc. Zucker die Beseitigung des Bleis auszuführen und zwar mit einer kaltgesättigten Auflösung ($\frac{1}{10}$ Vol.) von neutralem Natriumsulfat. Für die Analyse von Mosten und Süßweinen erklärte ich die Entfernung des Bleis als unnötig. Diese Behauptung halte ich auch jetzt aufrecht. Da nun aber vielfach und auch erst kürzlich³⁾ wieder angerathen worden ist, allgemein das Blei vor den Titrirungen auszufällen, wozu die Meisten Soda,

Andere neutrales schwefelsaures Natrium empfohlen haben, so will ich hier die Frage näher behandeln, welches der beiden Salze sich zu diesem Zwecke am besten eignen würde.

Zunächst sei daran erinnert, wie ich gezeigt habe, dass eine wirklich vollständige Entfernung des Bleis bei Gegenwart von Invertzucker oder Lävulose, also im Falle der Moste und echten Süßweine, überhaupt nicht mit Hülfe von Soda oder Sulfat, dagegen leicht mit Dinatriumphosphat zu erreichen sein würde. Über die Frage der Zweckmässigkeit sowie über die Art und Weise der Anwendung des phosphorsauren Natriums habe ich an genannter Stelle bereits das Nöthige gesagt.

Es hatte sich bereits (S. 526) ergeben, dass in Gegenwart jener Zuckerarten (Moste und Süßweine) schwefelsaures Natrium den Zweck besser einigermaassen erreichen lässt als das Carbonat. Hier erörtere ich nur die Frage, welches der beiden Salze sich aus anderweitigen Gründen am meisten eigne, sei es im Falle der Moste und Süßweine oder in demjenigen der nicht süßen Weine. Ich wiederhole, dass auch bei Anwendung des Sulfates die Titrirungen mit selbst sehr zuckerarmen Weinen glatt verlaufen. (S. 454 d. Z.)

Zunächst wäre das schwefelsaure Natrium, dessen Anwendung neuerdings wieder auch in Deutschland in Vorschlag gebracht worden ist⁴⁾, schon deswegen vorzuziehen, weil man, sofern die Ausfällung des Bleis durch Soda geschehen sollte, zuvor den durch Bleiessig hervorgerufenen Niederschlag abfiltriren und nun erst das Filtrat mit dem Carbonate versetzen müsste, um darauf abermals zu filtriren. Letzteres geht u. a. auch aus dem über die Polarisation von Weinen handelnden Theile der deutschen (1884) und ferner aus der italienischen Verordnung⁵⁾ hervor. Barth⁶⁾ fügte zur erstenen Verordnung hinzu, dass die zweimalige Filtration deswegen durchaus nothwendig sei, weil sonst bei Beührung des Bleiessigniederschlages mit dem kohlensauren Natrium die Flüssigkeit eine braungelbe oder grüne Färbung annehmen würde. Die Richtigkeit dieser Angabe kann ich bestätigen. Fällt man dagegen das Blei durch schwefelsaures Natrium, so ist es nicht erforderlich, zuvor den Bleiessigniederschlag zu beseitigen, da das Sulfat demselben keine Farbstoffe entzieht. In dieser letzteren Weise verfahren Viard⁷⁾, sowie Portes und Ruys-

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

²⁾ Unter Bleiessig versteh' ich auch in dieser Abhandlung die Präparate Ph. G. II und III von Trommsdorff und Merck; vgl. S. 454 d. Z.

³⁾ Vgl. u. a. Z. anal. 1893, 650, 653; Le Stazioni Sperim. 25 (1893), 238.

⁴⁾ Z. anal. 1893, 650, 653.

⁵⁾ Le Stazioni Sperim. 16 (1889), 649.

⁶⁾ Weinanalyse (1884).

⁷⁾ Traité général des Vins S. 126, 134, 489.

sen⁸⁾). Auch ich gehe so vor, wenn ich überhaupt das Blei abscheide, nämlich bei der Analyse von Weinen mit weniger als 1 Proc. reducirendem Zucker (S. 236 d. Z.).

