

dünnten Säure gefunden wurde. Alle Abweichungen von dieser Zahl können nur durch die Ungenauigkeit der Methoden bedingt sein. Die Ergebnisse sind im Vostehenden zusammengestellt.

Wenn man bedenkt, dass ein Wägungsfehler von 0,00026 (sowohl bei  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) hier eine Änderung der Berichtigungszahl um 0,0010, oder dass ein Theilungs- oder Ablesefehler der Bürette von 0,05 cc dieselbe Abweichung der Berichtigungszahl bedingt, und wenn man weiter bedenkt, dass Ablesefehler bis zu 0,02 cc kaum zu vermeiden sind, so wird man selbst bei fehlerlosen Methoden die Berichtigungszahlen höchstens bis auf 0,0006 übereinstimmend erhalten können. Da der grösste Unterschied zwischen den hier erhaltenen Zahlen 0,0008 beträgt, und der grösste zwischen den Berichtigungszahlen der Normalsäure und  $\frac{1}{10}$  Normalsäure 0,0015, so ist damit gezeigt, dass die Genauigkeit der Methoden eine sehr weitgehende ist.

Graz, chemisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule, August 1894.

### Über die Beeinflussung des Reductionsvermögens von Invertzuckerlösungen durch Stehenlassen oder Eindampfen mit Bleizucker oder Bleiessig.

Von

Arthur Borntraeger.

In der vorigen Abhandlung S. 557 d. Z. habe ich ausgeführt, dass zur event. Ausfällung des Bleis vor den Fehling-Soxhlet'schen Titirungen bei der Weinanalyse sich das schwefelsaure Natrium u. a. auch deswegen besser eignen würde als das kohlen-saure Salz, weil beim Stehenlassen und namentlich beim Eindampfen mit Soda Invertzuckerlösungen von ihrem Reductionsvermögen einbüssen können. Wie dort ebenfalls erwähnt wurde, könnte die Einwirkung von Soda auf Invertzuckerlösungen beim Eindampfen für die Weinanalyse dann von Wichtigkeit werden, wenn man die beiden durch Bleiessig und durch Soda hervorgerufenen Niederschläge auswaschen und das letzte Filtrat nebst den Waschwässern wieder auf das ursprüngliche Volum des Weines einengen wollte, wie Robinet<sup>1)</sup> angerathen hatte und wie auch nach dem Wortlaute

der officiellen italienischen Vorschrift<sup>2)</sup> zu geschehen hätte.

Bei Betrachtung der in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Resultate könnte vielleicht Mancher daran denken, behufs einer beabsichtigten Einengung nicht erst das Filtrat vom Auswaschen des Sodaniederschlags, sondern bereits Filtrat und Waschwasser von der Bleiessigfällung einzudampfen. Ein solcher Vorschlag könnte namentlich dann als möglich erscheinen, wenn man sich daran erinnerte, dass ich kürzlich (S. 236 d. Z.) gezeigt hatte, wie bei meiner Methode zur Vorbereitung von Weinen für die Zuckertitirungen das Ausfällen des Bleis, namentlich bei der Analyse von Weinen mit mehr als 1 Proc. Zucker, unterbleiben kann.

Aber auch ein Verdampfen des Filtrates und der Waschwässer vom Bleiessigniederschlag auf dem Wasserbade, um sodann die Flüssigkeit wieder auf das ursprüngliche Volum des Weines (100 cc) zu verdünnen, kann unter Umständen zu falschen Ergebnissen führen, wie ich nachfolgend darlegen werde. Da nach dem vielfach geübten directen Ausfällen nicht neutralisirter Weine mit überschüssigem Bleiessig jedenfalls in den Filtraten auch neutrale Salze des Bleis zugegen sind, so wandte ich bei den betreffenden Versuchen ausser dem Bleiessig auch Bleizucker an.

