

## Über den Einfluss der Volumina der durch Bleiessig und etwa später noch durch Soda oder Glaubersalz hervorgerufenen Niederschläge auf die Resultate der Zuckertitirirungen in Weinen vor und nach der Inversionsprobe.

Von

Arthur Borntraeger.

Gewöhnlich werden die Volumina der durch Bleiessig, sowie event. später durch Soda oder Glaubersalz erzeugten Niederschläge bei der Bestimmung des reducirenden Zuckers in Weinen nicht berücksichtigt. Man nimmt dann wohl stillschweigend an, dass die beiden einerseits durch die beim Ausfallen der Niederschläge eintretende Verminderung des wahren Flüssigkeitsvolums und andererseits durch Mitreissen von Zucker bei der Ausfällung bedingten, im entgegengesetzten Sinne gerichteten Fehler sich die Waage halten. Es wird daher meistens von einem Auswaschen jener Abscheidungen nichts erwähnt, sondern einfach vorgeschrieben, ein bestimmtes Volum des Weines, direct oder nach dem Neutralisiren, Verjagen des Alkohols und Wiederauffüllen, mit einer gemessenen Menge Bleiessig zu versetzen, durch ein trockenes Filter zu giessen und das Filtrat zu titriren, sei es nun direct oder erst nach Zusatz eines gemessenen Volums einer kaltgesättigten Lösung von Soda oder Natriumsulfat zu einem bekannten Theile der Flüssigkeit und abermaliger Filtration durch trockenes Papier. Natürlich werden die durch die Zusätze von Bleiessig und event. von Soda- oder Sulfatlösung bewirkten Volumvermehrungen der Flüssigkeiten bei der Berechnung der Resultate berücksichtigt. Die erwähnte Vernachlässigung der Volume der Niederschläge bei der Weinanalyse geht u. a. klar hervor aus dem über die Polarisation handelnden Theile der deutschen Verordnung<sup>1)</sup> vom Jahre 1884, aus den i. J. 1893 aufgestellten Normen<sup>2)</sup> der Commission für die Weinstatistik in Deutschland (auch Most) und aus den Beschlüssen<sup>3)</sup> einer im December 1893 abgehaltenen Privatversammlung von Directoren italienischer landwirthschaftlicher Versuchstationen. Dagegen hat Robinet<sup>4)</sup> vorgeschrieben, sowohl den durch Bleiacetat als den durch Soda in

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. 23 (1884), 390: Fischer's Jahresber. d. chem. Technologie 1884, 948: L'Orosi 1887, 341.

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 32 (1893), 647.

<sup>3)</sup> Le Staz. sper. agr. ital. 25 (1893), 227.

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

Weinen bewirkten Niederschlag auszuwaschen, ein Vorschlag, welcher in der italienischen Verordnung<sup>5)</sup> vom Jahre 1889 wiederkehrte. Comboni<sup>6)</sup> erachtete ebenfalls das Auswaschen der beiden Fällungen für nothwendig (Most) und behielt dasselbe auch später<sup>7)</sup> bei (Most und Wein). Dagegen gleichen sich nach Viard<sup>8)</sup> die beiden Fehler aus, welche bei der Ausfällung von Weinen mit Bleiessig durch das Mitniederfallen von Zucker und durch die Verminderung des eigentlichen Flüssigkeitsvolums bedingt sind. Er wies dies bei einem Wein mit 5,237 Proc. Invertzucker direct nach. Von dem Mitreissen von Zucker bei der Bleiessigfällung hatten bereits vorher Robinet (a. a. O.) und Gautier<sup>9)</sup> gesprochen. Nach letzterem Autor soll namentlich bei der Abscheidung des Bleis durch Soda Zucker mitniederfallen.

Ich selbst habe bei meiner Vorschrift<sup>10)</sup> zur Vorbereitung der Weine für die Polarisation und für die Zuckertitirirungen nach Fehling-Soxhlet von einem Auswaschen der Bleiessigfällung abgesehen, indem ich folgendermaassen verfahre. Der Wein wird in der Kälte mit Alkalilauge neutralisiert, auf etwa die Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit Bleiessig<sup>11)</sup> ausgefällt und wieder zum ursprünglichen Volum aufgefüllt. Das Filtrat dient zur Polarisation und nach der Verdünnung auch zur Titirung. Nur für sehr zuckerarme Weine (mit weniger als 1 Proc. Zucker) führe ich (S. 236 d. Z.) vor dem Auffüllen die Abscheidung des Bleis aus, und zwar nicht mit Soda, sondern mit einer kaltgesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natrium. Dies geschieht aber nur dann, wenn es sich um die Titirungen handelt. Für die Polarisationsprobe würde die Operation unnöthig, allerdings aber bei jenen zuckerarmen Weinen auch unschädlich sein. Für weisse Süsseweine bringe man  $\frac{1}{20}$  vom Volum derselben an Bleiessig, für rothe höchstens  $\frac{1}{10}$  Volum in Anwendung, wenn es sich auch um die Polarisation handelt. Bei nicht süßen Weinen kann man stets  $\frac{1}{10}$  Volum Bleiessig und später  $\frac{1}{10}$  Volum der Sulfatlösung hinzufügen. Moste lassen sich ebenfalls in obiger Weise behandeln oder auch, ebenso wie stark süsse Weine, ohne Weiteres verdünnen

<sup>5)</sup> Le Staz. sper. agr. ital. 16 (1889), 649.

<sup>6)</sup> Trattato di Enochimica Bd. II (1882), S. 85, 86.

<sup>7)</sup> Rivista di Viticoltura ed Enologia [2] 9 (1885), 427; Nuova Rassegna di Viticoltura ed Enologia 1 (1887), 241; Chem. Centralbl. 1887, 705.

<sup>8)</sup> Traité Général des Vins S. 125.

<sup>9)</sup> Das. S. 124.

<sup>10)</sup> L'Orosi 1888, 325; d. Z. 1889, 477; 1891, 340.