Die durch Anwendung von schwefelsaurem statt des kohlensauren Natriums ermöglichte Ersparung der einen Filtration wird namentlich dann als sehr angenehm betrachtet werden, wenn man bedenkt, dass auch vorgeschrieben worden ist⁹⁾), sowohl den durch Bleiessig als den später durch Soda hervorgerufenen Niederschlag vollständig auszuwaschen (was aber nach meinen in einer späteren Abhandlung mitzutheilenden Versuchen selbst bei stark süßen Weinen nicht nötig ist), um so den Einfluss der Volumverminderung der Flüssigkeiten durch jene Fällungen auszuschliessen. Da man nun bei Anwendung von schwefelsaurem Natrium statt der Soda mit einer nur einmaligen Filtration auskommt, so würde selbstredend auch nur ein einziger Niederschlag auszuwaschen sein.

Weiter ist das schwefelsaure Natrium zum genannten Zwecke auch deshalb geeigneter, weil seine Gegenwart die Resultate der Fehling-Sohxlet'schen Zuckertitirirungen in keiner Weise beeinflusst (vgl. d. Z. 1892, 333). Ausserdem büssen Invertzuckerlösungen, welchen Natriumsulfat zugesetzt wurde, beim Stehenlassen nichts von ihrem Reductionsvermögen ein, und ebensowenig beim Eindampfen. In der That fand ich nach Versetzen einer neutralen 40,08 proc. Invertzuckerlösung¹⁰⁾ mit $\frac{1}{10}$ Vol. einer kaltgesättigten Auflösung von Natriumsulfat, 2tägigem Stehenlassen und Verdünnung der Flüssigkeit auf etwa 0,5 Proc. Zucker einen Gehalt von 40,06 Proc. für die ursprüngliche Lösung. Ferner ergab dieselbe Inverzuckerlösung nach dem Verdampfen von 100 cc derselben mit 10 cc der Natriumsulfatlösung

⁸⁾ *Traité de la Vigne, T. 2ème Onologie* (1888) S. 549.

⁹⁾ *Le Stazioni Sperim.* 16 (1889) 649.

¹⁰⁾ Die in dieser Arbeit gebrauchten neutralen Invertzuckerlösungen sind nach den zweiten der früher (d. Z. 1889, 477) von mir beschriebenen Methoden hergestellt worden. Bei den Titirirungen nach der Fehling-Sohxlet'schen Methode wendete ich je 10 cc der alkalischen Kupferlösung an, verdünnte die Zuckerlösungen auf etwa 0,5 Proc. und hielt das Totalvolum der 2 Minuten zu kochenden Flüssigkeit auf etwa 55 bis 60 cc, wie ich übrigens stets zu thun pflege (L'Orosi 1888, 325; d. Z. 1889, 477; 1892, 333, 358; 1893, 600; 1894, 236). Ich bemerkte noch, dass bei allen früher und jetzt von mir mitgetheilten wissenschaftlichen Untersuchungen das Mittel von 2 Versuchen genommen worden ist, deren Resultate nur um 0,05 cc von einander abwichen, und bei welchen in einem Falle das Filtrat mit Essigsäure und Ferrocyanikalium keine und im zweiten nur eine äusserst schwache Kupferreaktion gegeben hatte.

und 500 cc Wasser auf dem Wasserbade zum Syrup und dem Wiederauffüllen 40,04 Proc. Invertzucker. Als andere 100 cc der Zuckerlösung mit 500 cc Wasser ohne Zusatz von Sulfat zum dicken Syrup verdampft wurden, fand ich in der wiederherstellten Lösung gleichfalls 40,04 Proc. Invertzucker, also ebenfalls keine Abnahme des Reductionsvermögens, wie übrigens nach meinen früheren (d. Z. 1889, 538) Versuchen über das Verhalten von Invertzuckerlösungen beim Verdampfen zu erwarten gewesen war.