a) *Versuche mit Bleizucker.* Zunächst stellte ich nochmals (vgl. d. Z. 1892, 333) den Einfluss der blossen Gegenwart von Bleizucker bei den Titirungen fest. Zu diesem Zwecke brachte ich von Invertzuckerlösungen<sup>3)</sup> mit bez. 40,40, 20,20, 10,10, 5,05 und 2,02 g Zucker in 100 cc dies Volum mit Bleizuckerlösung<sup>4)</sup> auf 110 cc, stellte aus den Gemischen sofort Flüssigkeiten mit Gehalten von etwa 0,5 Proc. Zucker her und titirte mit diesen je 10 cc Fehling'scher Lösung nach Fehling-Soxhlet unter Einhalten eines Totalvolums von 55 bis 60 cc<sup>5)</sup>.

Die Resultate berechnete ich auf die nicht mit Bleizucker versetzten, also nicht im Verhältniss von 10:11 verdünnten ursprünglichen Flüssigkeiten, wobei ich für je 100 cc der letzteren bez. 40,30, 20,18, 10,05, 5,01 und 1,97 g Invertzucker fand. Es hat sich

<sup>2)</sup> Le Staz. sperim. agrarie italiane 16 (1889), 649.

<sup>3)</sup> Die in dieser Arbeit gebrauchten, neutralen Invertzuckerlösungen bereitete ich nach der zweiten der früher (d. Z. 1889, 477) von mir beschriebenen Methoden.

<sup>4)</sup> Dichte 1,223 bei 20°, entsprechend einem Gehalte von 36,5 g Pb ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ )<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O in 100 cc (F. Salomon).

<sup>5)</sup> Vgl. d. Z. 1889, 477; 1892, 333, 358; 1893, 600; 1894, 236; L'Orosi 1888, 325.

<sup>1)</sup> Manuel pratique d'Analyse des Vins, 4<sup>ème</sup> édition (1884) S. 103.

also kein namhaft vermindernder Einfluss der blossen Gegenwart des Bleizuckers auf die Ergebnisse erkennen lassen, wie auch nach meinen früheren Versuchen zu erwarten gewesen war. Ich bemerke zur Erläuterung noch, dass in den gegenwärtigen Versuchen, selbst nach Ausgehen von der nur 2,02 proc. Zuckerlösung, bei jeder einzelnen Titrirung nicht mehr als 0,233 cc Bleizuckerlösung zugegen gewesen sind.

Versuche über den Einfluss des Stehenlassens mit Bleizucker auf das Reduktionsvermögen von Invertzuckerlösungen. Als die Verdünnung und die Titrirung jener Bleizucker enthaltenden, in verstopften Gefässen aufbewahrten Flüssigkeiten erst am folgenden Tage vorgenommen wurde, fand ich statt der zuletzt aufgeführten Werthe die Zahlen: 40,24, 20,20, 10,04, 5,01 und 1,95, woraus sich für keinen der Fälle eine deutliche Verminderung des Reduktionsvermögens des Invertzuckers unter dem längeren Einflusse des Bleizuckers ergibt. Eine solche Menge Bleizucker, wie hier zugesetzt worden war, kann aber bei der Weinanalyse wohl nie im Überschusse vorhanden sein.

Versuche über den Einfluss des Eindampfens mit Bleizucker auf das Reduktionsvermögen von Invertzuckerlösungen. Um nun die Frage des Eindampfens<sup>6)</sup> mit Bleizucker zu beantworten, wurden von jeder der ursprünglichen fünf Zuckerlösungen 100 cc mit je 10, 5, 2,5, 1 und 0,5 cc derselben Bleizuckerlösung und 500 cc Wasser auf siedendem Wasserbade zum Syrup eingengt, sodann wieder auf 100 cc gebracht. Ich dampfte bei dieser ersten Versuchsreihe absichtlich bis zur Syrupdicke ein, da dies auch in der Weinanalyse bei Hintanlassung genügender Sorgfalt vorkommen kann. Bei den nunmehrigen, in der obigen Weise ausgeführten Titrirungen fand ich für je 100 cc der Lösungen die in der Tabelle I angegebenen Gehalte an Grammen Invertzucker.

