

Zahlen bedeuten den Procentgehalt an Schwefel im Pyrit (stets mit ungefähr 1 g Substanz ermittelt).

Hieraus glaube ich folgende Schlussfolgerungen mit aller Sicherheit ableiten zu können:

1. Meine Methode von 1881, also nasse Aufschliessung des Pyrits und Entfernung des Eisens durch Ammoniak vor Ausfällung der Schwefelsäure, gibt vollkommen übereinstimmende Resultate mit der Salpeter-Soda-Schmelze nach Fresenius. Auch wenn man den ersten der Versuche b), als vermuthlich zu hoch, ausschalten wollte, kommt das Mittel auf 52,32 Proc., also nur um 0,10 Proc. abweichend vom Mittel der Versuche nach der Methode von Fresenius, während in dessen eigenem Laboratorium nach seiner Methode die Resultate weit grössere Abweichungen von einander zeigten, nämlich zwischen 43,74 bis 44,04 bez. 43,70 bis 43,96 Proc. schwankten (Z. anal. 19 S. 53).

2. Sowohl durch die eben erwiesene Thatsache, als auch durch die jedesmalige directe Prüfung des Eisenniederschlags ist es nachgewiesen, dass dieser bei richtiger Behandlung (vgl. oben) keine Schwefelsäure zurückhält. Hierin stimmen die ganz unabhängigen Beobachtungen von Barbezat und Obregia mit den meinigen überein.

3. Der frühere Ausspruch von Jannasch und Richards, dass mein Verfahren vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus zu verwerfen sei, hat keine Anwendung auf das von mir 1881 beschriebene Verfahren. Vielmehr ist dieses ganz ebenso genau, wie dasjenige von Fresenius, und hat vor diesem den Vorzug, dass es viel weniger Zeit und viel weniger Geschicklichkeit (letzteres für Fabriklaboratorien doch nicht unwichtig!) erfordert, dass viel leichter mehrere Analysen auf einmal gemacht werden können, dass dabei keine Platintiegel ruiniert werden, und dass im Falle des Vorkommens von Schwerspath und Bleiglanz deren Schwefel nicht mitbestimmt ward (den man ja in den höchst seltenen Fällen, wo es darauf ankäme, durch Schmelzen des Aufschliessungsrückstandes mit Soda auch noch bestimmen kann). Hiernach verdient nach wie vor meine Methode von 1881 als eine völlig genaue gerade wegen ihrer leichteren und schnelleren Ausführbarkeit den Vorzug bei der Schwefelbestimmung im Pyrit.

4. Auch meine ältere Methode (a), wobei das Eisen nicht entfernt wird, gibt, ganz

wie ich dies schon 1881 gefunden hatte, nur um wenig niedrigere Resultate als die Methoden b) und c), nämlich 0,17 bez. 0,19 Proc. Im Jahre 1889 hatte ich 0,18 Proc. gefunden. Dass der Unterschied bei den Versuchen von Jannasch und Richards viel grösser war, liegt vielleicht daran, dass sie ausserordentlich lange und heftig glühten, wie man dies nicht für gewöhnlich thut. Man kann also mit dieser schnellen Methode für den täglichen Fabrikgebrauch noch ganz ausreichend genaue Resultate erzielen; doch ist natürlich für alle wichtigeren Fälle, also z. B. bei Käufen und Verkäufen grösserer Posten, meine neuere Methode vorzuziehen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium  
des Polytechnikums.

## Über die Bestimmungen des Zuckers und über die polarimetrischen Untersuchungen bei Süssweinen.<sup>1)</sup>

Von

Dr. Arthur Bornträger in Rom.

Einleitung. Bekanntlich besteht der Zucker der Weinmoste und der natürlichen oder alkoholisirten Süssweine aus wechselnden Mengen von Dextrose und Lävulose, häufig mit einem Überschusse an letzterer. Es sind bereits mehrere Abhandlungen über das in Mosten und Süssweinen anzutreffende Verhältniss zwischen Dextrose und Lävulose veröffentlicht worden. Einige dieser Arbeiten stammen aus jüngster Zeit her. Ich erachte es daher für zweckmässig, meine während einer längeren Praxis in diesem Theile der angewandten Chemie gesammelten Erfahrungen zu veröffentlichen.

Das am häufigsten angewandte System, um den Gehalt von Mosten oder Weinen (frei von Saccharose) an Zucker und die Natur des letzteren festzustellen, besteht einerseits in der Anwendung des Verfahrens von Fehling bezw. Fehling-Soxhlet, welches einen je nach den Umständen mehr oder weniger genauen Ausdruck für die in 100 cc Most oder Wein enthaltene Menge Zucker liefert, und andererseits in der Ausführung der polarimetrischen Beobachtungen, aus deren Resultaten, im Zusammenhange mit denjenigen des Verfahrens von Fehling-Soxhlet, man ableiten kann, ob der Zucker

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde im Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle del Regno d'Italia ausgeführt.  
Der Verfasser.

einen mehr oder weniger grossen Überschuss an Dextrose oder Lävulose enthält, oder ob gleich grosse Mengen dieser beiden Zuckerarten zugegen sind.

Schon bei anderer Gelegenheit<sup>2)</sup> habe ich hervorgehoben, dass die Gesamtmenge des Zuckers im Weine bis jetzt nicht genau bestimmt werden kann, ausgenommen der Fall, dass völlig oder fast gleich grosse Mengen von Dextrose und Lävulose vorhanden wären, oder mit anderen Worten, dass Invertzucker vorläge. In derselben Abhandlung bemerkte ich, dass im Allgemeinen auch die Berechnungen, welche auf die polarimetrischen Beobachtungen gegründet sind, sofern sie dahin zielen, getrennt und genau die Gehalte an Dextrose und Lävulose in einem Weine festzustellen, nur einen relativen Werth besitzen. Einerseits spielt bei jenen Berechnungen auch jene Gesamtmenge der Zuckerarten eine Rolle, welche, wie ich schon sagte, nur selten scharf zu bestimmen ist. Andererseits ist bis jetzt weder das Reductions-, noch das Rotationsvermögen der Lävulose mit genügender Sicherheit bekannt. In der That kann man gegenwärtig noch nicht mit Sicherheit angeben, welcher von den vielen Chemikern, die diese Zuckerart studirten, die wirklich reine Lävulose in Händen gehabt habe. Ich rieth deshalb damals (a. a. O. S. 341 u. 345), davon abzusehen, getrennt und genau die in einem Süssweine vorkommenden Mengen Dextrose und Lävulose berechnen zu wollen, und empfahl sich darauf zu beschränken, festzustellen, ob der vorhandene Zucker Invertzucker sei oder ob derselbe einen sehr grossen, grossen oder kleinen Überschuss an Lävulose oder Dextrose enthalte. Jenen Vorschlag halte ich auch jetzt noch aufrecht.