Wenn nun aus den vorstehenden Angaben die Zweckmässigkeit und die unbedingte Unschädlichkeit der Anwendung des schwefelsauren Natriums zur Ausfällung des Bleis vor den Titirirungen hervorgeht, so wird sich in der Folge ergeben, dass die Benutzung der Soda zu gleichem Zwecke unter Umständen zu fehlerhaften Resultaten führen kann. Nach Viard (a. a. O. 125) soll Soda die Reduction verzögern. Ich selbst habe (d. Z. 1892, 333) gefunden, dass in Anwesenheit von viel Soda bei der Titirirung etwas zu viel Invertzucker sich ergibt. Aus den damals mitgetheilten Versuchen geht aber ferner hervor, dass bei Gegenwart von selbst 10 cc einer bei 15° gesättigten Sodalösung in 100 cc Invertzuckerlösung nur dann deutlich zu viel Zucker gefunden werden würde, wenn die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthalten sollte. In Lösungen mit 1 Proc. Zucker würde man dann 1,0049 Proc. finden, also einen völlig zu vernachlässigenden Fehler begehen. Ebenso würden sich statt 0,50, 0,25 und 0,1 bez. 0,5049, 0,2537 und 0,1020 Proc. Invertzucker ergeben. Hiernach würden selbst die Maximalmengen von überschüssiger Soda, welche bei Weinanalysen in Betracht kommen könnten, kaum an sich das Ergebniss der Zuckertitirirungen beeinflussen.

Diese Angabe würde aber nur dann gelten, wenn man die Flüssigkeiten bald titrirte, da schon beim Stehenlassen in der Kälte durch die Soda das Reductionsvermögen concentrirter Invertzuckerlösungen verringert werden kann. Die Richtigkeit der letzteren Aussage geht aus folgenden Versuchen hervor.

Versuche über den Einfluss des Stehenlassens mit Soda auf die Resultate der Titirirung von Invertzuckerlösungen. Zu diesen Versuchen dienten Flüssigkeiten, welche durch Vermischen von je 100 cc Zuckerlösung mit 40, 20, 10 und 5 g Invertzucker in 100 cc mit 10, 5, 2,5, 1 und 0,5 cc einer bei 15° gesättigten Sodalösung und einen event. erforderlichen Zusatz von Wasser bis zum Volum von 110 cc be-

reitet worden waren. Sowohl die reinen Zuckerlösungen wurden titriert, als auch die Soda enthaltenden Flüssigkeiten, letztere sofort nach ihrer Herstellung und später, und zwar am folgenden Tage und meistens auch noch am nächstfolgenden, wofür man sie sowohl im unverdünnten Zustande, als nach der Verdünnung auf einen Gehalt von etwa 0,5 Proc. Zucker bei Seite gestellt hatte. Die Titrirung zu den angegebenen verschiedenen Zeiten geschah, um den Fall zu berücksichtigen, dass die Fortsetzung einer Analyse von einem zum anderen Tage oder bis zum nächstfolgenden (etwa vom Sonnabend zum Montag) verschoben werden müsste, nachdem bereits die Fällung mit Soda vorgenommen sein sollte. Für die Titrirungen wurden die Flüssigkeiten stets auf einen Gehalt von etwa 0,5 Proc. Invertzucker verdünnt. Die Zuckergehalte der Lösungen wurden aus den Resultaten der Titrirungen berechnet, indem man der etwa stattgehabten Verdünnung von 100 auf 110 cc Rechnung trug, nämlich die direct gefundnen Prozentgehalte mit 1,1 multiplicirte.

Versuche mit einer 40 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sodalösung zugesetzt	10	5	2,5	1	0,5
Sofort verdünnt und titriert	40,00	39,98	40,00	40,08	40,08
Sofort verdünnt und morgen titriert	39,00	39,48	39,82	39,93	40,00
Morgen verdünnt und titriert	36,55	36,82	37,15	37,77	38,15

Bei den Versuchen hat sich nach Zusatz von 5 cc der Sodalösung noch eine deutliche Verringerung (um 0,5 Proc.) des Reductionsvermögens ergeben, als man die bereits verdünnte Flüssigkeit erst am folgenden Tage titrierte, sowie ferner eine starke Verminde rung nach Zusatz von selbst nur 0,5 cc Sodalösung, als die Flüssigkeit erst am folgenden Tage verdünnt und titriert wurde.