Tabelle I.

cc zugesetzter Bleizuckerlösung					
10	5	2,5	1	0,5	—
38,29	39,24	39,42	39,62	39,82	40,40
18,94	19,39	19,64	19,81	19,91	20,20
9,42	9,55	9,70	9,87	9,98	10,10
4,60	4,70	4,84	4,91	4,98	5,05
1,72	1,79	1,82	1,94	1,99	2,02

<sup>6)</sup> Bei den Versuchen über das Eindampfen mit Bleizucker und Bleiessig verwandte ich behufs rascheren Arbeitens und zur Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen flache Berliner Schalen von annähernd der nämlichen Form und Grösse, welche

Ich bemerke zur Tabelle I sogleich, dass ein scharfer Vergleich zwischen den Resultaten, welche bei Anwendung gleicher Mengen Bleizucker, aber verschieden starker Zuckerlösungen erhalten worden sind, nicht möglich ist, da natürlich die Syrupdicke mit den concentrirteren Zuckerlösungen früher erreicht wurde als mit den verdünnteren, also im ersteren Falle das Eindampfen kürzere Zeit in Anspruch nahm als im letzteren.

Da in der Weinanalyse das Eindampfen der Filtrate vom Auswaschen des Bleiessigniederschlags nicht bis zur Syrupdicke fortgesetzt zu werden brauchte, so wurde bei den nachfolgenden, im Uebrigen wie vorstehend ausgeführten Versuchen nur auf etwa 70 cc eingengt. Ich beschränkte ferner hier das Volum des jedesmal zugesetzten Wassers auf 300 cc, um mich mehr den Verhältnissen (vgl. S. 557 d. Z.) beim Auswaschen der in Weinen mit 5 bis 20 Proc. Zucker hervorbrachten Bleiessigfällungen zu nähern. In den erhaltenen Flüssigkeiten habe ich, nach dem Wiederauffüllen zu 100 cc, die in Tabelle II aufgeführten Anzahlen von Grammen Invertzucker gefunden.

Tabelle II.

cc zugesetzter Bleizuckerlösung					
10	5	2,5	1	0,5	—
38,89	39,34	39,70	40,30	40,34	40,40
19,19	19,60	19,74	20,13	20,17	20,20
9,48	9,63	9,72	10,05	10,08	10,10
4,60	4,76	4,80	5,00	5,08	5,05
1,70	1,76	1,88	1,99	1,96	2,02
0,78	0,86	0,93	0,99	0,97	1,01

Bei der in Tabelle II wiedergegebenen Versuchsreihe waren mit der etwa 40proc. Zuckerlösung beim Verdampfen Flüssigkeiten resultirt, welche nach dem Wiederauffüllen mit steigendem Bleizuckergehalte bez. eine Spur gelblich, gelblich, hellgelb, gelb und dunkelgelb waren. Ohne die Gegenwart von Bleizucker beim Eindampfen hatte sich eine farblose Flüssigkeit ergeben. Bei Anwendung der verdünnteren, bleihaltigen Zuckerlösungen nahmen die Färbungen mehr und mehr ab, so dass die 10 g Zucker und 0,5 cc Bleizuckerlösung in 100 cc enthaltende Flüssigkeit schon farblos war, und ebenso diejenige mit 5 g Zucker neben 1 cc der Bleilösung. Die unter Zusatz von 10 bis 2,5 cc der Bleiacetatlösung gewonnenen Flüssigkeiten waren sämtlich mehr oder weniger gefärbt, selbst beim Arbeiten mit der nur etwa 1 proc. Zuckerlösung. Bei der vorhergehenden Versuchsreihe (mit Eindampfen bis zur Syrupdicke)

das Gesamtvolum von Zuckerlösung und Wasser enthalten konnten, so dass ein Nachgiessen unterblieb.

waren natürlich die Färbungen stärker ausgesprochen gewesen. Wenn Färbungen eingetreten waren, hatten sich auch braungelbe Abscheidungen beim Verdampfen ergeben. Diese sind nach dem Wiederauffüllen der Flüssigkeiten zu 100 cc abfiltrirt worden.

