

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 10.

Über den Einfluss, welchen die Gegenwart von Bleiessig auf das Ergebniss der Titrirung des Milchzuckers nach Fehling-Soxhlet ausübt.

Von

Arthur Borntraeger.

Bei Gegenwart von Bleiessig erfordert ein bestimmtes Volum der Fehling'schen Lösung mehr Milchzucker zur völligen Reduction als in Abwesenheit jenes Bleisalzes¹⁾.

zweckmässigste. Der von mir benutzte, völlig kupferfreie Bleiessig war von Trommsdorff unter dem Namen „Liquor Plumbi acetici basici Ph. G. II.“ bezogen worden. Derselbe wies bei 15° ein spec. G. von 1,250 auf.

Die Resultate der einzelnen von mir angestellten Versuche habe ich in der nachfolgenden Tabelle vereinigt.

Um das Abmessen des Bleiessigs genauer ausführen zu können, nahm ich vom dritten Versuche ab stets die 10fache Menge der auf 10 Vol. verdünnten Bleilösung.

Angewandte cc Bleiessig	1	0,5	0,3	0,2	0,15	0,10	0,075	0,050	—
Verbr. cc Milchzuckerlösung . .	8,70	7,90	7,40	7,25	7,15	6,95	6,90	6,85	6,75
Gef. Proc. Milchzucker	0,777	0,856	0,914	0,932	0,945	0,973	0,980	0,987	1,001

Im ersteren Falle wird man demnach in Flüssigkeiten zu wenig Milchzucker finden. Diesen Einfluss des Bleiessigs bei der Titrirung habe ich näher festgestellt.

Bei den einzelnen Versuchen führte ich die Titrirungen, in Gegenwart oder in Abwesenheit von Bleiessig, stets durch 6 bis 7 Minuten langes Kochen der mit 4 Vol. Wasser verdünnten Fehling'schen Flüssigkeit mit einer 1 proc. Milchzuckerlösung aus. Dabei wurde das Mittel der beiden letzten, höchstens um 0,1 cc unter einander abweichenden Resultate als der richtige Werth angenommen, sofern bei der einen Titrirung in dem klaren, mit Essigsäure angesäuerten Filtrate noch eben eine Spur Kupfer durch Ferrocyankalium angezeigt wurde, nicht aber mehr im Filtrate von dem anderen Versuche. Jedesmal kamen 10 cc der erst unmittelbar vor der Anwendung gemischten Fehling'schen Lösung zum Gebrauche. Nach Soxhlet (J. pr. Ch. 21) würde dies Volum, ohne oder auch nach Verdünnung durch 4 Vol. Wasser, von 0,0676 g Milchzucker bei 6 bis 7 Minuten währendem Sieden reducirt werden. Es kommt nach ihm zwar kaum auf den Grad der Verdünnung der Milchzuckerlösung an, doch empfahl er die Anwendung von etwa 0,5 bis 1,5 proc. Lösungen als die

Nach Zusatz von 1 cc Bleiessig gab das nach dem Umschütteln wieder völlig klar gewordene, blaue Gemisch beim Sieden nicht den bekannten schön rothen, sondern einen gelborangefarbenen Niederschlag, dessen Farbe zuletzt in Orange überging. In Anwesenheit von 0,5 cc Bleiessig fiel in der Hitze zunächst ein orangefarbiger Körper aus, welcher bei fortgesetztem Kochen gelbroth wurde. Mit 0,3 cc Bleiessig ergab sich ein am Schlusse des Siedens etwas schmutziger Niederschlag. Unter Anwendung von 0,2 cc und von weniger Bleilösung ging die Farbe des Niederschlages mehr und mehr in ein reineres Roth über.

Was die scharfe Erkennung des Endpunktes der Reaction durch Ansäuern einer sehr rasch klar abfiltrirten Probe der 6 bis 7 Minuten gekochten Flüssigkeiten mit Essigsäure und Zusatz von Ferrocyankaliumlösung anbelangt, so wurde dieselbe bei den beiden ersten unter jenen Versuchen dadurch erschwert, dass das Ferrocyankalium bei Zusatz desselben zu den heissen oder kalten Filtraten den bekannten weissen Niederschlag von Ferrocyanblei erzeugte, und zwar bei Anwendung von 1 cc Bleiessig in der Hitze fast unmittelbar und in der Kälte sofort, bei Gegenwart von 0,5 cc der Bleilösung in der Hitze erst nach einiger Zeit und in der Kälte fast augenblicklich. Bei dem zweiten Versuche hätte nun zwar die Farbe der

¹⁾ Neutrales Natriumacetat ist ohne Einfluss auf die Titrirung.