<sup>11)</sup> Hier und in der Folge meine ich das Präparat Ph. G. II oder III; vgl. S. 454 d. Z.

und titriren. Für die Polarisation könnte man erstere direct mit Bleiessig ausfällen, während man aus gleichzeitig sehr süßen und stark alkoholischen Weinen zuvor den Alkohol verjagen müsste (d. Z. 1889, 505), also am besten nach meiner obigen Methode verfahren würde, was ich übrigens der Vorsicht halber für alle Süssweine zu thun rieh (d. Z. 1889, 505; 1891, 599). Auch für nicht-süsse Weine erklärte ich (d. Z. 1889, 538; 1891, 340, 599), um die Ausfällung mit Bleiessig zu erleichtern, das Verjagen des Alkohols als rathsam und ebenso die Neutralisation vor dem Verdampfen. Das Neutralisiren sollte ferner auch nicht versäumt werden, um einer theilweisen Invertirung etwa gegenwärtiger Saccharose vorzubeugen (das.). Um letztere aufzufinden und event. zu bestimmen, empfahl ich (d. Z. 1889, 477; 1891, 340), die Weine  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit  $\frac{1}{10}$  Vol. Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 auf 65 bis 70° zu erhitzen<sup>12)</sup>, nach dem Erkalten mit Alkalilauge zu neutralisiren und wie oben weiter zu verfahren, um die nun bei der Polarisation und der Titrirung erhaltenen Resultate mit den früher gefundenen zu vergleichen.

Wegen der dargelegten Verschiedenheit der Ansichten über die Frage der Nothwendigkeit des Auswaschens der durch Bleiessig und event. später noch durch Soda oder Natriumsulfat in Weinen erzeugten Niederschläge erachte ich es für zweckmässig, meine über diesen Punkt angestellten Versuche mitzuteilen. Nach denselben kann das Auswaschen ohne Nachtheil für die Genauigkeit der Resultate unterbleiben. Und da dasselbe eine recht umständliche Operation ist, so sollte man es für die Folge allerseits abschaffen.

Bei nicht-süßen Weinen war es selbstverständlich, dass das Auswaschen jener Fällungen zwecklos sein würde. Ich habe daher meine Versuche in der Weise angeordnet, dass sie für die Fälle der Süssweine und Moste passen. Es wurde dabei meine eben erwähnte Methode zur Vorbereitung der Weine vor und nach der Inversionsprobe zu Grunde gelegt, dabei aber angenommen, dass auf 100 cc Wein stets mindestens 10 cc Bleiessig kämen. Letzteres geschah in der Absicht, möglichst voluminöse Niederschläge zu erzeugen.

In den Versuchen unter Auswaschen der Niederschläge kamen, bei beabsichtigter Ausfällung des Bleis, je 10 cc kaltgesättigter Lösungen von Soda oder neutralem, schwef-

felsaurem Natrium in Anwendung, also (S. 454 d. Z.) Überschüsse dieser Salze. Das Sulfat setzte man direct der mit Bleiessig gefällten, nicht filtrirten Flüssigkeit hinzu, die Soda dagegen zu dem mit den abgekühlten Waschwässern vereinigten Filtrate vom Bleiessigniederschlage. Wenn nicht gewaschen wurde und die Absicht vorlag, das Blei abzuscheiden, so fügte man entweder 10 cc der Sulfatlösung zu der mit Bleiessig versetzten Flüssigkeit vor dem Auffüllen zu 100 cc oder aber 5 cc der Sodalösung zu 50 cc des Filtrates von der wieder auf 100 cc gebrachten Flüssigkeit. Im letzteren Falle wurde natürlich der stattgehabten Verdünnung von 10:11 Rechnung getragen. Diese Angaben gelten für die Anwendung von 10 cc Bleiessig. Wenn mehr von letzterem zugesetzt worden war, so wurden auch die eventuellen Zusätze von Sulfat oder Soda in entsprechender Weise erhöht. Wie man sieht (vgl. S. 556 d. Z.), wurde bei Anwendung des Sulfates, ebenso wie bei Unterlassung der Abscheidung des Bleis, nur einmal filtrirt, bei Gebrauch von Soda aber zweimal.

Da nach meinen früheren Untersuchungen (S. 580 d. Z.) überschüssiger Bleiessig beim Stehenlassen der Flüssigkeiten das Reduktionsvermögen von Invertzuckerlösungen herabdrücken kann, so wurde nach dem Zusatze des Bleiessigs nur  $\frac{1}{4}$  Stunde vor dem Filtriren oder dem Hinzufügen des Sulfates gewartet. Bei Unterlassung des Waschens wurde das Filtrat sofort verdünnt und titriert, sofern keine Soda zur Anwendung kommen sollte. Wenn gewaschen wurde, so führte ich dies thunlichst schnell aus und hielt, um auch eine etwaige Einwirkung (S. 579 d. Z.) des Bleiessigs auf den Invertzucker in der Hitze möglichst zu verhüten, das Filtrat bis zuletzt von den Waschwässern getrennt. Erst unmittelbar vor dem Verdünnen für die Titrirungen vereinigte ich das erstere mit den rasch abgekühlten Waschflüssigkeiten. Die Untersuchung geschah stets sofort nach Beendigung des Auswaschens und dem Abkühlen. Nach dem Zusatze des Sulfates war keine Zersetzung von Zucker beim Stehen oder in der Hitze mehr zu befürchten, da ja beim völligen Ausfällen von Bleiessig mit schwefelsaurem Natrium neutrale Flüssigkeiten resultieren (S. 454 d. Z.) und das Sulfat auf den Invertzucker nicht zersetzend einwirkt. (S. 556 d. Z.) Bei Anwendung von Soda erfolgte deren Zusatz in den Versuchen ohne Waschen, sobald genügend Filtrat vom Bleiessigniederschlage vorhanden war. Um den Einfluss (S. 556 d. Z.) der überschüssigen Soda beim Stehenlassen und in der Wärme möglichst zu verhüten, wurde bei den Ver-

<sup>12)</sup> Man kann auch über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen; vgl. Z. d. Vereins f. d. Rübenz. des deutsch. Reichs 1890, 282.

suchen mit und ohne Waschen ebenfalls schon  $\frac{1}{4}$  Stunde nach Zusatz jenes Salzes abfiltrirt. Auch im Übrigen wurde so verfahren wie nach der Bleiessigfällung, nur neutralisierte ich das erste Filtrat sogleich mit verdünnter Schwefelsäure, sofern gewaschen wurde. Dass das dabei entstehende schwefelsaure Natrium, ebenso wie das bei der anderen Methode zur Ausfällung des Bleis verwendete (s. o.), keinerlei Einfluss auf die Titrirungen ausüben und auch bei längerer Einwirkung in der Kälte oder Hitze nicht das Reductionsvermögen des Invertzuckers beeinflussen konnte, habe ich bereits (S. 556 d. Z.) gezeigt.