Die beiden vorstehenden Versuchsreihen zeigen deutlich, dass beim Eindampfen von Invertzuckerlösungen mit Bleizucker das Reductionsvermögen der letzteren namhaft abnehmen kann, und zwar natürlicherweise um so mehr, je stärker die Zuckerlösungen sind, je mehr Bleizucker zugegen ist und je weiter eingengt wird. Man hätte also jedenfalls bei der Analyse zuckerreicher Weine und bei stattgehabter Anwendung eines grösseren Bleiüberschusses ein starkes Verdampfen der Filtrate und Waschwässer vom Bleiessig-niederschlage zu vermeiden.

b) *Versuche mit Bleiessig.* Dass bei der Titrirung, in der stets von mir ausgeübten Weise (siehe oben), die blosse Gegenwart von  $\frac{1}{10}$  Volum Bleiessig Ph. G. II. oder III. (S. 454 d. Z.) in Invertzuckerlösungen von 0,1 bis 10 Proc. keinen namhaften Einfluss auf die Resultate auszuüben vermag, habe ich (S. 236 d. Z.) bereits gezeigt. Dasselbe geht nun auch für 20 procentige Lösungen aus den sogleich mitzutheilenden Versuchen über die Einwirkung von Bleiessig auf das Reductionsvermögen von Invertzuckerlösungen beim Stehenlassen hervor. Ferner zeigen die Versuche, dass natürlicherweise bei Abnahme der gegenwärtigen Menge Bleiessig jener Einfluss ein noch geringerer wird.

Versuche über den Einfluss des Stehenlassens mit Bleiessig auf das Reductionsvermögen von Invertzuckerlösungen. Es war weiter zu untersuchen, ob mit Bleiessig versetzte Invertzuckerlösungen nicht etwa beim Stehenlassen, sei es im concentrirten Zustande oder nach dem Verdünnen für die Titrirungen, an Reductionsvermögen einbüßen können, ebenso wie dies nach meinen früheren (S. 557 d. Z.) Versuchen unter Umständen bei Gegenwart von Soda stattfindet. Diese Möglichkeit war um so weniger von vornherein auszuschliessen<sup>7)</sup>, als der Bleiessig eine basische Flüssigkeit ist und daher vielleicht ebenfalls schon in der Kälte eine ähnliche Wirkung ausüben konnte wie die Soda. Aus den in den Tabellen III bis VI wiedergegebenen Resultaten erhellt nun, dass thatsächlich Invertzuckerlösungen beim Stehen mit Blei-

essig, sei es vor oder nach der Verdünnung, an Reductionsvermögen einbüßen können. Bei den einschlägigen Versuchen wurden je 100 cc von Invertzuckerlösungen mit 19,4, 9,79, 4,66, 2,36 und 0,94 g des letzteren nach Zusatz von 0,5 bis 10 cc Bleiessig Ph. G. III. auf 110 cc gebracht, die Gemische sofort sowie am folgenden und nächstfolgenden Tage auf Gehalte von etwa 0,5 Proc. Zucker verdünnt und damit nach dem Verfahren von Fehling-Soxhlet je 10 cc Fehling'scher Lösung unter Einhalten eines Totalvolums von 55 bis 60 cc titirt. Auch die sofort verdünnten Lösungen kamen noch am zweiten und dritten Tage zur Titrirung.