Versuche mit einer 20 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sodalösung zugesetzt	10	5	2,5	1	0,5
Sofort verdünnt und titriert	20,02	19,98	19,96	19,97	20,00
Sofort verdünnt und morgen titriert	19,79	19,84	19,88	19,97	19,97
Morgen verdünnt und titriert	19,20	19,50	19,88	19,91	19,95
Übernorgen verdünnt und titriert	19,12	19,43	19,88	19,90	—

In den Versuchen hat sich, selbst bei Zusatz von 10 cc der Sodalösung, nur mehr eine schwache Wirkung der letzteren beim Stehenlassen der bereits verdünnten Flüssig-

keiten über Nacht erwiesen, dagegen nach Zusatz von nur 5 cc Sodalösung noch ein deutlicher Einfluss des Stehenlassens der unverdünnten Flüssigkeit.

Versuche mit einer 10 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sodalösung zugesetzt	10	5	2,5	1	0,5
Sofort verdünnt und titriert	10,03	10,00	9,98	9,96	9,97
Sofort verdünnt und morgen titriert	9,96	9,94	9,95	9,94	9,97
Morgen verdünnt und titriert	9,94	9,96	9,90	9,94	10,00
Übernorgen verdünnt und titriert	9,88	9,90	9,90	9,92	9,97

Daraus ergibt sich kein deutlicher Einfluss der Soda mehr beim Stehenlassen der verdünnten oder unverdünnten Flüssigkeiten. Und das Gleiche gilt natürlich von der folgenden Versuchsreihe.

Versuche mit einer 5 proc. Invertzuckerlösung.

cc Sodalösung zugesetzt	10	5	2,5	1	0,5
Sofort verdünnt und titriert	4,99	4,98	4,96	4,98	4,96
Sofort verdünnt und morgen titriert	4,98	4,97	4,95	4,97	4,98
Morgen verdünnt und titriert	4,98	4,98	4,96	4,97	4,93
Übernorgen verdünnt und titriert	4,98	4,98	4,96	4,95	4,93

Ich bemerke noch zu den Tabellen, dass die 20 proc. Zuckerlösung beim Stehenlassen von 100 cc derselben mit 10, 5, 2,5 und 1 cc der Sodalösung sich bald bez. gelb, hellgelb, eine Spur gelb und nicht färbte, im letzteren Falle auch nicht über Nacht. Die 10 proc. Zuckerlösung färbte sich beim Stehen mit 10 bez. 5 cc Sodalösung über Nacht eine Spur gelb bez. nicht. Die 5 proc. änderte selbst nach Zusatz von 10 cc der Sodalösung ihre Farbe über Nacht nicht. Bei allen Versuchen hatte die blosse Gegenwart der Soda keinen Einfluss auf die Titrirungen ausüben können, da selbst bei den Versuchen mit der 5 prozentigen Zuckerlösung und 10 cc Sodalösung bei der Titrirung von 10 cc Fehling'scher Lösung mit der auf einen Gehalt von 0,5 Proc. Zucker verdünnten Flüssigkeit nur etwa 0,1 cc Sodalösung zugegen gewesen war. (Vgl. d. Z. 1892, 333.)

Aus den Versuchen in jenen Tabellen wäre abzuleiten, dass bei der Analyse Invertzucker enthaltender Moste oder Weine, nach dem Ausfällen des Bleis aus den neutralisierten und entgeisteten Flüssigkeiten durch Soda, selbst unter Anwendung eines Überschusses

von 5 cc einer kaltgesättigten Lösung der letzteren auf 100 cc Most oder Wein ein längeres Stehenlassen der wieder auf das ursprünglich abgemessene Volum gebrachten Flüssigkeiten nur dann praktisch die Bestimmung des reducirenden Zuckers beeinträchtigen könnte, wenn die unverdünnt aufbewahrten Lösungen aus mehr als 10 Proc. Zucker enthaltenden Flüssigkeiten gewonnen worden sein sollten. Beim Aufbewahren der bereits auf einen Gehalt von etwa 0,5 Proc. Zucker verdünnten Lösungen würden selbst Moste oder Weine mit 20 Proc. Invertzucker nach Anwendung jener Soda menge noch brauchbare Zahlen liefern. Diese Verhältnisse würden sich natürlich bei Vermehrung oder Verminderung des Sodaüberschusses mehr zu Ungunsten bez. zu Gunsten der Anwendung der letzteren umgestalten. Der Einfluss der Soda beim Stehenlassen der Flüssigkeiten würde ein sehr geringer, unter Umständen sogar ein verschwindend kleiner werden, wenn man bei der Analyse von Mosten und stark süßen Weinen das Blei mit Vorsicht ausfällt, nämlich ohne viel mehr als die genau nothwendige Menge Soda zuzusetzen. Dies Verfahren würde aber umständlicher sein als der Gebrauch eines ein für alle Male festgestellten Volums der Sodalösung nach stattgehabtem Zusatz eines constanten Volums von Bleiessig.