Bei den Versuchen ohne Waschen wurde durch bedeckte Trichter und mit Hülfe von nicht befeuchtetem Papier in trockene Kolben filtrirt. Das Auswaschen geschah, der schnelleren Beendigung halber, mit siedendem Wasser und wurde fortgesetzt, bis das letzte Waschwasser Fehling'sche Lösung durchaus nicht mehr reducirt. Um Verluste durch die Anstellung dieser Prüfung zu vermeiden, nahm ich diese erst nach 15—20 maligem Waschen vor. Das Abfiltriren der durch Bleiessig mit oder ohne spätere Anwendung von Natriumsulfat erzeugten Niederschläge ging nur ziemlich langsam von statten. Dagegen erfolgte das Filtriren beim Auswaschen schnell, wenn die Fällungen auf den Filtern zusammengespritzt wurden, weshalb dies immer geschehen ist. Zur weiteren Beschleunigung des Waschens wurden die Niederschläge auf den Filtern mit dem Waschwasser unter Anwendung von Hornlöffelchen durchgerührt, wobei niemals trübe Filtrate resultirt sind. Beim Auswaschen des kohlensauren Bleis war das Durchröhren nicht thunlich, da dies schon an sich Neigung hat, trübe Filtrate zu liefern. Dagegen wurde auch dieser Niederschlag beim Waschen zusammengespritzt.

Für die Titrirungen wurden die zuckerreicher Flüssigkeiten auf Gehalte von etwa 0,5 Proc. Zucker verdünnt. Die Titrirung selbst geschah in der bereits mehrfach von mir beschriebenen Weise, welche derjenigen der von Soxhlet studirten Formen der Methode entspricht, bei welcher die alkalische Kupferlösung mit 4 Vol. Wasser verdünnt wird. Von letzterer brachte ich aber auch hier jedesmal nur 10 cc zur Anwendung. Es beträgt unter diesen Umständen das Totalvolum der 2 Minuten zu kochenden Flüssigkeit bei der Untersuchung etwa 0,5 proc. Invertzuckerlösungen ungefähr 60 cc, indem es besteht aus: 10 cc Fehling'scher Lösung, 40 cc Wasser und etwa 10,3 cc der Zuckertlösungen. Wenn Flüssigkeiten mit weniger

als 0,5 Proc. Zucker zu untersuchen waren, so verringerte ich das Volum des bei jeder Titrirung zuzusetzenden Wassers in der Weise, dass das Totalvolum ebenfalls etwa 60 cc betrug (d. Z. 1892, 333; 1894, 236). Unter diesen Verhältnissen würden nach Soxhlet den 10 cc Fehling'scher Lösung 0,05154 g Invertzucker entsprechen.

Wenn nach Unterlassung der Abscheidung des Bleis aus sehr zuckerarmen Flüssigkeiten (Fall der nicht mit Zucker versetzten Weine; siehe unten) bei Anstellung der Endprüfung bei der Titrirung, durch Zusatz von Essigsäure und Ferrocyanikalium zu einer rasch abfiltrirten Probe der Flüssigkeit, sich eine Störung durch Abscheidung von Ferrocyanblei ergeben hat, so wurde jedesmal vor Zusatz des Ferrocyanikaliums das Blei durch Hinzufügen von schwefelsaurem Natrium zu der bereits angesäuerten Flüssigkeit, Abkühlen, 5 Minuten währendes Stehenlassen und Filtriren zum grössten Theile abgeschieden (d. Z. 1892, 293 u. 333).

Die Frage, ob bei den mitzutheilenden Versuchen die blosse Gegenwart der Überschüsse von Bleiessig oder Soda in den Filtraten einen merklichen Einfluss auf die Resultate der Titrirungen ausüben konnte, ist zu verneinen. Nach meinen früheren Befunden (d. Z. 1892, 333; 1894, 556) könnte nämlich der Einfluss der Soda in sämtlichen Fällen nur ein ganz verschwindend kleiner gewesen sein, selbst wenn man nicht berücksichtigen wollte, dass ja ein Theil der Soda bei der Ausfällung des Bleis zerstetzt wird, wobei das neutral reagirende essigsäure Natrium entsteht, welches die Titrirungen in keiner Weise beeinflusst (siehe Anhang). Und auch der Bleiessig kann bei den Versuchen ohne Entfernung des Bleis keinen nennenswerthen Einfluss auf die Resultate ausgeübt haben, denn bei früheren Versuchen (S. 236 d. Z.) hatte ich gefunden, dass man in Invertzuckerlösungen mit 0,1—20 Proc. Zucker, welche  $\frac{1}{10}$  Volum Bleiessig enthalten, beim Titriren nur etwa 0,03 bis 0,15 Proc. Invertzucker zu wenig findet. Dabei ist noch zu bedenken, dass bei der Weinanalyse ein Theil des Bleis mit dem Farbstoffe u. s. w. niederfällt. Ausserdem würde für einen und denselben Süsswein nach Anwendung derselben Volumen von Bleiessig der blosse Einfluss des letzteren bei den Titrirungen der nämliche gewesen sein, sei es dass man die Fällungen ausgewaschen hatte oder nicht. Und das Gleiche würde für die Soda gelten.

Die zu den nachfolgend aufgeführten Versuchen verwendete farblose, neutrale Invertzuckerlösung war nach der zweiten der

früher (d. Z. 1889, 477) von mir beschriebenen Methoden bereitet worden. Wie ich noch bemerken will, sind alle Versuche zum mindesten zweimal vorgenommen und die Mittel der gut unter einander übereinstimmenden Ergebnisse in die Tabellen eingesetzt worden.

### I. Versuche über den Einfluss des Volums des nur durch Bleiessig hervorgebrachten Niederschlags.

a) Bei der Bestimmung des fertig gebildeten reducirenden Zuckers. Ein tiefrother Verschnittwein mit 3,20 Proc. Roh-extract wurde neutralisiert, eingedampft, mit  $\frac{1}{10}$  Vol. Bleiessig ( $\frac{1}{10}$  vom angewandten Wein-volum) versetzt und wieder auf das ursprüngliche Vol. verdünnt. Bei der Untersuchung des Filtrats wurden 0,15 g als Invertzucker berechnete reducirende Substanz pro 100 cc des Weines gefunden. Von diesem Wein wurden nun je 100 cc neutralisiert, mit 4,77, 9,54, 19,07 bez. 38,14 g Invertzucker auf dem Wasserbade bis zu etwa 60 cc eingedampft<sup>13)</sup>, nach dem Erkalten mit 10 cc Bleiessig versetzt, sodann entweder wieder zu 100 cc aufgefüllt<sup>14)</sup> und filtrirt, ohne zu waschen, oder aber ohne Weiteres filtrirt, um den Niederschlag auszuwaschen. Durch Titrirung der farblosen Filtrate ergaben sich statt der in Anwendung gebrachten Totalmengen die in der Tabelle I aufgeführten Gramme Invertzucker.