Ich hob damals (a. a. O. S. 346) ferner noch hervor, dass aus den an Zucker und Alkohol sehr reichen Weinen vor den optischen Beobachtungen der Alkohol zu entfernen sei, wie man dies bereits vor Anstellung der Fehling-Soxhlet'schen Titrationen zu thun pflegt, weil die Gegenwart des Alkohols sehr merklich die Ergebnisse der Polarisation beeinflussen würde, wenn viel Alkohol und gleichzeitig viel reducirender, linksdrehender Zucker zugegen ist.

Ich beschrieb in jener Abhandlung ferner noch die Art und Weise, wie ich die Weine für die optischen Untersuchungen und die Fehling-Soxhlet'schen Titrationen vorzubereiten pflege, und zwar vor und nach ihrer Behandlung mit Salzsäure, welche

letztere dazu dient, um eventuell vorhandene Saccharose zu invertiren und in der Folge ihren Nachweis zu gestatten.

Die Ausführung des Verfahrens, welches ich bei Hunderten von Süssweinanalysen erprobt habe, welches ich jetzt noch anwende (a. a. O. S. 332) ist folgendes:

Der Wein wird in der Kälte mit Natron- oder Kalilauge genau neutralisirt, sodann zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade etwas eingedampft, wobei keine alkalische Reaction eintreten darf, in einen Messkolben übergespült, nach dem Erkalten mit mässigen Mengen Bleiessigs ausgefällt, wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefüllt und durch ein trocknes Filter gegeben. Das Filtrat, welches von neutraler oder schwach saurer, nicht aber von alkalischer Reaction sein muss<sup>3)</sup>, ist nach eintägigem Stehen ohne Weiteres geeignet für die optischen Beobachtungen und, nach zweckentsprechender Verdünnung, auch für die Titrationen nach Fehling-Soxhlet.

Ich bemerke schon hier, dass ich bei allen weissen und rothen Weinen, einschliesslich der tiefrothen Weine von Sicilien und Apulien, welche ich seither untersucht habe, und welche nach Hunderten zählen, eine genügende Aufhellung erreicht habe, um die Filtrate im Saccharimeter Soleil-Ventzke (Halbschatten-Apparat von Schmidt & Haensch) im Rohre von 20 cm Länge beobachten zu können, ohne dass die Flüssigkeiten eine alkalische Reaction gezeigt hätten.

Dies gelang jedoch nicht mehr bei der Analyse tiefbrauner Malagaweine, welche, um im Rohre von nur 5 cm Länge beobachtet werden zu können, eines solchen Volumens von Bleiessig bedurften, dass das Filtrat eine mehr oder weniger starke alkalische Reaction aufwies. Für diese Weine ist es rathsam, zunächst in der gewöhnlichen Weise zu verfahren, aber sodann das Filtrat mit Essigsäure neutral oder schwach sauer zu machen und auf das doppelte Volum zu verdünnen, um sodann die optischen Untersuchungen im Rohre von 10 cm Länge vorzunehmen. Die so gefundene Drehung ist natürlicherweise mit 4 zu multipliciren, weil einerseits die Flüssigkeit auf das doppelte Volum gebracht worden war und weil andererseits gewöhnlich die Rotationsangaben auf ein Rohr von 20 cm Länge bezogen

<sup>3)</sup> Sollte man durch unvorsichtigen Zusatz von Bleiessig ein alkalisch reagirendes Filtrat erhalten haben, so kann man mit einem Tropfen Eisessig neutralisiren oder schwach ansäuern. Hierdurch wird das Volum der Flüssigkeit nicht namhaft verändert. Am besten aber wiederholt man den Versuch mit grösserer Vorsicht.

<sup>2)</sup> L'Orosi 11 (1888) S. 338 u. 339.

werden. Selbstredend muss auch bei der Berechnung der Resultate der Fehling-Soxhlet'schen Titirungen jener Verdünnung der Flüssigkeit auf das doppelte Volum Rechnung getragen werden.

Behufs des Nachweises von Saccharose erhitzt man den Wein  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit  $\frac{1}{10}$  Vol. Salzsäure von 1,1 spec. G. auf 65 bis 70°, um nach dem Erkalten zu neutralisiren und wie oben weiter zu verfahren.

#### Begründung des von mir befolgten Verfahrens.

Da diese Arbeitsweise in verschiedenen Punkten von den von anderen Verfassern vorgeschlagenen Verfahren abweicht, so erachte ich es für zweckmässig, die Genauigkeit meines Verfahrens zu beweisen, welches in sich die Vortheile vereinigt, möglichst alle ernstlichen Fehlerquellen zu vermeiden, bequem ausführbar zu sein und alle Volumreductionen (durch Berechnung) auszuschliessen, welche letzteren bei anderen Verfahren erforderlich sind, und zwar in Folge der Vermehrung des Volums des Weins durch den Zusatz der Salzsäure, des Bleiessigs und der Lösungen von kohlen saurem oder schwefelsaurem Natrium.

Ich werde daher suchen, getrennt die Zulässigkeit der einzelnen Arbeiten darzuthun, welchen ich die Weine vor der optischen Untersuchung und der Fehling-Soxhlet'schen Titirung unterziehe. Ausserdem werde ich über den Einfluss der Concentration der Weine in Beziehung auf Zucker und Alkohol auf die Genauigkeit des Resultates der polarimetrischen Beobachtungen handeln, da diese Frage in naher Beziehung zu meinem Argument steht.

Es bieten sich demgemäss die folgenden Hauptfragen dar.

Welchen Einfluss üben auf die Genauigkeit der Resultate der polarimetrischen Beobachtungen bei Weinen:

1. Der Gehalt der Weine an reducirendem, linksdrehendem Zucker?
2. Der Gehalt der Weine an Alkohol?
3. Das Eindampfen des neutralisirten Weines auf dem Wasserbade?
4. Die beschriebene Behandlung des Weines mit Salzsäure?
5. Die Kalium- oder Natriumsalze, welche sich beim Neutralisiren des schon mit Salzsäure behandelten Weines und bei der nachfolgenden Ausfällung mit Bleiessig bilden?
6. Das im Filtrate verbleibende Bleisalz?
7. Das Volum des Niederschlages von Bleisalzen?

Ich gehe jetzt zur Besprechung der einzelnen Fragen über.

1. Einfluss des Gehaltes an linksdrehendem Zucker in Weinen auf die Genauigkeit der Resultate der polarimetrischen Untersuchungen.