Tabelle III. Versuche mit der 19,4 proc. Invertzuckerlösung.

cc Bleiessig zugesetzt	10	5	2,5	1	0,5
Sofort verdünnt und titirt . . . . .	19,29	19,33	19,40	19,38	19,38
Sofort verdünnt und morgen titirt . .	19,14	19,27	19,37	19,35	19,33
Sofort verdünnt und übermorgen titirt	18,93	19,20	19,40	—	—
Morgen verdünnt und titirt . . . . .	19,07	19,26	19,40	19,40	19,36
Übermorg. verdünnt und titirt . . .	18,89	19,12	19,35	—	—

Tabelle IV. Versuche mit der 9,79 proc. Invertzuckerlösung.

cc Bleiessig zugesetzt	10	5	2,5
Sofort verdünnt u. titirt . . . . .	9,68	9,75	9,75
- - - morgen titirt . . . . .	9,58	9,73	9,74
- - - übermorgen titirt . . . . .	9,50	9,70	9,74
Morgen verdünnt und titirt . . . . .	9,52	9,70	9,77
Übermorgen verdünnt und titirt . .	9,45	9,65	9,75

Tabelle V. Versuche mit der 4,66 proc. Invertzuckerlösung.

cc Bleiessig zugesetzt	10	5	2,5
Sofort verdünnt u. titirt . . . . .	4,54	4,57	4,65
- - - morgen titirt . . . . .	4,47	4,55	4,61
- - - übermorgen titirt . . . . .	4,38	4,53	4,60
Morgen verdünnt und titirt . . . . .	4,40	4,55	4,64
Übermorgen verdünnt und titirt . .	4,35	4,55	4,62

Tabelle VI. Versuche mit der 2,36 und der 0,94 proc. Invertzuckerlösung<sup>8)</sup>.

Procentgehalt an Zucker	2,36	0,94
Sofort verdünnt u. titirt . . . . .	2,21	0,80
- - - morgen titirt . . . . .	2,20	0,75
- - - übermorgen titirt . . . . .	2,16	0,77
Morgen verdünnt und titirt . . . . .	2,17	0,73
Übermorgen verdünnt und titirt . .	2,10	0,68

<sup>7)</sup> Beiläufig bemerkt, nimmt bei sehr langem Stehenlassen viel Bleiessig enthaltender, starker Invertzuckerlösungen deren optisches Rotationsvermögen ab, wie ich in einer späteren Abhandlung näher auszuführen gedenke.

<sup>8)</sup> Von der 2,36 proc. Zuckerlösung kamen 100 cc nebst 10 cc Bleiessig und von der 0,94 proc. 200 cc nebst 20 cc der Bleilösung zur Anwendung (in beiden Fällen also  $\frac{1}{10}$  Vol. der Bleilösung).

Die Resultate berechnete ich stets für die ursprünglichen, nicht mit Bleiessig versetzten Zuckerlösungen. Auch hier sind die angeführten Zahlen die Mittel aus mehreren Ergebnissen.

Bei den Versuchen in den Tabellen III bis VI haben Zusätze von 2,5 cc Bleiessig auf 100 cc der Zuckerlösungen auch bei 2tägiger Einwirkung keinen merklichen Einfluss ausgeübt. Unter Anwendung von 5 cc der Bleilösung hat sich mit der etwa 5 procentigen Zuckerlösung kein Einfluss des Stehenlassens mehr ergeben und mit der etwa 10 procentigen höchstens ein äusserst schwacher. Hiernach dürfte das Stehenlassen nach der Bleiessigfällung in der Weinanalyse kaum je einen nennenswerthen Fehler bei der Bestimmung des Zuckers verursachen können.

Versuche über den Einfluss des Eindampfens mit Bleiessig auf das Reductionsvermögen von Invertzuckerlösungen. Von Invertzuckerlösungen mit 21,40, 10,70, 5,32, 2,13, 1,05 und 0,53 g des Zuckers in 100 cc wurde dies Volum mit je 300 cc Wasser sowie 5, 2, 1, 0,5 und 0,25 Bleiessig Ph. G. III. auf siedendem Wasserbade zu etwa 70 cc verdampft und dann wieder auf 100 cc gebracht, um die Flüssigkeiten, nach der Verdünnung auf Gehalte von etwa 0,5 Proc. Zucker, in der oben angegebenen Weise zu titriren, wobei man die Resultate (Tabelle VII) auf 100 cc der ursprünglichen bleifreien Lösungen ausrechnete.