Tabelle I.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
4,81	4,83	4,92
9,54	9,52	9,69
19,12	19,00	19,22
38,26	38,15	38,29

Bei den nachfolgenden Versuchen habe ich mich bestrebt, einen möglichst kräftigen Niederschlag zu erhalten, um dessen Einfluss zu studiren. Ich neutralisierte zu diesem Ende je 300 cc desselben Weines, setzte 4,77, 9,54, 19,07 bez. 39,42 g Invertzucker hinzu, dampfte auf etwa 60 cc ein, fügte nach dem Erkalten 20 cc Bleiessig hinzu,

<sup>13)</sup> Dass beim blassen Eindampfen (Wasserbad) neutraler Invertzuckerlösungen sowie neutralisierte Moste oder Süßweine kein Zucker zerstört wird, geht aus mehreren meiner Arbeiten hervor; vgl. d. Z. 1889, 538; 1894, 556.

<sup>14)</sup> Bei sämtlichen in dieser Abhandlung erwähnten Versuchen ohne Auswaschen der Niederschläge brachte ich beim Überspülern der eingedampften Flüssigkeiten in die Messkölbchen möglichst alles Ungelöste mit in diese hinein, um thunlichst den vollen Einfluss der Volumina der Bleiessigfällungen zu erzielen.

verdünnte, sofern nicht gewaschen werden sollte, auf 100 cc bez. bei der concentrirtesten Zuckerlösung auf 200 cc (im letzteren Falle wurde die stärkere Verdünnung beim Ausrechnen bedacht) und filtrirte<sup>15)</sup>. Anderenfalls wurde die Flüssigkeit ohne Weiteres filtrirt und der Niederschlag gewaschen. Hier gingen die Filtration und das Auswaschen natürlicherweise viel langsamer vor sich als bei der vorigen Versuchsreihe. Die bei diesen Versuchen durch Titrirung gefundenen Totalmengen an Grammen Invertzucker finden sich in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
5,15	5,18	5,22
9,96	9,95	9,99
19,53	19,51	19,52
39,93	39,90	39,87

b) Bei der Aufsuchung und Bestimmung der Saccharose auf Grund des Zuwachses des Reductionsvermögens bei der Behandlung mit Salzsäure. Wie bereits oben gesagt wurde, verwende ich bei der Inversionsprobe  $\frac{1}{10}$  vom Volum des Weines an Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 (bei 15°). Solche Säure enthält nach Kolb 19,9 g HCl in 100 g, also  $1,1 \times 19,9 = 21,89$  g HCl in 100 cc, wos nach 2,189 g HCl in den für 100 cc Wein anzuwendenden 10 cc der Säure enthalten sein würden. Aus letzterer Menge entstehen beim Neutralisiren mit Natronlauge 3,508 g<sup>16)</sup> Chlornatrium.

Es wurden nun je 100 cc des nämlichen Verschnittweines neutralisiert, mit 3,5 g Chlornatrium und 4,77, 9,54, 19,07 bez. 38,14 g Invertzucker versetzt, zu etwa 60 cc eingedampft und nach dem Erkalten mit 10 cc Bleiessig versetzt. Darauf verdünnte ich entweder wieder auf 100 cc und filtrirte, ohne den Niederschlag zu waschen, oder aber ich filtrirte ohne Weiteres und wusch aus. Die Tabelle III enthält die Ergebnisse dieser Versuchsreihe. Ich bemerke noch, dass das gegenwärtige Chlornatrium weder

<sup>15)</sup> Die Filtrate der auf 100 cc gebracht gewesenen Flüssigkeiten waren gelb. In je 50 cc derselben erzeugten 5 cc Bleiessig hellgelbe Fällungen. Die nunmehrigen Filtrate waren nur leicht gelblich gefärbt. Es hat sich also auch hier  $\frac{1}{10}$  vom Volum des ursprünglich angewandten Weines an Bleiessig als ausreichend erwiesen; vgl. d. Z. 1894, 236, 454. Ich bemerke noch, dass in allen Fällen der zweite Bleiessigniederschlag mit verdünnter Essigsäure eine gelblich gefärbte, nicht aber eine rothe Lösung liefert.

<sup>16)</sup> Nicht 3,206 g, wie ich irrtümlicherweise früher (d. Z. 1889, 538) gesagt hatte.

bei den Titrirungen noch beim Eindampfen einen Einfluss hat ausüben können, wie aus meinen früheren Untersuchungen hervorgeht (d. Z. 1889, 538; 1892, 333; 1894, 557).

Tabelle III.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
4,81	4,78	4,92
9,58	9,52	9,69
19,08	18,99	19,22
38,15	38,08	38,29

Ferner wurden je 300 cc desselben Verschnittweines neutralisiert, mit 3,5 g Kochsalz und 4,93, 9,86, 20,20 bez. 40,25 g Invertzucker bis auf etwa 60 cc eingeengt, um nach dem Erkalten 20 cc Bleiessig hinzuzufügen. Wenn das Auswaschen unterblieben sollte, so verdünnte man auf 100 cc bez. bei der concentrirtesten Zuckerlösung auf 200 cc und filtrirte<sup>17)</sup>). Bei den Versuchen mit Waschen unterblieb das Auffüllen zu 100 bez. 200 cc. Die erhaltenen Resultate stelle ich in Tabelle IV zusammen.