Gubbe<sup>4)</sup> hat den Einfluss der Concentration (c) bez. des Gehaltes in Grammen Invertzucker in 100 cc der wässrigen Lösungen des letzteren auf das spezifische Drehungsvermögen dieser Zuckermischung geprüft. Er stellte für Lösungen mit Concentrationen (c), welche Gehalte von 35 g Invertzucker in 100 cc der Flüssigkeiten nicht überstiegen, die Gleichung auf:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19,657 - 0,0361 c.$$

Aus dieser Gleichung berechnete Landolt (Z. 1888 S. 114) für:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \begin{matrix} c & 5 & 10 & 15 & 20 & 25 & 30 \\ -19,84 & -20,02 & -20,20 & -20,38 & -20,56 & -20,74. \end{matrix}$$

Für den Einfluss der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers in wässrigen Lösungen gab Gubbe für die Temperaturen von 0 bis 30° die Formel:

$$[\alpha]_{\text{D}}^t = [\alpha]_{\text{D}}^{20} + 0,3041(t-20) + 0,00165(t-20)^2.$$

Die Resultate Gubbe's liessen bereits voraussehen, dass die spezifische Drehung des Invertzuckers unter den gewöhnlich bei Mosten vorliegenden Bedingungen nur sehr wenig veränderlich sein werde, und sie liessen ferner die Annahme zu, dass auch bei Süssweinen, welche eine nicht allzu grosse Menge reducirenden Zuckers und in diesem einen nicht gar zu grossen Überschuss an Lävulose enthalten sollten, der Einfluss des Zuckergehalts auf das spezifische Drehungsvermögen des Zuckers nahezu oder auch geradezu vernachlässigt werden könne. Diese Ableitung wird durch die Resultate der beiden nachfolgenden Versuchsreihen bestätigt.

Erste Versuchsreihe. Die zu diesen Untersuchungen dienende Invertzuckerlösung bereitete ich durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 80° von 900 g Hutzucker mit 3 l Wasser und einer Mischung aus 150 g conc. Schwefelsäure mit 150 g Wasser. Nunmehr wurde in der Hitze sofort und genau mit gefälltem kohlen sauren Calcium neutralisirt, durch ein gewöhnliches Filter und darauf durch Knochenkohle (mit Salzsäure und Wasser ausgezogen) filtrirt, eingedampft und nochmals durch gereinigte Thierkohle filtrirt. Das Filtrat reagirte neutral. Es enthielt eine Spur Gyps und gab mit Chlorbaryum und Salzsäure, mit Bleiessig und mit Alkohol leichte Trübungen.

<sup>4)</sup> Z. Zucker 1884 S. 1345. Jahresb. 1884 S. 869.

Infolge der Fehling-Soxhlet'schen Titrationen<sup>5)</sup> enthielt die Flüssigkeit 75,18 g Invertzucker in 100 cc. Das Reductionsvermögen der Lösung erlitt bei einem Invertierungsversuche keine Veränderung, wie die folgenden Versuche beweisen. 100 cc jener Lösung wurden mit Wasser auf 250 cc gebracht.

(a) Das Product ergab bei der Fehling-Soxhlet'schen Titration 31,1 g Invertzucker und es besass bei 22° ein Rotationsvermögen von  $-37,2$  Theilstrichen Soleil-Ventzke.

(b) Von derselben verdünnten Flüssigkeit wurden 50 cc während  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 5 cc Salzsäure von 1,1 spec. G. auf 68 bis 70° erhitzt. Nach dem Erkalten wiederholte man die saccharimetrische Beobachtung, deren Resultat, auf die Concentration der Lösung (a) bezogen,  $-38,1$  Theilstriche Soleil-Ventzke bei 22° war. Schliesslich wurde ein genau abgemessenes Volum der Flüssigkeit (b) mit Natronlauge neutralisirt, das Ganze auf den zweckentsprechenden Verdünnungsgrad gebracht und nunmehr die Titration nach Fehling-Soxhlet ausgeführt. Indem man bei der Berechnung die stattgehabte Verdünnung gebührend berücksichtigte, wurde gefunden, dass keine Vermehrung, sondern eher eine leichte Verminderung im Reductionsvermögen der Flüssigkeit durch die Behandlung mit Salzsäure erfolgt war, indem die letzten Titrationen einen Gehalt von 30,6 g Invertzucker in 100 cc ergaben, welcher Gehalt bereits auf die Concentration der Flüssigkeit (a) reducirt ist. Dies zeigte die Abwesenheit von unveränderter Saccharose.

Die ursprüngliche Invertzuckerlösung (75,18 g in 100 cc) wurde nunmehr mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen verdünnt, wobei in jedem einzelnen Falle das genaue Entsprechen der angewandten Pipetten und Messkölbchen controlirt und stets die Zuckerlösung und das hinzuzufügende Wasser bei der nämlichen Temperatur abgemessen wurde. Zu den polarimetrischen Beobachtungen diente ein Saccharimeter Soleil-Ventzke (Halbschattenapparat von Schmitt & Haensch mit doppelter Scale und für weisses Licht).

<sup>5)</sup> Jene Titrationen führte ich immer mit der mit 4 Vol. Wasser verdünnten Fehling'schen Lösung aus, indem ich Sorge trage, dass bei Anwendung von 10 cc der Lösung (kurz zuvor gemischt) bei dem definitiven Versuche das Gesamtvolum der Flüssigkeit, welche 2 Minuten gekocht wird, 55 bis 60 cc betrage (L'Orosi 1888 S. 337). Unter diesen Umständen werden nach Soxhlet 10 cc Fehling'scher Lösung durch 0,0515 g Invertzucker reducirt. Bei Weinanalysen berechne ich den reducirenden Zucker immer als Invertzucker. Die Fehling'sche Lösung bereitet man durch Auflösen von einerseits 34,64 g Kupfervitriol in 500 cc und andererseits durch Lösen von 173 g reinem Seignettesalz, Versetzen der filtrirten Lösung mit 50 g Ätznatron (Alcoh. depur.) und Auffüllen auf 500 cc. Die beiden Lösungen (je 5 cc) werden erst direct vor dem Versuche mit einander vermischt.

Als Beobachtungsröhren werden zwei inwendig vergoldete, mit einem Mantel für die Circulation von Wasser und mit einer Öffnung für das Thermometer versehene Metallröhren verwendet. In unserem Falle unterblieb jedoch die Anwendung des Wassers, da es gelang, die Temperatur der Flüssigkeit für mehrere Stunden constant zu erhalten, indem man die gefüllten Röhren in der auf die Beobachtungstemperatur gehaltenen optischen Kammer liegen liess. Die beiden Röhren waren untereinander völlig gleich, wie dies wiederholte Vergleichsbestimmungen lehrten. Ferner stimmten auch die beiden in  $\frac{1}{5}$  Grade eingetheilten Geissler'schen Thermometer völlig untereinander überein, welche während der Beobachtungen direct in die Flüssigkeit eintauchten. Des weiteren wurde jedesmal festgestellt, dass die Drehung der zuvor untersuchten Lösung sich nicht verändert hatte, wenn man zur Untersuchung der folgenden Flüssigkeit schritt, da sich dieses Studium natürlich auf mehrere Tage ausgedehnt hatte. Bei jeder Lösung wurden je 4 Ablesungen an jeder der beiden Scalen des Saccharimeters gemacht und stets das Mittel der 3 letzten Ablesungen genommen, welche nicht um mehr als 0,1 bis 0,2 Theilstriche von einander abwichen. Die Untersuchung der ersten (concentrirteren) Flüssigkeiten wurde in der Folge noch mehrmals wiederholt, als man die Rotationen der verdünnten Lösungen bestimmte.