Bei der Analyse von Süßweinen mit beträchtlichen Überschüssen an Lävulose, welche letztere meines Wissens¹¹⁾ gegen Alkalien nicht so empfindlich ist wie die Dextrose, würde sich natürlich beim Stehenlassen der Flüssigkeiten jener Einfluss der Soda auf das Reductionsvermögen des Zuckers relativ weniger deutlich erkennen lassen als bei Invertzucker enthaltenden Flüssigkeiten. Jedenfalls geht aus obigen Versuchen hervor, dass bei der Analyse von Mosten oder stark zuckerhaltigen Weinen, sofern Soda zur Abscheidung des Bleis angewandt würde, unter Umständen schon ein blosses Stehenlassen der Flüssigkeiten zu falschen Resultaten führen könnte. In diesen Ausführungen nahm ich an, dass bei den Analysen weder der durch Bleiessig noch auch der später durch Soda hervorgebrachte Niederschlag ausgewaschen worden wäre, welche Operation eine Verdünnung der Flüssigkeiten mit sich gebracht haben würde.

Versuche über die Abnahme des Reductionsvermögens von Invertzuckerlösungen beim Eindampfen mit Soda. Stärker als beim Stehenlassen in der Kälte ist der Einfluss der Soda selbst-

redend beim Eindampfen von Invertzuckerlösungen mit dem Salze auf dem Wasserbade, da bekanntlich nach dem Erhitzen mit Soda das Reductionsvermögen von Invertzuckerlösungen geringer ist als zuvor, wie neuerdings wieder J. Baumann und P. Otto¹²⁾ hervorgehoben haben. Dies ist für die gegenwärtige Frage von Bedeutung, da Robinet¹³⁾ vorgeschrieben hatte, bei der Analyse von Rothweinen sowohl den durch Bleiacetat als den durch Soda hervorgerufenen Niederschlag auszuwaschen und die Filtrate durch Kochen wieder auf das ursprünglich angewandte Volum (100 cc) des Weines einzuengen. Robinet sprach nicht speciell von Süßweinen, was übrigens auch für die nachstehend zu erwähnende Vorschrift gilt. Ein Verdampfen der Filtrate vom Soda-niederschlage würde auch bei der bereits erwähnten italienischen Methode der Weinanalyse vom Jahre 1889 nach dem Wortlaute der betreffenden Verordnung unvermeidlich sein, zumal bei der Untersuchung süßer Weine. In der That ist dort gesagt, man solle 100 cc Wein neutralisieren, zur Verjagung des Alkohols etwa $\frac{1}{3}$ des Volums fortkönnen, nach dem Erkalten Bleiessig bis zur Entfärbung hinzufügen, filtrieren und waschen, das Filtrat mit einer gesättigten Sodalösung aussäubern, neuerdings filtrieren, waschen und das nunmehrige Filtrat auf 100 cc bringen.

Dass beim Eindampfen der Flüssigkeiten, welche man durch Entfärben von 100 cc Süßwein mit Bleiessig, Filtrieren, Waschen, Aussäubern mit Soda, abermaliges Filtrieren und Waschen erhält, auf dem Wasserbade, um sodann wieder auf 100 cc zu bringen, ein Theil des Zuckers zerstört werden kann, geht u. A. aus folgenden Versuchen hervor.