Tabelle IV.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
5,24	5,24	5,38
10,25	10,18	10,31
20,60	20,49	20,65
40,69	40,47	40,70

## II. Versuche über den Einfluss des Gesammtvolums der nach einander durch Bleiessig und Glaubersalz erzeugten Niederschläge.

a) Bei der Bestimmung des fertig gebildeten reducirenden Zuckers. In einem leichten, ziemlich hellrothen Wein vom Vesuv mit 2,30 Proc. Rohextract fand ich durch Neutralisiren, Verdampfen, Fällen mit  $\frac{1}{10}$  Vol. Bleiessig und  $\frac{1}{10}$  Vol. kaltgesättigter Natriumsulfatlösung, Wiederauffüllen, Filtriren und Titriren 0,12 g als Invertzucker

<sup>17)</sup> Die Filtrate der auf 100 cc gebracht gewesenen Flüssigkeiten waren gelb, aber die Farbung war eine etwas stärkere als bei den entsprechenden Versuchen ohne Chlornatrium (siehe oben). In je 50 cc dieser ersten Filtrate erzeugten 5 cc Bleiessig gelblichweisse Fallungen. Die jetzt resultirenden Filtrate waren gelb gefärbt, während in Abwesenheit von Chlornatrium nur gelbliche Flüssigkeiten erhalten worden waren. Die zweiten Bleiessigniederschläge lieferten mit verdunnter Essigsäure eine gelbliche Lösung. Auch die zweiten Filtrate gaben mit Bleiessig noch gelblichweisse Niederschläge. Aus dem Vergleiche der Resultate dieser Entfarbungsversuche mit den in entsprechender Weise ohne Chlornatrium enthaltenen (vgl. bei Tabelle II) geht hervor, dass letzteres Salz, in Folge der Bildung von Chlorblei, die Ausfallung des Farbstoffes etwas erschwert.

berechnete reducirende Substanz für 100 cc des Getränktes.

Es wurden nunmehr je 100 cc dieses Weines neutralisiert und mit 0,99, 2,46, 4,95, 10,00 bez. 20,00 g Invertzucker bis zu etwa 60 cc verdampft. Nach dem Erkalten fügte ich 10 cc Bleiessig und später, ohne den entstandenen Niederschlag beseitigt zu haben, 10 cc der Sulfatlösung hinzu, brachte sodann entweder wieder auf 100 cc und filtrirte, ohne zu waschen, oder ich filtrirte direct, um die Niederschläge auszuwaschen. Tabelle V gibt die bei diesen Versuchen durch Titrirung der farblosen Filtrate gefundenen Resultate wieder.

Tabelle V.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
1,08	1,05	1,11
2,59	2,58	2,58
5,04	4,93	5,07
10,14	10,01	10,12
19,98	19,96	20,12

Als ich den früheren Verschnittwein, in welchem ich jetzt unter Anwendung von schwefelsaurem Natrium 0,18 Proc. Zucker erkannt habe, genau in der soeben beschriebenen Weise behandelte, aber hier unter Zusatz von 1,09, 5,45, 10,90 bez. 21,79 g Invertzucker, fand ich die in Tabelle VI aufgeführten Zahlen.

Tabelle VI.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
1,24	1,23	1,27
5,72	5,69	5,63
11,07	11,14	11,08
21,80	21,80	21,97

Weiter wurden je 300 cc desselben Verschnittweines nach dem Neutralisiren, dem Zusatz von 4,97, 9,94, 19,88, 39,76 bez. 43,70 g Invertzucker, dem Verdampfen zu etwa 60 cc und dem Erkalten mit 20 cc Bleiessig und weiter, ohne vorher filtrirt zu haben, mit 20 cc der Sulfatlösung versetzt. Entweder verdünnte ich darauf zu 100 cc bez. bei den beiden concentrirtesten Zuckerlösungen auf 200 cc und filtrirte, ohne zu waschen, oder ich filtrirte ohne Weiteres

Tabelle VII.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
5,63	5,54	5,51
10,56	10,50	10,48
20,51	20,52	20,42
40,08	40,05	40,30
44,13	44,02	44,24

und wusch aus. Aus der Tabelle VII gehen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe hervor.

b) Bei der Aufsuchung und Bestimmung der Saccharose auf Grund der Zunahme des Reductionsvermögens bei der Behandlung mit Salzsäure. Je 100 cc des Verschnittweines, in welchem ich zuletzt, unter Anwendung von schwefelsaurem Natrium, 0,18 Proc. Zucker gefunden hatte, wurden nach dem Neutralisiren mit 3,5 g Kochsalz und 4,90, 9,80, 19,59 bez. 39,13 g Invertzucker bis auf etwa 60 cc concentrirt, nach dem Erkalten mit 10 cc Bleiessig und später, ohne vorhergegangene Filtration, mit 10 cc der Natriumsulfatlösung versetzt. Als dann füllte ich entweder wieder zu 100 cc auf und filtrirte, ohne auszuwaschen, oder ich filtrirte ohne Weiteres und wusch die Niederschläge. In der Tabelle VIII sind die gewonnenen Ergebnisse registrirt.

Tabelle VIII.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
5,04	5,01	5,08
9,96	9,90	9,98
19,74	19,74	19,77
39,07	39,16	39,31

Von dem nämlichen Wein neutralisierte ich 300 cc, fügte 3,5 g Chlornatrium und 4,90, 9,80, 19,49 bez. 39,08 g Invertzucker hinzu, dampfte auf etwa 60 cc ein, versetzte nach dem Erkalten mit 20 cc Bleiessig sowie später, ohne filtrirt zu haben, mit 20 cc der Sulfatlösung und brachte, wenn das Waschen nicht beabsichtigt war, auf 100 cc bez. bei der concentrirtesten Zuckerlösung auf 200 cc, um nun zu filtriren. Bei bezweckter Ausführung des Waschens wurde dagegen nach dem Zusatze des Sulfates filtrirt, ohne die Flüssigkeiten aufgefüllt zu haben. Die Tabelle IX gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle IX.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
5,32	5,36	5,44
10,28	10,24	10,34
20,00	19,81	20,08
39,69	39,45	39,57

### III. Versuche über den Einfluss der Volumina der durch Bleiessig und Soda bewirkten Niederschläge.

a) Bei der Bestimmung des fertig gebildeten reducirenden Zuckers. Als ich 250 cc des obigen Verschnittweines neutralisierte, einengte, mit 25 cc Bleiessig versetzte, wieder auf 250 cc verdünnte, zu 200 cc des Filtrates 20 cc einer kaltgesättigten Soda-

lösung fügte, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde filtrirte und titrirtte, fand ich für 100 cc des Weines 0,20 g als Invertzucker berechnete, reducirende Substanz. Beim Ausrechnen war natürlich die erfolgte Volumvermehrung der Flüssigkeit von 10 auf 11 berücksichtigt worden.