Da an jenem Saccharimeter die Einteilung auf der Scale für linksdrehende Stoffe nur bis zu 30 Theilstrichen geht und da schon bei der Beobachtung ziemlich viel schwächerer Drehungen (gegen 20 Theilstriche) das Gesichtsfeld zu dunkel wird, so musste bei den Lösungen mit grösserem linksseitigen Drehungsvermögen die andere Scale verschoben werden, um die Beobachtung zu ermöglichen. Selbstredend wurde für alle die verschiedenen Verschiebungen die völlige Übereinstimmung der beiden Scalen festgestellt.

Jede der Lösungen wurde, sofern dies möglich war, einmal direct aus der ursprünglichen concentrirtesten Lösung (75,18 g Invertzucker in 100 cc) und ein anderes mal aus einer der Lösungen hergestellt, welche zu den vorhergehenden Versuchen gedient hatten. Von den Resultaten dieser beiden Reihen von Beobachtungen, welche untereinander nie um mehr als 0,2 Theilstriche verschieden waren, wurde das Mittel genommen, welches sich in der Tabelle I (S. 484) verzeichnet findet. Indessen war es manchmal nicht möglich, gewisse Verdünnungsgrade zu erreichen, ausser durch geeignetes Mischen

von concentrirteren und verdünnteren Flüssigkeiten mit einander, oder auch von zwei concentrirteren Lösungen mit Wasser. Dies war z. B. nöthig, um die Verdünnungen 1 : 3, 1 : 6, 1 : 7, 1 : 9, 1 : 12 . . . zu erreichen. In solchen Fällen fehlten natürlicherweise die Vergleichsbestimmungen. Jedesmal wurde festgestellt, dass beim Vermischen zweier Flüssigkeiten mit einander oder einer Flüssigkeit mit Wasser das erhaltene Volum, innerhalb der practischen Grenzen, der Summe der Volumina der angewandten Flüssigkeiten entsprach; unter diesen Umständen traten merkbare Volumcontractionen nicht ein.

In den Tabellen I bis III bedeutet der Ausdruck „Verdünnung 1 : 2 . . .“, dass die ursprüngliche Lösung (75,18 g Invertzucker in 100 cc) genau auf das doppelte u. s. w. Volum gebracht worden war. „Berechnete Drehung“ bedeutet die Ablenkung, welche für jede Flüssigkeit aus der als Anfangs-

	für p =	5	10	15	20
$[\alpha]_D^{20}$	=	-19,75	-20,04	-20,32	-20,58

glied derselben Horizontalreihe verzeichneten Drehung berechnet wurde, indem man bei der Berechnung den Concentrationsgrad der beiden Lösungen berücksichtigte, deren Drehungen man mit einander vergleichen wollte. Alle Drehungen in der Tabelle I beziehen sich auf die Temperatur von 20,6°. Bei allen Flüssigkeiten wurde die Genauigkeit des in den Tabellen angegebenen Verdünnungsgrades controlirt durch Ausführung der Fehling-Soxhlet'schen Titirungen.

	für p =	5	10	15
$[\alpha]_D^{20}$ der Dextrose	=	+52,61	+52,74	+52,90
$[\alpha]_D^{20}$ des Invertzuckers	=	-19,75	-20,04	-20,32
$[\alpha]_D^{20}$ der Lävulose	=	-92,69	-93,90	-95,06

Die Tabelle I enthält die Resultate der ersten Versuchsreihe, welche darthut, dass wässrige Lösungen, welche 30 g Invertzucker in 100 cc enthalten, bei der Verdünnung Drehungen zeigen, die praktisch dem Verdünnungsgrade entsprechen. Bei wässrigen Lösungen, welche nicht mehr als 30 g Invertzucker in 100 cc enthalten, kann man daher für praktische Zwecke ohne Weiteres bei den Berechnungen ein und dasselbe specifische Drehungsvermögen für den Invertzucker anwenden. Weine mit noch höheren Gehalten an Zucker wird man recht selten antreffen. Indessen erinnere ich mich, in einem Tokayer einmal gegen 37 Proc. reducirenden Zucker angetroffen zu haben.

Es bleibt nun noch die Frage bei denjenigen Weinen zu betrachten, welche gleich-

zeitig viel reducirenden Zucker und in diesem einen sehr grossen Überschuss an Lävulose enthalten sollten. Es ist bekannt, dass derartige Weine vorkommen.

Aus den Untersuchungen von Tollens (Ber. deutsch. G. 1884 S. 2236) und Gubbe (a. a. O.) geht hervor, dass die specifischen Drehungsvermögen der Dextrose und des Invertzuckers in wässrigen Lösungen beide bei Zunahme der Concentration etwas steigen.

Da in der Regel der Invertzucker als ein gleichmoleculares Gemisch von Dextrose und Lävulose aufgefasst wird, so könnte man das specifische Drehungsvermögen der Lävulose, welches noch nicht definitiv festgestellt ist, aus den specifischen Drehungen der Dextrose und des Invertzuckers berechnen, indem man sich der Angaben von Tollens und Gubbe bedient. Aus den von denselben angegebenen Werthen berechnete ich:

	25	30	40	50	60
$[\alpha]_D^{20}$	-20,84	-21,08	-21,53	-21,94	-22,30

Aus den verschiedenen Werthen von  $[\alpha]_D^{20}$  für die Dextrose und den Invertzucker, beide Male bezogen auf p, habe ich sodann noch das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20}$  der Lävulose für verschiedene Werthe von p berechnet.

Ich vereinige alle erforderlichen Angaben für die Dextrose, den Invertzucker und die Lävulose in der beistehenden kleinen Tabelle:

	20	25	30	40	50	60
$[\alpha]_D^{20}$ der Dextrose	+53,08	+53,29	+53,53	—	—	—
$[\alpha]_D^{20}$ des Invertzuckers	-20,58	-20,84	-21,08	-21,53	-21,94	-22,30
$[\alpha]_D^{20}$ der Lävulose	-96,14	-97,17	-98,13	—	—	—

Ich werde an einem Beispiele erklären, wie ich die hier verzeichneten Werthe für Lävulose berechnet habe. Um z. B.  $[\alpha]_D^{20}$  der Lävulose für p = 5 zu finden, hat man die Gleichung:

$$-20,04 = \frac{52,61}{2} + \frac{[\alpha]_D^{20}}{2} \text{ und daher}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -92,69.$$

In jener Gleichung bedeutet -20,04 die specifische Drehung des Invertzuckers für Lösungen mit p = 10 und 52,61 die specif. Drehung der Dextrose für Lösungen mit p = 5. Es wird nämlich angenommen, dass der Invertzucker aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose bestehe. In analoger Weise wurde  $[\alpha]_D^{20}$  der Lävulose für die übrigen Werthe von p berechnet.