Zunächst suchte ich darüber zu entscheiden, welche Volume von Flüssigkeit bei der Analyse von Süßweinen nach dem soeben angegebenen Verfahren in der Regel etwa einzudampfen sein würden. Zu diesem Zwecke neutralisierte ich je 100 cc eines leichten, hellrothen, nicht süßen Weines vom Vesuv, versetzte mit 5, 10 und 20 g Invertzucker in Lösung, engte ein, fügte 10 cc Bleiessig hinzu und brachte auf 100 cc. Darauf wurde filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, das gesammte Filtrat mit 10 cc kaltgesättigter Sodalösung versetzt und die jetzt entstandene Fällung ebenfalls mit heissem Wasser gewaschen. Ich wandte

¹²⁾ Correspondenz-Blatt des Vereins akademisch gebildeter Zuckertechniker No. 2 (1891), 19.

¹³⁾ Manuel pratique d'analyse des vins, 4^e édition (1884) S. 103.

¹¹⁾ Vgl. Horsin-Déon, Traité de la Fabrication du Sucre (1882) S. 17.

für die einzelnen Waschungen möglichst wenig Wasser an, liess jedesmal völlig abtropfen und fuhr mit dem Waschen fort, bis die letzten Filtrate mit Fehling'scher Lösung eben durchaus keine Reaction mehr gaben. Es wurde so gefunden, dass bei der Verarbeitung von 100 cc eines 5, 10 und 20 Proc. Zucker enthaltenden Weines bez. etwa 380, 410 und 470 cc Gesammtfiltrat vom Bleiessigniederschlage und bez. etwa 525, 600 und 650 cc Gesammtfiltrat von der Sodafällung resultiren würden. Zum Mindesten hatte bei vorstehenden Versuchen das Gesammtfiltrat vom Sodaniederschlage ein Volum von etwa 500 cc besessen.

Nach diesen Vorversuchen dampfte ich je 100 cc verschieden starker, neutraler Lösungen von Invertzucker nach Zusatz von 400 cc Wasser und ohne oder mit Hinzufügung von 0,1, 0,2, 0,5 und 1 cc jener kaltgesättigten Sodalösung auf dem Wasserbade bis zu etwa 70 cc ein, verdünnte wieder genau auf 100 cc und titrirt nach Fehling-Soxhlet, und zwar nach der Verdünnung bis zu einem Gehalte von etwa 0,5 Proc. Zucker¹⁴⁾. Ich fand die in folgender Tabelle angegebenen Prozentgehalte (g in 100 cc) an Invertzucker in den verschiedenen Flüssigkeiten.

cc Sodalösung zugesetzt				
—	0,1	0,2	0,5	1,0
19,53	19,36	19,20	19,04	18,73
9,77	9,73	9,68	9,60	9,28
4,90	4,87	4,82	4,73	4,44
1,95	—	1,90	1,80	1,52

In keinem dieser Versuche hätte die Gegenwart der Soda an sich die Ergebnisse der Titrirungen beeinflussen können, da selbst bei Anwesenheit von 1 cc der Sodalösung in 100 cc der etwa 2 proc. Zuckerklösung nur 0,025 cc Sodalösung bei jeder einzelnen Titrirung zugegen waren. Während die ohne Soda gewonnenen Flüssigkeiten farblos waren, zeigten die unter Zusatz von 0,1, 0,2, 0,5 und 1,0 cc der Sodalösung verdampften, nach dem Wiederauffüllen zu 100 cc, sämmtlich eine gelbliche, gelbe, dunkelgelbe, dunkelgelbrothe oder wenigstens dunkelrothgelbe Farbe. Schon das Auftreten dieser Färbungen deutete auf eine stattgehabte Zersetzung von Invertzucker (Dextrose?) hin.

¹⁴⁾ Um beim Eindampfen möglichst die nämlichen Bedingungen einzuhalten, verwandte ich stets Schalen von etwa gleicher Grösse und Form, und zwar behufs rascheren Arbeitens flache Berliner Schalen. Die Zuckerklösung, nebst Sodalösung und Wasser, wurde auf einmal hineingebracht, so dass ein Nachgießen unterblieb.