Von demselben Wein wurden ferner je 100 cc nach dem Neutralisiren mit 4,38, 8,76, 17,52 bez. 35,04 g Invertzucker bis auf etwa 60 cc eingedampft und in der Kälte mit 10 cc Bleiessig versetzt. Wenn das Auswaschen unterblieben sollte, so füllte ich nunmehr wieder zu 100 cc auf, versetzte 50 cc des Filtrates mit 5 cc der Sodalösung und filtrirte abermals. Bei der Ausrechnung wurde natürlich die im Verhältniss von 10 : 11 stattgehabte Volumvermehrung der Flüssigkeiten berücksichtigt. Sollte dagegen das Waschen vorgenommen werden, so war das Auffüllen zu 100 cc unnöthig, und es wurde dann ohne Weiteres die ganze Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag gewaschen, das erkalte Gesammtfiltrat mit 10 cc der Sodalösung versetzt und auch die so entstandene Fällung ausgewaschen. Aus der Tabelle X gehen die Resultate dieser Untersuchungen hervor.

Tabelle X.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
4,51	4,52	4,58
8,91	8,77	8,96
17,67	17,56	17,72
35,21	35,00	35,24

Weiter wurden je 300 cc des Weines nach dem Neutralisiren, dem Zusatze von 4,84, 9,77, 19,51 bez. 39,25 g Invertzucker und dem Einengen auf etwa 60 cc mit 20 cc Bleiessig versetzt. Darauf verdünnte man entweder auf 100 cc bez. bei der concentrirtesten Zuckerlösung auf 200 cc, fügte zur Hälfte (50 bez. 100 cc) der Filtrate 10 cc der Sodalösung und filtrirte, ohne zu waschen. Oder aber es unterblieb die Ergänzung zu 100 bez. 200 cc und die ganze Flüssigkeit wurde filtrirt, der Niederschlag gewaschen, nach dem Erkalten zum gesamten Filtrate 20 cc der Sodalösung gefügt, abermals filtrirt und gewaschen. Selbstredend wurde bei den Versuchen ohne Waschen den infolge des Sodazusatzes im Verhältnisse von 10 : 12 bez. 10 : 11 eingetretenen Volumvermehrungen

Tabelle XI.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
5,47	5,33	5,44
10,39	10,24	10,37
20,07	20,00	20,11
39,72	39,69	39,85

gen der Flüssigkeiten Rechnung getragen. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle XI zu finden.

b) Bei der Aufsuchung und Bestimmung der Saccharose auf Grund der Zunahme des Reductionsvermögens bei der Behandlung mit Salzsäure. Von demselben Verschnittweine wurden je 100 cc neutralisiert, mit 3,5 g Chlornatrium und 4,90, 10,50, 21,09 bez. 42,40 g Invertzucker zu etwa 60 cc concentrirt, sodann in der Kälte mit 10 cc Bleiessig versetzt. Die weitere Behandlung mit Soda u. s. w. geschah genau wie bei den Versuchen der Tabelle X. Die Resultate ergeben sich aus Tabelle XII.

Tabelle XII.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
5,06	5,06	5,10
10,65	10,58	10,70
21,18	21,13	21,29
42,59	42,39	42,60

Mit je 300 cc desselben Verschnittweines wurde genau ebenso verfahren wie bei den Versuchen der Tabelle XI, nur setzte man hier noch 3,5 g Kochsalz zu. Ausserdem betragen die hinzugefügten Mengen Invertzucker diesmal bez. 6,63, 13,41, 26,97 und 54,24 g. Tabelle XIII enthält die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Tabelle XIII.

Gefunden		Verlangt
ohne Waschen	mit Waschen	
7,27	7,31	7,28
14,05	14,01	14,01
27,67	27,49	27,57
54,87	54,93	54,84

Es sind in den hier mitgetheilten Versuchsreihen, nach Zusatz von Chlornatrium oder ohne einen solchen, sowohl bei blosser Anwendung von Bleiessig, als auch unter nachfolgender Ausfällung mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Natrium stets fast genau die gleichen Gehalte an Zucker gefunden worden, sei es, dass man die Niederschläge ausgewaschen hatte oder nicht. Ausserdem haben die gefundenen Zuckergehalte sehr gut mit den wirklich vorhandenen übereingestimmt. Hiernach erkläre ich das Auswaschen der Niederschläge bei der Weinanalyse für unbedingt überflüssig und empfiehle daher die allgemeine Abschaffung dieser umständlichen Operation. Auch bei der Analyse von Mosten wird das Auswaschen fortfallen können.

Was noch speciell den Sodaüberschusses anbelangt, so könnten bei Anwendung eines starken Sodaüberschusses und Vorliegen von

viel Zucker vielleicht schon merkliche Verluste an letzterem eintreten, wenn man das Filtrat, ohne es neutralisiert zu haben (s. o.), mit der heissen Waschflüssigkeit bis zur Beendigung des Auswaschens in Berühring liesse oder auch jene alkalische Flüssigkeit für sich so lange stehen liesse, da Soda bei längerer Einwirkung in der Kälte oder Hitze das Reductionsvermögen des Invertzuckers herabdrückt (S. 556 d. Z.). Dass man nach dem Auswaschen des blossen Bleiessigniederschlagens und namentlich der Sodafällung nicht ein Verdampfen der Flüssigkeiten auf dem Wasserbade vornehmen sollte, habe ich bereits gezeigt (S. 556 d. Z.). Im Falle des geschehenen Gebrauches von Soda müsste man vor dem Einengen neutralisieren. Nach der Abscheidung des Bleis durch Natriumsulfat würde das Eindampfen keinen Nachtheil mit sich bringen. Zum Schlusse erinnere ich nochmals (S. 236 d. Z.) daran, dass bei der Analyse von Weinen mit mehr als 1 Proc. Zucker, und natürlich auch von Mosten, die Entfernung des Bleis vor den Titirungen unterbleiben kann, wenn man nicht mehr als  $\frac{1}{10}$  Vol. Bleiessig (Ph. G. III) bei meiner Vorbereitungsmethode in Gebrauch bringt, und dass man im Falle der zuckerärmeren Weine am besten das schwefelsaure Natrium zur Ausfällung des Bleis benutzt (S. 236 d. Z.).