Jene für die Lävulose angegebenen Werthe zeigen, dass in wässrigen Lösungen dieser Zuckerart, welche davon 5 bis 20 Proc. enthalten, der Einfluss der Concentration auf das specifische

Drehungsvermögen der Lävulose noch nicht so gross ist, um die Anwendbarkeit dieser Art von Untersuchungen ernstlich zu gefährden. In der That berechnete ich

$$\text{für } p = 5 \text{ bez. } 20 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -92,69 \text{ „ } -96,14.$$

Die Differenz zwischen den beiden letzteren Zahlen ist  $= 3,45$  oder etwa  $\frac{1}{30}$  der Gesamtwerthe von  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ . Hieraus ergibt sich, dass für eine Drehung von  $-30$  bei  $20^\circ$  die Differenz etwa  $1^\circ$  betragen würde. Ein solcher Unterschied könnte selbstredend bei wissenschaftlichen Versuchen nicht vernachlässigt werden, aber er würde bei Weinanalysen keine grosse Bedeutung haben. Einerseits würde schwerlich irgendwelcher Chemiker aus einer solchen Differenz zwischen der Drehung, welche er in einem Weine beobachtete und derjenigen, welche er für denselben aus dessen Reduktionsvermögen und unter der Annahme berechnet hatte, dass der Zucker Invertzucker sei, das Vorhandensein eines Überschusses an Dextrose oder Lävulose ableiten. Andererseits erwähnte ich schon, dass es sich empfehle, einzig und allein festzustellen, ob ein mehr oder weniger grosser Überschuss an Dextrose oder Lävulose vorhanden ist, oder ob gleiche Theile dieser beiden Zuckerarten sich in einem Moste oder Süssweine vorfinden. Wenn nun ein sehr grosser Überschuss an Lävulose vorhanden ist, so wird es wenig zu bedeuten haben, ob der Überschuss an Linksdrehung beispielsweise zu  $15$  statt zu  $13,5^\circ$  gefunden wird.

Dagegen zeigt die rasche Zunahme der spec. Drehung der Lävulose mit der Concentration, sowie ferner der Umstand, dass in sehr lävulosereichen Weinen die Gesamtmenge des reducirenden Zuckers nach Fehling-Soxhlet zu niedrig gefunden werden muss, abermals, dass man am besten von dem Versuche einer genauen Bestimmung der Gehalte an Dextrose und Lävulose in Süssweinen absieht, einer Bestimmung, welche einige Autoren auf Grund der polarimetrischen Untersuchungen und der Fehling'schen Titirungen zu erreichen versucht hatten.

Ich bemerke noch, dass E. Jungfleisch und L. Grimbert (Z. 1888 S. 530) für die Abhängigkeit des specifischen Drehungsvermögens der Lävulose von der Temperatur und der Concentration in wässerigen Lösungen die Gleichung aufgestellt haben:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -101,38 - 0,56 t + 0,108 (p - 10),$$

welche nach ihnen für die Temperaturen von  $0$  bis  $40^\circ$  und für Lösungen gilt, die

in  $100$  cc nicht mehr als  $40$  g Lävulose enthalten.

Diese Gleichung ist auch von Bourquelot und Grimbert in ihren „Documenten betreffs der Bestimmung der Zuckerarten“ angeführt worden. Offenbar aber muss dieselbe in folgender Weise geschrieben werden:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -[101,38 - 0,56 t + 0,108 (p - 10)] \\ = -101,38 + 0,56 t - 0,108 (p - 10),$$

da bekanntlich<sup>6)</sup> das specifische Rotationsvermögen der Lävulose abnimmt bei Zunahme der Temperatur und bei Abnahme der Concentration. Des Weiteren ist in jener Gleichung das Zeichen  $p$  mit der gewöhnlich dem Zeichen  $c$  beigelegten Bedeutung gesetzt worden, indem es die in  $100$  cc Flüssigkeit enthaltenen Gramme Lävulose angibt. Man würde daher besser jene Gleichung in folgender Weise schreiben:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -101,38 + 0,56 t - 0,108 (c - 10).$$

Auf Grund dieses Ausdruckes berechnete ich:

für $c =$	5	10	15	20	25	30
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} =$	-89,64	-90,18	-90,72	-91,26	-91,80	-92,34.

Darnach würde die spec. Drehung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  der Lävulose für jede Zunahme von  $c$  um  $5$  nur um  $0,54$  wachsen, während ich weiter oben Zunahmen um  $0,96$  bis  $1,21$  im Werthe von  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  für jeden Zuwachs von  $p$  um  $5$  berechnet hatte.

Ich will hier nicht untersuchen, welches von diesen Resultaten das zuverlässigste sei, weil bis jetzt noch die Frage über die spec. Drehung der Lävulose nicht hinreichend aufgehell ist<sup>7)</sup>. Nur bemerke ich noch, dass zufolge jener von mir aus der Gleichung von Jungfleisch und Grimbert berechneten Zahlen der Einfluss der Concentration auf die spec. Drehung der Lävulose in wässerigen Lösungen mit noch grösserem Rechte für unsere praktischen Zwecke vernachlässigt werden könnte, als zufolge der

<sup>6)</sup> J. pharm. 19, 465; vgl. Staz. ital. 17 S. 73.

<sup>7)</sup> Jungfleisch und Grimbert sagen, dass die direct für das specifische Drehungsvermögen der Lävulose gefundenen Zahlen von den aus der specifischen Drehung des Invertzuckers berechneten (angenommen der Invertzucker bestehe aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose) stark verschieden sind. In der That ergaben sich unter identischen Bedingungen die Werthe  $-93,54$  und  $-100^\circ$ .

Nach einer weiteren Abhandlung derselben (S. 108 d. Z.) hängt jener Unterschied vom Einflusse der Mineralsäuren, welche für die Darstellung des Invertzuckers angewandt werden, auf die specifische Drehung der Lävulose ab. Die im Invertzucker enthaltene Lävulose wäre hiernach nicht identisch mit der krystallisirten Lävulose, sondern eine Abart der letzteren.

weiter oben von mir berechneten Resultate, woselbst ich das spec. Drehungsvermögen der Lävulose aus denjenigen der Dextrose und des Invertzuckers ableitete.

Weine mit mehr als 20 g reducirendem Zucker in 100 cc kommen verhältnissmässig selten vor, und ausserdem scheint es, dass alle Süssweine neben der Lävulose auch Dextrose in mehr oder weniger grosser Menge enthalten.