Tabelle VII.

cc Bleiessig zugesetzt					
5	2	1	0,5	0,25	—
—	20,38	20,56	20,70	20,85	21,37
9,26	10,02	10,12	10,21	10,35	10,64
4,35	4,76	4,91	5,05	5,14	5,28
1,39	1,79	1,91	1,98	2,04	2,12
0,49	0,74	0,89	0,94	1,00	1,06
0,20	0,29	0,39	0,44	—	0,53

Die aus der Tabelle VII hervorgehenden Abnahmen an Reductionsvermögen waren, selbst bei Anwendung von 5 cc Bleiessig, nur zum allergeringsten Theile auf die blosse Gegenwart des Bleisalzes bei den Titirungen zurückzuführen. In der That ergibt sich aus den Tabellen III bis V durch die blosse Anwesenheit von Bleiessig bei den Titirungen für Invertzuckerlösungen mit etwa 5 bis 20 Proc., wenn auf 100 cc derselben 5 cc Bleiessig kommen, eine Verminderung an Reductionsvermögen, welche nur 0,04 bis 0,09 Proc. Invertzucker entspricht. Was nun ferner Lösungen mit 2, 1 und 0,5 Proc. Invertzucker anbelangt, so fand ich in den-

selben unter gleichen Verhältnissen bez. 1,92, 0,94 und 0,43 Proc. Zucker, woraus sich Minderbefunde um 0,06 bis 0,08 Proc. ergeben. Nach den Versuchen der Tabelle VII kann somit beim Verdampfen von Invertzuckerlösungen mit Bleiessig unter Umständen ein namhafter Theil des Zuckers zerstört werden.

Auch die bei der Mehrzahl der Versuche während des Eindampfens resultirte Färbung der Anfangs farblosen Flüssigkeiten, sowie das Trübwerden der letzteren und häufig auch das Auftreten von Caramelgeruch, hatten schon auf eine stattgehabte Zersetzung von Zucker hingewiesen. Was die Färbungen anbelangt, so bemerke ich, dass unter Anwendung von 0,25 bis 2 cc Bleiessig die concentrirteste Zuckerlösung nach dem Wiederauffüllen hellgelb bis intensiv gelb, ferner bei Gebrauch von 0,25 bis 5 cc Bleiessig die zweite Lösung hellgelb bis intensiv rothgelb, die dritte eine Spur gelblich bis intensiv rothgelb, die vierte kaum eine Spur gelblich bis stark röthlichgelb, die fünfte farblos bis stark gelb und endlich unter Zusatz von 0,5 bis 5 cc Bleiessig die sechste, etwa 0,5 proc. Zuckerlösung kaum eine Spur gelblich bis stark gelb war. Bei Abwesenheit der Bleilösung waren die sämmtlichen Zuckerlösungen klar und farblos geblieben. Sobald eine Färbung eintrat, schieden sich auch braungelbe Flocken aus, und zwar spurenweise bis in sehr starker Menge. Diese sind nach dem Wiederauffüllen der Flüssigkeiten zu 100 cc stets durch unbefeuchtete Filter beseitigt worden. Die intensiv rothgelben Lösungen der mit siedendem Wasser völlig gewaschenen Niederschläge in heisser verdünnter Essigsäure enthielten viel Blei. Nach dem Alkalischmachen reducirten sie die Fehling'sche Lösung nicht.

Aus der Gesamtheit des in dieser Abhandlung Mitgetheilten geht hervor, dass auch beim Einengen des Filtrates und der Waschwässer von der Bleiessigfällung, um die Flüssigkeit auf das ursprünglich angewandte Volum des Weines zurückzuführen, bei Vorliegen von Süssweinen erhebliche Verluste an Zucker eintreten könnten.

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