### Anhang.

1. Volum der feuchten Bleiessig-Sulfatfällung. In Folge der hier mitgetheilten Ergebnisse kam mir der Gedanke, bei dem hier erwähnten Verschnittweine das Volum des gesammelten, durch Bleiessig und schwefelsaures Natrium entstehenden Niederschlagens zu bestimmen. Es wurden zu diesem Zwecke 500 cc des Weines neutralisiert, eingedampft, mit 50 cc Bleiessig und später mit 50 cc kaltgesättigter Natriumsulfatlösung versetzt. Die Fällung wurde auf einem nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Ihr Gewicht betrug 16,9 g. Darauf trennte ich die Masse mit Vorsicht grösstentheils vom Filter ab, zerrieb sie fein und bestimmte von einem gewogenen Antheile das Volum unter Wasser. Hierzu wurden 10,45 g in ein trockenes 50 cc-Messkölbchen gebracht, aus einer Bürette allmählich und unter Schütteln mit etwa 30 cc Wasser versetzt und damit unter häufigem Umschwenken durch längere Zeit aufweichen lassen. Schliesslich füllte man genau zur Marke auf. Im Ganzen waren 47,2 cc Wasser verbraucht worden, so dass das Volum

des aufgequellten Niederschlages 2,8 cc betragen hat. Hieraus berechnet sich für die Gesammtfällung aus den 500 cc Wein ein Volum von 4,53 cc und für den aus 100 cc zu erhaltenden Niederschlag ein Volum von 0,90 cc. Man müsste somit, falls die ursprünglichen, nicht getrockneten Fällungen kein Hydratwasser enthalten sollten und sofern sie nicht Zucker mitniederrissen, bei Unterlassen des Auswaschens der Niederschläge in einem solchen Verschnittweine nach Erhöhung seines Zuckergehaltes bis auf 10, 20, 30, 40, 50 und 55 Proc. statt dessen 10,09, 20,18, 30,27, 40,36, 50,45 und 55,50 Proc. finden, wenn man im Übrigen nach meiner Methode arbeitete,  $\frac{1}{10}$  vom Vol. des Weines an Bleiessig anwendete und die Ausfällung des Bleis mit  $\frac{1}{10}$  Vol. gesättigter Natriumsulfatlösung hinzufügte. Trotz dessen habe ich bei den obigen Untersuchungen, selbst bei Vorhandensein von etwa 40 und 55 Proc. Zucker, ohne das Auswaschen immer fast genau die gleichen Gehalte an Zucker gefunden wie bei Vornahme des Waschens, auch wenn ich mich bemüht hatte, möglichst verzweifelte Umstände hervorzubringen. Die somit erwiesene Thatsache, dass das Volum der durch Bleiessig, mit und ohne nachfolgende Anwendung von schwefelsaurem oder kohlenstaurem Natrium, in Gegenwart oder Abwesenheit von Chlornatrium (die Menge des letzteren, welche der bei der Inversionsprobe zuzusetzenden Salzsäure entspricht) erzeugten Niederschläge bei der Zuckerbestimmung in Weinen keinen Einfluss auf die Resultate ausübt, wird wohl von einer stattfindenden geringen Mitfällung von Zucker abhängen.

2. Dauer des Auswaschens der Niederschläge und erforderliches Wasservolum. Weiter habe ich noch festgestellt, welche Zeit und welche Volumina heissen Wassers ungefähr erforderlich sein würden, um bei der Verarbeitung von je 100 cc verschieden süßer Weine die durch 10 cc Bleiessig ohne oder mit nachfolgender Abscheidung des Bleis durch Sulfat oder Soda (je 10 cc der kaltgesättigten Auflösungen) entstehenden Niederschläge völlig von Zucker zu befreien.

Dieselben Versuche wurden auch unter Zusatz von Chlornatrium vorgenommen, obgleich ja Chlorblei von heissem Wasser gelöst wird. Dabei kam dasjenige Gewicht Kochsalz zur Anwendung, welches der bei der Inversionsprobe zuzusetzenden Menge (siehe oben) Salzsäure entspricht. Um nicht allzu starke Niederschläge zu erhalten, ging ich von dem oben (Tab. V) erwähnten leichten, ziemlich hellrothen Vesuvweine mit etwa

2 Proc. an zuckerfreiem Extract und 0,12 Proc. Zucker aus. Die mit diesem Wein angestellten Versuche über die Frage des erforderlichen Volums an heissem Wasser, um die in Abwesenheit von Chlornatrium bei meiner Vorbereitungsmethode in 100 cc süßer Weine durch 10 cc Bleiessig und später durch 10 cc kaltgesättigter Sodalösung entstehenden Fällungen völlig auszuwaschen, habe ich zwar bereits mitgetheilt, führe aber die Resultate hier nochmals mit auf. Die Anstellung der hier in Betracht kommenden Untersuchungen ist nun folgende gewesen. Je 100 cc jenes Weines wurden neutralisiert, mit 5, 10 bez. 20 g Invertzucker und event. auch noch mit 3,5 g Kochsalz bis zu etwa 60 cc eingeeigt und mit 10 cc Bleiessig versetzt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wurde entweder direct filtrirt und ohne Decantation gewaschen, oder aber dies geschah erst nach Zusatz von 10 cc einer kaltgesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natrium und abermaligem  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehenlassen.

Zu den Versuchen mit Soda dienten die Gemische aus den Filtraten und den Waschwässern der blosen Bleiessigfällungen, welchen Flüssigkeiten man 10 cc einer kaltgesättigten Auflösung von Natriumcarbonat hinzufügte, um nach  $\frac{1}{4}$  Stunde zu filtriren und auszuwaschen. Von jedem Niederschlage fing ich die Waschwässer getrennt auf, nachdem die erste Flüssigkeit völlig abgetropft war, und maass dieselben nach dem Erkalten. Die Zeitdauer des Auswaschens wurde von dem Augenblicke des völligen Abtropfens jener ersten Flüssigkeiten an gerechnet, nach welchem man sofort die Niederschläge auf den Filtern zusammenspritzte, da dies das Waschen befördert. Sobald die Waschflüssigkeiten völlig abgelaufen waren, wurde neuerdings Wasser aufgegossen und so ohne Unterbrechung fortgefahren. Zur Beschleunigung der Operation rührte ich die durch Bleiessig mit und ohne Beihilfe von schwefelsaurem Natrium hervorgerufenen Fällungen auf den Filtern mit dem Waschwasser unter Gebrauch von Hornlöffelchen durch, was bei der Sodafällung nicht anging. Für die einzelnen Waschungen wurden möglichst geringe Mengen heissen Wassers genommen. Das Auswaschen dauerte fort, bis das letzte Filtrat Fehling'sche Lösung eben durchaus nicht mehr reducirt. Mit dieser Prüfung wurde, um grössere Flüssigkeitsverluste zu vermeiden, bei der Bleiessigfällung mit und ohne Sulfatzusatz erst nach 15 maligem und bei dem Soda-Niederschlage nach 8 maligem Waschen begonnen. Je nach der Stärke der alsdann noch aufgetretenen Reduction wusch ich 2—5 mal weiter, prüfte abermals das

letzte Filtrat auf Zucker u. s. f. Die Resultate dieser Untersuchungen sind die nachstehenden gewesen.