Ich erachte daher, dass man bei der Analyse von Süssweinen, abgesehen von sehr seltenen Ausnahmefällen, die polarimetrischen Beobachtungen direct in den Flüssigkeiten von der ursprünglichen Concentration machen kann, d. h. ohne sich um die Veränderlichkeit der spec. Drehung der Zuckerarten mit der Concentration ihrer wässerigen Lösungen zu kümmern.

Zweite Versuchsreihe. Bei der Darstellung der Invertzuckerlösung für die nachstehenden Versuche wurde derart verfahren, dass jedes Eindampfen, sowie auch die Filtration durch Thierkohle fortfiel. Eine filtrirte Lösung von 1000 g Hutzucker in 2400 cc destillirtem Wasser wurde auf 70° erwärmt, sodann eine ebenfalls 70° warme Mischung von 60 cc conc. reiner Schwefelsäure und 200 cc Wasser hinzugefügt und nunmehr das Ganze  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 70 bis 75° erhitzt.

Die kaum gelblich gefärbte Lösung neutralisirte ich sofort bei Wasserbadwärme mit einem grossen Überschusse von gefälltem kohlensauren Baryum (frei von Chlor und Baryumhydrat) und filtrirte in der Wärme.

Eine Probe des Filtrates gab bei längerem Kochen keinen Niederschlag<sup>8)</sup>. Andererseits gab sie aber mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme eine Spur von Kohlensäure (durch Einleiten in Kalkwasser u. s. w. nachgewiesen) und einen ganz geringen Niederschlag. Die Flüssigkeit enthielt hiernach eine Spur Baryumdicarbonat gelöst. Um dies zu entfernen, fällte ich in der Kälte aus dem Reste der Flüssigkeit das gesammte Baryum mit einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure aus, neutralisirte nach eintägigem Stehenlassen den Überschuss an Schwefelsäure in der Kälte genau mit Barytwasser und filtrirte am folgenden Tage.

Das nunmehrige Filtrat gab in der Hitze weder mit Schwefelsäure noch mit Chlor-

baryum einen Niederschlag, es war somit völlig frei von Baryum und Schwefelsäure. Da diese völlig neutrale Lösung keine Spur von Baryum enthielt, so kann man folgern, dass bei der Invertirung keine organischen Säuren entstanden waren, deren Baryumsalze in Wasser löslich sind.

Dass die Invertirung ganz oder nahezu vollständig gewesen war, beweist einerseits die Thatsache, dass die Rotationen dieser Flüssigkeit und der daraus hergestellten verdünnten bei guter Aufbewahrung einige Wochen lang unverändert blieben (ebenso wie die Reductionsvermögen), und andererseits bewiesen es Versuche, welche mit jener concentrirten Lösung und Salzsäure in der Kälte angestellt wurden und über die ich später berichten werde, wo ich über den Einfluss der Salzsäure auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers spreche.

Die mit dieser Lösung über den Einfluss der Concentration auf das specifische Drehungsvermögen des Invertzuckers angestellten Versuche wurden im Allgemeinen genau so wie die früheren ausgeführt. Da ich aber bei diesen gefunden hatte, dass bei wässerigen Lösungen von 30,07 g Invertzucker in 100 cc beim Verdünnen die Drehung fast proportional dem Verdünnungsgrade abnimmt, so ging ich diesmal direct von einer Lösung aus, welche fast absolut jene Concentration (30,12 g Invertzucker in 100 cc) enthielt und durch geeignete Verdünnung der ursprünglichen Lösung mit Wasser hergestellt worden war. Die Tabelle II enthält die Resultate dieser zweiten Reihe von Beobachtungen, welche für jede Flüssigkeit bei 20 und bei 20,6° ausgeführt wurden.

Um die hinreichende Übereinstimmung zwischen den Resultaten der beiden Versuchsreihen besser hervortreten zu lassen, stelle ich in der Tabelle III die Angaben der Tabellen I und II zusammen, welche direct unter einander vergleichbar sind (20,6°). Ich erinnere indessen daran, dass die Darstellungsweise der beiden ursprünglichen Lösungen nicht ein und dieselbe gewesen war, woraus sich in hinreichender Weise die verhältnissmässig geringen Unterschiede zwischen den Resultaten der beiden Reihen von Beobachtungen erklären.

Ich habe die hier berührten Thatsachen einigermaassen ausführlich erörtert, weil behauptet ist, dass die optischen Untersuchungen bei der Analyse süsser Weine nicht dienen könnten, und zwar wegen des Einflusses der Concentration auf das specifische Drehungsvermögen des Invertzuckers u. s. w. Man sieht hingegen, dass, abgesehen von seltenen Ausnahmen, es nicht erforderlich

<sup>8)</sup> Dies geschah hingegen bei einem anderen Versuche, bei welchem die Neutralisation mit kohlensaurem Baryum in der Kälte vorgenommen worden war. Der in diesem Falle sich ergebende Niederschlag bestand aus kohlensaurem Baryum, welches wahrscheinlich aus doppelt kohlensaurem Baryum hervorgegangen war, das die nicht gekochte Flüssigkeit gelöst enthalten haben würden.

Tabelle I. (Tem-

Verdünnung	1:1		1:2		1:2,5		1:3		1:4		1:5		1:6	
Drehung	beobachtet		beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
	-104,10		-49,20	-52,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—		-49,20	—	-37,23	-39,36	-30,33	-32,80	-22,57	-24,60	-18,14	-19,68	-15,10	-16,40
	—		—	—	-37,23	—	-30,33	-31,02	-22,57	-23,27	-18,14	-18,61	-15,10	-15,51
	—		—	—	—	—	-30,33	—	-22,57	-22,75	-18,14	-18,20	-15,10	-15,16
	—		—	—	—	—	—	—	-22,57	—	-18,14	-18,06	-15,10	-15,05
g Zucker in 100 cc	75,18		37,59		30,07		25,06		18,80		15,04		12,53	

Tabelle II. (Tem-

Temperatur	Verdünnung	1:1,00		1:1,20		1:1,60		1:1,75		1:2,00	
	Drehung	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
20,0°		-37,47	-30,80	-31,23	-22,70	-23,42	-20,50	-21,41	-18,30	-18,74	
20,6°		-36,80	-30,10	-30,66	-22,40	-23,00	-20,40	-21,03	-18,00	-18,40	
g Zucker in 100 cc		30,12		25,10		18,82		17,17		15,06	

Tabelle III. (Tem-

Reihe	Verdünnung	1:1,00		1:1,20		1:1,60		1:2,00	
	Drehung	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
I.		-37,23	—	-30,33	-31,02	-22,57	-23,27	-18,14	-18,61
II.		-36,80	—	-30,10	-30,66	-22,40	-23,00	-18,00	-18,40
Mittel		-37,01	—	-30,21	-30,84	-22,49	-23,14	-18,07	-18,50
g Invertzucker in 100 cc (Mittel)		30,10		25,08		18,81		15,05	

ist, sich um die Veränderlichkeit des spezifischen Drehungsvermögens des reducirenden und linksdrehenden Zuckers in Süssweinen oder Mosten durch die Concentration zu kümmern.