Nach den Versuchen würde, da es auch bei vorsichtiger Ausfällung des Bleis mit Soda schwer sein dürfte, weniger als 1 cc von der conc. Lösung der letzteren im Überschusse anzuwenden, selbst bei der Analyse von Weinen (100 cc) mit nur 2 Proc. Zucker, das Verdampfen der Filtrate vom successiven Auswaschen des Bleiessig- und des Sodaniederschlages etwas zu niedrige Resultate finden lassen. Und natürlicherweise würde der Fehler bei Steigen des Sodaüberschusses ein grösserer werden. Derselbe würde völlig verschwinden, wenn man die alkalische Flüssigkeit vor dem Eindampfen neutralisirte¹⁵⁾, was aber wieder eine grössere Umständlichkeit bei der Anwendung von Soda als von schwefelsaurem Natrium bedingen würde.

Ich erwähne noch, dass sich der unter Anwendung von Natriumsulfat gewonnene Niederschlag besser auswaschen lässt als das kohlensaure Blei, welches letztere Neigung hat, dabei trübe Filtrate zu liefern. Daher kann man bei meiner Methode, wenn Weine mit Bleiessig und darauf mit schwefelsaurem Natrium ausgefällt werden, wobei nur eine einzige Filtration erforderlich ist, und sofern das Auswaschen überhaupt beabsichtigt wird¹⁶⁾, den Niederschlag auf dem Filter durchröhren (Hornlöffel), um das Waschen zu beschleunigen, ohne dass ein trübes Filtrat resultirte. Das Gleiche ist zulässig bei der blossen Ausfällung mit Bleiessig ohne nachfolgende Entfernung des Bleis. Wenn dagegen aus dem Filtrate der Bleiessigfällung das Blei mit Soda abgeschieden wird, so ist ein Durchröhren des Niederschlages auf dem Filter beim Auswaschen nicht immer anzurathen, und zwar ist es nur nach längerem Stehenlassen der Flüssigkeiten thunlich. Wird das Waschen der Fällungen unterlassen, so geht in allen 3 Fällen das Filtriren glatt vor sich, nämlich ohne dass trübe Flüssigkeiten resultirten. Sowohl bei blosser Anwendung von Bleiessig als von diesem und schwefelsaurem Natrium wird die Filtration, und daher das Auswaschen, beschleunigt durch Zusammenspritzen der Niederschläge auf dem Filter. Sie geht dann, namentlich bei Anwendung heissen Wassers, rasch von statthen. Dies gilt auch für den durch kohlensaures Natrium hervorgerufenen Niederschlag.

¹⁵⁾ Als je 100 cc einer Zuckerklösung mit 40,08 g Invertzucker unter Zusatz von 3 g Chlornatrium und 500 cc Wasser zum dicken Syrup auf dem Wasserbade eingeengt, sodann wieder auf 100 cc gebracht wurden, fand ich 40,00 g Zucker. Chlornatrium wirkt also beim Eindampfen nicht auf Invertzucker ein.

¹⁶⁾ In einer späteren Abhandlung werde ich die Überflüssigkeit des Auswaschens darthun.

Namentlich bei dem Verfahren ohne Auswaschen der Niederschläge bilden sich häufig, und zwar bei baldigem Filtriren und sowohl nach Anwendung von schwefelsaurem als von kohlenstaurem Natrium, auf den Wänden der Gefässer, welche die Filtrate enthalten, nach einiger Zeit weisse, bleihaltige Überzüge. Diese sind nach dem Auswaschen mit Wasser zuckerfrei, da alsdann ihre Auflösungen in alkalischer Seignettesalzlösung, von welcher sie vollständig aufgenommen werden, beim Kochen mit Kupfersulfat kein Kupferoxydul liefern. Offenbar handelt es sich hier nur um nachträgliche Abscheidungen von schwefelsaurem bez. kohlenstaurem Blei. Ähnliche Überzüge bilden sich stets in den Gefässen, welche zur Ausfällung des Bleis dienen, sowie ferner häufig auf den Wandungen der Trichter, wenn nämlich bald nach dem Ausfällen des Bleis filtrirt wird. Um nun die gebrauchten Geräthe zu reinigen, würde nach Anwendung von Soda ein Abspülen der Gegenstände mit verdünnter Salpetersäure genügen, nicht so hingegen nach Gebrauch des schwefelsauren Natriums. Im letzteren Falle erreicht man aber den Zweck sehr gut durch Anwendung einer alkalischen Seignettesalzlösung, und daher auch mit den Flüssigkeiten von der Fehling'schen Titrirung, namentlich wenn dieselben heiss sind.