Tabelle XIV.

Verbrauch an Wasser in cc	In Abwesen- heit von Chlornatrium	Bei Gegen- wart von Chlornatrium
Für die blosse Bleiessig- fällung . . . . .	280 bis 370	300 bis 350
Für die vereinigte Blei- essig- u. Sulfatfällung	280 - 340	310 - 340
Für den blosen Soda- niederschlag . . . .	125 - 170	100 - 170

Tabelle XV.

Annähernde Dauer des Waschens in Stunden	Bei Abwesen- heit des Chlornatriums	In Gegenwart des Chlornatriums
Für den blosen Bei- essigniederschlag . .	3 $\frac{3}{4}$ bis 5	3 bis 4
Für die vereinigte Blei- essig- u. Sulfatfällung	3 - 4 $\frac{1}{4}$	2 $\frac{1}{2}$ - 4
Für den blosen Soda- niederschlag . . . .	1 $\frac{1}{2}$ - 1 $\frac{3}{4}$	1 $\frac{1}{4}$ - 1 $\frac{3}{4}$

Wie man sieht, haben das schwefelsaure Blei und das Chlorid insofern einen Einfluss ausgeübt, als bei ihrer Gegenwart, in Folge des schnelleren Filtriren, das Auswaschen im Allgemeinen merklich früher beendet war, ohne dass aber weniger Wasser erforderlich gewesen wäre. Beim Waschen des Soda-niederschlags hat sich eine solche Wirkung des Chlorbleis nicht erkennen lassen. Vor Allem geht aus den Versuchen die Umständlichkeit des Auswaschens hervor.

3. Verhalten des essigsauren Natriums bei der Fehling'schen Titrirung. Oben sagte ich, dass das essigsaurer Natrium in keiner Weise die Resultate der Fehling'schen Titrirungen beeinflusst. Das Salz bildet sich u. a. auch, wenn man durch Natronlauge neutralisierte Weine mit Bleiessig behandelt, sowie bei der Zerlegung des Überschusses an letzterem und des bei der Ausfällung nicht abgestumpfter Weine mit überschüssigem Bleiessig jedenfalls entstehenden neutralen essigsauren Bleis. Dass Natriumacetat keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Titrirung des Milchzuckers ausübt, hatte ich bereit erwähnt (d. Z. 1892, 293). Und das Gleiche gilt, wie zu erwarten war, für den Invertzucker, indem je 10 cc Fehling'scher Lösung, nach Zusatz von 40 cc Wasser, sowohl in Gegenwart als bei Abwesenheit von 1 und 2 g reinen, krystallisierten essigsauren Natriums, bei 2 Minuten währendem Sieden 10,30 cc einer 0,5 proc. Invertzuckerlösung zur genauen Reduction verbraucht haben.

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

## Elektrochemie.

Zur Herstellung von Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle werden nach L. M. Bullier (D.R.P. No. 77163) in einem elektrischen Ofen, z. B. nach dem System „Moissan“, eine Mischung aus Kohlenstoff mit einem Oxyd des in Form seines Carbids zu gewinnenden Alkalierdmalles erhitzt. Das in dem Ofen erhaltene Product bildet nach Abkühlung eine krystallinische, dunkelfarbige Masse, welche aus einem Carbide des in der angewendeten Mischung enthaltenen Metalles besteht. (Vgl. S. 562 d. Z.)

Wenn man 56 Th. Calciumoxyd bez. gebrannten Kalk und 36 Th. Kohlenstoff (Zuckerkohle, Holzkohle, Russ oder dergl.) anwendet, erhält man etwa der Formel  $C_2 Ca$  entsprechendes Calciumcarbid. Fügt man einen Kalküberschuss zu, so kann man Carbide verschiedener Zusammensetzung erhalten. Man erhält ebenso und ebenfalls mit Leichtigkeit die Carbide des Baryums und Strontiums. Selbstverständlich kann man auch das Oxyd des betreffenden Metalles durch sein Carbonat oder jeden anderen alkalierdmallhaltigen Körper ersetzen.

Die auf solche Weise erhaltenen Carbide der Erdalkalimetalle können die verschiedenartigste Anwendung erfahren. Sie können durch einfache Wirkung von Wasser reines Acetylen liefern, bei dem Calciumcarbid ( $C_2 Ca$ ) hat man Mischungen von Kohlenwasserstoffen wechselnder Zusammensetzung. So liefert beispielsweise 1 k Calciumcarbid ( $C_2 Ca$ ) etwa 440 l Acetylen. Da mit Hülfe des vorliegenden Verfahrens die Carbide im Grossen für einen Gestehungspreis gewonnen werden, welcher abhängig ist von der nothwendigen elektromotorischen Kraft, so kann man mit Rücksicht auf die herstellbaren grossen Mengen von Carbid auch ganz beträchtliche Mengen von Acetylen und unter gewissen Bedingungen auch Verbindungen von der Gruppe des Acetylens zu einem mässigen bez. begrenzten Preis erzeugen. Man kann dasselbe praktisch verwenden, so zur Herstellung von Dijodoform, von Cyanwasserstoffssäure, von Cyanverbindungen.

Endlich kann das Acetylen auch zur Beleuchtung dienen; es polymerisiert sich unter der Einwirkung von Wärme und kann so eine Reihe von Verbindungen liefern, von denen das Benzol erwähnt werden mag.

Elektrolytische Metallabscheidung. Nach A. Coehn (D.R.P. No. 75482) hat sich in allen den Fällen, wo das Auftreten von Wasserstoff den Grund für die unzu-