Was die Berechnungen anbelangt, welche zur Feststellung der Natur des Zuckers in einem Moste oder saccharosefreien Süssweine auf Grund der optischen Beobachtungen und der Fehling-Soxhlet'schen Titirungen dienen, so wiederhole ich, dass es sich für jetzt noch empfiehlt, lediglich festzustellen, ob geradeauf Invertzucker oder vielmehr ein Überschuss an Dextrose oder Lävulose vorhanden ist, und nicht, getrennt die genauen Mengen dieser beiden Zuckerarten aufzusuchen.

Zur Erreichung dieses Zweckes dienen die nachstehenden Berechnungen, je nachdem man die optischen Beobachtungen mit einem Polaristrobometer (z. B. Wild, Laurent, Dubocq, Landolt-Lippich u. s. w.) oder mit einem Saccharimeter (Soleil, Soleil-Ventzke) ausgeführte, in welchem eine Saccharoselösung von einer gewissen Concentration bei der Beobachtung in einem Rohre von 20 cm Länge eine Drehung von +100 Theilstrichen der Scala bewirkt.

Berechnung für die Polaristrobometer<sup>9)</sup>. Für die spezifische Drehung des Invertzuckers kann

man bei Concentrationen (c) von 0 bis 30 und für Natriumlicht im Mittel setzen:

$$[\alpha]_D^{20} = -20,3.$$

Ferner gilt, hinsichtlich des Einflusses der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers (nach Gubbe) für Temperaturen (t) von 0 bis 30° die Gleichung:

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0,3041(t - 20) + 0,00165(t - 20)^2.$$

$$[\alpha]_D^t = -20,3 + 0,3041(t - 20) + 0,00165(t - 20)^2.^{10)}$$

Nachdem man mit Hilfe dieser Gleichung das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers für die Beobachtungstemperatur berechnet hat, setzt man diesen Werth in die bekannte Gleichung ein:

$$[\alpha]_D^t = \frac{100 \alpha}{l p d} = \frac{100 \alpha}{l c},$$

aus welcher sich ergibt:

$$\alpha = \frac{[\alpha]_D^t l c}{100}.$$

Ferner setzt man an Stelle von l die in Decimetern ausgedrückte Länge des Beobachtungsrohres und für c die in 100 cc des Weines u. s. w. enthaltenen Gramme reducirenden Zuckers ein, welchen letzteren man mit dem Reductionscoefficienten des Invertzuckers auf Grund der Fehling-Soxhlet'schen Titirungen berechnet hatte.

In dieser Weise findet man die Drehung  $\alpha$ , ausgedrückt in Kreisgraden und bezogen auf die Länge der angewandten Beobachtungsröhre, welche

<sup>10)</sup>  $[\alpha]_D^t$  = specif. Drehung des Invertzuckers bei t° und für Natriumlicht (Linie D des Spectrums).

<sup>9)</sup> Bei Abwesenheit von Saccharose!



peratur 20,6°.)

1:7		1:8		1:9		1:10		1:12		1:15		1:20	
beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—13,02	—14,06	—11,43	—12,30	—9,98	—10,93	—8,97	—9,84	—7,47	—8,20	—5,97	—6,56	—4,37	—4,92
—13,02	—13,30	—11,43	—11,63	—9,98	—10,34	—8,97	—9,31	—7,47	—7,76	—5,97	—6,21	—4,37	—4,65
—13,02	—13,00	—11,43	—11,37	—9,98	—10,11	—8,97	—9,10	—7,47	—7,58	—5,97	—6,07	—4,37	—4,55
—13,02	—12,90	—11,43	—11,29	—9,98	—10,03	—8,97	—9,03	—7,47	—7,52	—5,97	—6,02	—4,37	—4,51
10,74		9,39		8,35		7,52		6,27		5,01		3,76	

peratur 20 und 20,6°.)

1:2,40		1:2,80		1:3,20		1:3,60		1:4,00	
beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
—15,17	—15,61	—13,10	—13,38	—11,50	—11,71	—10,00	—10,41	—8,98	—9,37
—15,00	—15,37	—12,86	—13,14	—11,28	—11,50	—9,90	—10,22	—8,85	—9,20
12,62		10,82		9,41		8,37		7,52	

peratur 20,6°.)

1:2,40		1:2,80		1:3,20		1:3,60		1:4,00	
beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
—15,10	—15,51	—13,02	—13,30	—11,43	—11,63	—9,98	—10,34	—8,97	—9,31
—15,00	—15,37	—12,86	—13,14	—11,28	—11,50	—9,90	—10,22	—8,85	—9,20
—15,05	—15,44	—12,94	—13,22	—11,36	—11,56	—9,94	—10,28	—8,91	—9,25
12,58		10,78		9,40		8,36		7,52	

dem reducirenden Zucker zukommen würde, falls dieser reiner Invertzucker wäre, also ohne einen Überschuss an Dextrose oder Lävulose. Indem man die so berechnete mit der wirklich beobachteten Drehung vergleicht, erfährt man, ob der in einem Moste oder Weine enthaltene Zucker einen Überschuss an Dextrose oder Lävulose enthält, oder ob er geradeauf Invertzucker ist.

Man könnte auch aus derselben Formel den Gehalt ( $c = x$  Gramme in 100 cc) an Invertzucker berechnen, welcher der beobachteten Drehung entsprechen würde, wenn man wiederum annimmt, dass der gesammte gefundene reducirende Zucker Invertzucker sei. Zu diesem Zwecke müsste man in der Formel:

$$[\alpha]_D^t = \frac{100 \alpha}{l c} \text{ oder } c = \frac{100 \alpha}{[\alpha]_D^t l}$$

für  $[\alpha]_D^t$  seinen bereits berechneten Werth, für  $l$  die Länge der Beobachtungsröhre in Decimetern und für  $\alpha$  den gefundenen Drehungswinkel in Graden und  $1/10$  Graden einsetzen.

Indem man die so berechneten Gramme Invertzucker (in 100 cc) mit den nach Fehling-Soxhlet gefundenen vergleicht, würde man einen anderen und vielleicht zweckentsprechenderen Ausdruck haben, um die Natur des in einem Moste oder Weine enthaltenen reducirenden Zuckers zu kennzeichnen.