Nach dem in dieser Abhandlung Gesagten würde sich bei der Weinanalyse zur event. Ausfällung des Bleis nach der Bleiessigfällung besser das schwefelsaure als das kohlenstaure Natrium eignen.

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

Elektrochemie.

Behandlung geschmolzener Metalle mit Elektricität. N.P.Wikström (D.R.P. No. 76 606) empfiehlt, einzelne Bestandtheile geschmolzener metallischer Massen während ihrer Strömung durch eine Rinne mittels eines durch die Masse selbst hindurchgeleiteten elektrischen Stromes, welcher sie stärker erhitzt, in Gemeinschaft mit eingeblasener Luft oder eingeblasenen Gasen, u. U. unter Beimischung oxydiren oder reducirend wirkender Stoffe zu dem Windstrom zu zersetzen.

Am Abstich eines Schmelz- oder Hochofens befindet sich eine lange, überdeckte Rinne *R* (Fig. 191) aus Thon, welche mit zahlreichen, von oben nach unten in das Innere der Rinne verlaufenden Windformen *f*, sowie mit einer zur Vertheilung des Windes

auf diese Formen geeigneten Ummantelung versehen ist. Um den Ablauf des Eisens durch die Rinne beschleunigen und verlangsamen zu können, stützt sich deren Vorderende auf die Traverse eines zur Senkrechstellung der letzteren mit Spindeln versehenen Tragbockes *B* oder auf sonst eine geeignete, in der Höhenrichtung verstellbare Stütze. Dieser Einrichtung wegen muss der Anschluss der Rinnenummantelung in der Windleitung beweglich sein, was in bekannter Weise durch Kniegelenke der letzteren oder durch Stopfbüchse oder durch gleichzeitige Anwendung beider Mittel, wie in Fig. 191 angedeutet, bewirkt werden kann.

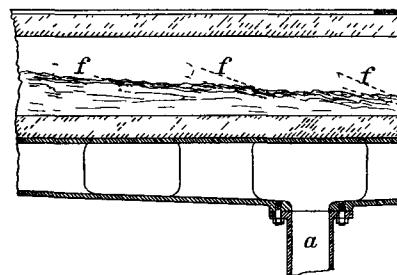
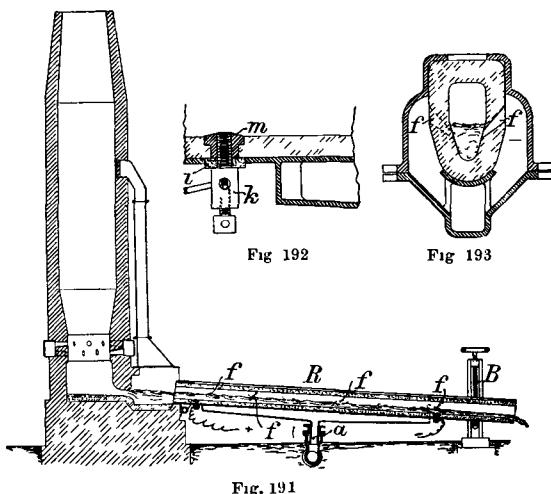


Fig. 194

Um den elektrischen Strom durch das durch die Rinne fliessende geschmolzene Metall hindurchleiten zu können, sind zu beiden Seiten des Windvertheilungsraumes der Ummantelung metallische oder Kohleanschlusstheile für die Leitungsdrähte in das Material der Rinne eingefügt.

Die Ausführung der Rinne ist in sehr verschiedener Weise möglich; es zeigt z. B. Fig. 193 einen Querschnitt der Rinne und ihres den Wind vertheilenden Ummantelungsmantels, Fig. 194 einen Längsschnitt mit dem Anschluss des in Stopfbüchsdichtung zu verschiebenden Rohrstutzens *a* für die Windzuführung und Fig. 192 eine Einrichtung zum Anschliessen der Stromleitung.