Flüssigkeit in dem kurzen Zeitraume vor dem Ausfallen des Ferrocyanbleis, sowie die Färbung dieses letzteren (nicht reinweiss, sondern röthlichweiss in Gegenwart von Kupfer) ziemlich genau erkennen lassen, ob noch Kupfer in Lösung war. Ich zog es aber der Vorsicht halber doch vor, auch bei diesem, wie bei dem ersten Versuche, durch Zusatz von etwas überschüssiger, kalt gesättigter Natriumsulfatlösung zu dem heissen, mit Essigsäure sauer gemachten Filtrate, tüchtiges Schütteln, Abkühlen mit Wasser und 5 Minuten langes Stehenlassen die Hauptmenge des Bleis auszufällen, um dann das nunmehrige Filtrat mit Ferrocyankalium zu prüfen. Alsdann ergab sich selbst bei längerem Stehenlassen nie mehr ein Niederschlag von Ferrocyanblei. Bei den unter Anwendung von nur 0,3 cc Bleiessig erhaltenen Filtraten konnte dieser Umweg schon erspart werden, da dieselben nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz selbst in der Kälte nicht sehr rasch mehr den weissen Niederschlag lieferten, so dass man hinreichend Zeit hatte, vor Eintreten der Fällung die Farbe der Mischung zu beobachten. Und dies wurde natürlich immer leichter bei den Versuchen mit weniger Bleiessig, so dass unter Zusatz von nur 0,1 cc des letzteren sich erst beim Stehen des angesäuerten Filtrates in der Kälte mit Ferrocyankalium über Nacht ein geringer Niederschlag bildete.

Sollte es bei der Analyse Milchzucker enthaltender Flüssigkeiten nothwendig werden, grössere Mengen von Bleiessig anzuwenden, um die Lösungen für die Titirungen vorzubereiten, so müsste man nach obigen Versuchen vor Anstellung der Fehling-Soxhlet'schen Probe das Blei ausfällen. Zu diesem Behufe ziehe ich die Anwendung von Natriumsulfat derjenigen von kohlens. Natrium (neutrale Salze) vor. Ich fand nämlich, dass der Zusatz von 5 cc einer bei 15° gesättigten, also etwa 12 proc. Lösung von schwefels. Natrium bei der vorchriftsmässig ausgeführten Titirung von 10 cc derselben Fehling'schen Lösung (vierfach verdünnt) mit jener 1 proc. Milchzuckerlösung bei einer Kochdauer von 6 bis 7 Minuten ohne irgend welchen Einfluss auf das Resultat blieb. Von jener Sulfatlösung genügten 4, nicht aber 3,5 cc, um aus einem Gemische von 50 cc Wasser mit 5 cc des Bleiessigs vollständig das Blei zu entfernen. Im ersten Falle gab mit dem Filtrate Bleiessig und im zweiten schwefels. Natrium sofort eine Fällung. Dagegen wurden bei Gegenwart von kohlens. Natrium 10 cc der Fehling'schen Lösung

durch etwas weniger Milchzucker reducirt als in Abwesenheit jenes Salzes. Unter den gewohnten Umständen waren nämlich zur genauen Reduction von 10 cc derselben Fehling'schen Lösung bei Anwesenheit von 5, 3, 2, 1 und 0,5 cc einer bei 15° gesättigten Sodalösung bez. 6,60, 6,65, 6,68, 6,70 und 6,72 cc jener 1 proc. Milchzuckerlösung erforderlich statt der 6,75 cc, welche bei Abwesenheit von Natriumcarbonat verbraucht wurden. Man müsste also bei Anwendung von Soda zur Ausfällung des Bleis jedenfalls vorsichtiger zu Werke gehen als bei Benutzung von schwefels. Natrium. Für die Abscheidung des Bleis aus einer Mischung von 50 cc Wasser und 5 cc jenes Bleiessigs erkannte ich 2,5 cc, nicht aber 2 cc jener Sodalösung bei 5 Minuten währendem Stehenlassen als ausreichend. Im ersteren Falle bewirkte im Filtrate Bleiessig, im zweiten kohlens. Natrium sofort eine Fällung.

Saures weinsaures Kalium als Ausgangspunkt für die Acidimetrie und Alkalimetrie.

Von

Arthur Borntraeger.

Vor Kurzem (Z. anal. 1892, 43) habe ich von der Anwendung des Kaliumbitartrats zur Controle des Titors der Normallaugen gehandelt. Ich möchte nun hier noch kurz darauf hinweisen, dass man sich desselben Salzes auch bedienen kann, um rasch Normallaugen zu bereiten, und zwar ohne dass es nöthig ist, zunächst eine Normalsäure darzustellen, wie dies hingegen bei der Bereitung der Normallaugen nach der üblichen Methode zu geschehen hat. Bei letzterer wird bekanntlich zunächst eine Normalsäure hergestellt, deren Titer man mit kohlensaurem Natrium oder kohlensaurem Calcium controllirt. Bei dem von mir vorgeschlagenen Systeme wird dagegen direct eine kohlen-säurefreie, grob annähernd normale Lauge bereitet, deren Titer man mit abgewogenen Mengen chemisch reinen Bitartrats in der Hitze genau feststellt, um dann entweder die Lauge so zu belassen, wie man sie gefunden hat, oder dieselbe genau auf die normale Stärke zu verdünnen. Ersteres Verfahren empfiehlt sich namentlich dann, wenn man eine kohlen-säurefreie Lauge erhalten will. Natürlich ist bei Anwendung einer solchen Lösung zu berücksichtigen, dass dieselbe das Molecül des Alkalihydrats