Berechnung für das Saccharimeter Soleil-Ventzke<sup>11)</sup>. Bekanntlich bewirkt eine wässrige Lösung von 26,048 g reiner Saccharose in 100 cc bei der Beobachtung in einer 20 cm langen

Röhre eine Ablenkung von + 100 Theilstreichen der Scale jenes Apparates. Unter gleichen Verhältnissen bewirkt eine wässrige Lösung der entsprechenden Menge Invertzucker (27,418 g in 100 cc) eine Drehung von

$$-(42,4 - \frac{t}{2}).$$

Es ergibt sich somit die Gleichung:

$$27,418 : -(42,4 - \frac{t}{2}) = m : x,$$

in welcher  $t$  die Beobachtungstemperatur,  $m$  die nach Fehling-Soxhlet bestimmten und auf Invertzucker ausgerechneten Gramme reducirenden Zuckers in 100 cc und  $x$  die von  $m$  verlangte Drehung (bezogen auf ein Rohr von 20 cm Länge), falls der Zucker geradeauf aus Invertzucker bestände, bedeutet.

Statt den Werth von  $x$  zu suchen, könnte man natürlich auch den von  $m$  feststellen, indem man für  $x$  die beobachtete Rotation (Rohr von 30 cm Länge) einsetzt.

Das Urtheil über die Natur des reducirenden Zuckers auf Grund der berechneten und der direct gefundenen Werthe von  $x$  oder  $m$  ist hier natürlich der nämliche wie der oben bei Besprechung der Polaristrobometer angegebene.

Berechnung für das Saccharimeter Soleil<sup>12)</sup>. An diesem Saccharimeter bewirkt eine wässrige Lösung von 16,32 g reiner Saccharose in 100 cc bei der Beobachtung in einem Rohre von 20 cm Länge eine Drehung von + 100 Theilstreichen

<sup>11)</sup> Bei Abwesenheit von Saccharose!

<sup>12)</sup> Landolf a. a. O.; Rathgen (Z. anal. 1888 S. 433).

der Scale. Da nun 16,32 g Saccharose 17,18 g Invertzucker entsprechen, so geht die obige Gleichung

$$27,418 : - \left( 42,4 - \frac{t}{2} \right) = m : x.$$

über in den Ausdruck:

$$17,18 : - \left( 42,4 - \frac{t}{2} \right) = m : x.$$

Die Berechnung und die Beurtheilung der Resultate sind hier natürlicherweise identisch mit den bei der Besprechung des Apparates Soleil-Ventzke erörterten.

[Schluss folgt.]

## Zur

## Kenntniss des Ammoniaksodaprocesses.

Von

H. Schreib.

[Schluss von S. 448.]

Der wichtigste Punkt bei meinem Verfahren, die Regenerirung der Salmiakkochsalzlaugen, kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Es lässt sich z. B. den Laugen zuerst Ammoniak und Kohlensäure bez. Ammoncarbonat zusetzen, und es folgt dann die Behandlung mit Salz und hierauf die Abkühlung; oder es geschieht die Einleitung von Ammoncarbonat und Behandlung mit Salz zu gleicher Zeit, und zum Schluss lässt man die Kälte einwirken. Bei dem ersten Verfahren würde die zu regenerirende Lauge zuerst in eine Colonie gepumpt werden, in welche das entwickelte Ammoncarbonat strömt, und dann in einem andern Gefäss mit Salz zuerst in der Wärme und dann in der Kälte behandelt werden. Im zweiten Falle geschieht die Behandlung in einem einzigen Apparat; hierzu soll die nebenstehende Einrichtung Fig. 171 benutzt werden.

Die von den Filtern kommende Salmiak-Kochsalzlösung wird in den Kessel *A* gepumpt, welcher mit dem Kessel *B* durch Rohrleitungen *a* und *b* verbunden ist. *B* wird mit festem Steinsalz gefüllt, welches auf dem Siebboden *c* aufliegt und dadurch verhindert wird, durch Rohr *b* nach *A* zu fallen. Wenn dann die beiden Kessel mit Lauge bis zur Höhe *i* gefüllt sind, so löst die in *B* befindliche Lauge Salz auf, wird dadurch specifisch schwerer und sinkt durch *b* nach *A*, infolge dessen durch *a* neue Lauge nachgesaugt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis alle Lauge in beiden Kesseln gleichmässig mit Salz gesättigt ist. Unterstützt wird dieser Kreislauf durch die

Einleitung von Ammoncarbonat bez. Ammoniak und Kohlensäure vermittels Rohrleitung *d*, wodurch die Flüssigkeit in steter Bewegung gehalten wird. Wenn Kohlensäure und Ammoniak getrennt entwickelt und eingeleitet werden, so muss man darauf achten, dass Kohlensäure nie im Überschuss vorhanden ist, da sich sonst Natriumbicarbonat abscheiden würde; man muss daher stets einen Überschuss an freiem Ammoniak haben. Durch die Einleitung der Gase erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark; man lässt die Temperatur, wie schon bemerkt ist, bis auf etwa 50° steigen, da sich dann etwas mehr Kochsalz löst als bei niedriger Temperatur. Dasselbe bewirkt beim nachherigen Abkühlen eine stärkere Fällung von Salmiak. Wenn die Temperatur zu hoch steigen sollte, so wird durch die Kühlschlange *K* Wasser zur Abkühlung geleitet.

Die Construction des Apparates erlaubt auch, falls es nöthig wird, während des Betriebes Kochsalz nachzufüllen. Es wird dann Hahn *e* geschlossen und durch *g* Druckluft eingeführt, dadurch wird *B* von der Flüssigkeit entleert und kann nach Schluss von Hahn *f* durch ein in der Zeichnung weggelassenes Mannloch frisch gefüllt werden.

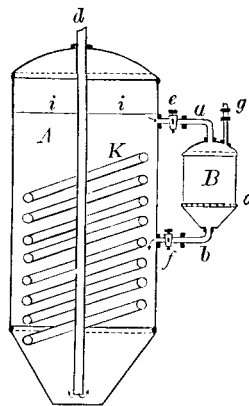


Fig. 171.

Wenn die Flüssigkeit genügend mit Ammoncarbonat gesättigt ist, geht man zur Kühlung über, welche durch Kühlschlange *K* bewirkt wird. Je weiter die Kühlung getrieben werden kann, um so vorthellhafter ist es, denn um so vollständiger erfolgt die Ausfällung des Salmiaks. Es ist jedoch nicht nöthig, unter + 5° zu gehen, man wird sich unter Umständen sogar mit + 10° begnügen können; diese Temperatur muss allerdings als das Minimum bezeichnet werden. Wenn Kühlwasser von dieser Temperatur nicht zur Verfügung steht, so muss zur künstlichen Kühlung geschritten werden, also zur Anwendung einer Kältemaschine.

Wenn die Lösung genügend gekühlt ist, lässt man absitzen, wodurch es möglich wird, den grössten Theil der Flüssigkeit klar abzuziehen; der Rest sammt dem darin suspendirten Salmiak kommt auf Filter zum Abnutschen. Es ist dabei nöthig, die Masse