

Über die Bestimmungen des Zuckers und über die polarimetrischen Unter- suchungen bei Süssweinen.

Von

Dr. Arthur Bornträger in Rom.

[Fortsetzung v. S. 505.]

3. Einfluss des Eindampfens auf dem Wasserbade von neutralisirten Süssweinen auf das Drehungsvermögen des darin enthaltenen Zuckers. Da von verschiedenen Autoren¹⁹⁾ Mittheilungen gemacht worden sind über die Zersetzlichkeit des Invertzuckers, selbst bei Temperaturen, welche 100° nicht erreichen, so habe ich es für nothwendig erachtet, durch besondere Versuche nachzuweisen, dass das Eindampfen der neutralisirten süßen Weine, sei es vor, sei es nach der Inversion mit Salzsäure, auf dem Wasserbade, in der von mir beschriebenen Weise keinerlei Veränderung des Invertzuckers bedingt, also eine völlig zulässige Operation ist. Ich wiederhole, dass ich sowohl den ursprünglichen, als den zum Zwecke der Inversion mit $\frac{1}{10}$ Vol. Salzsäure (1,1 spec. G.) behandelten Wein auf's Genaueste mit Kali- oder Natronlauge neutralisire, ihn zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade bis auf etwa die Hälfte (nicht bis zum Syrup) eindampfe. Aber, selbst wenn auch einmal durch Zufall die Flüssigkeit bis zum Syrup eingedampft worden sein sollte, so würde dies doch noch keinen Schaden veranlassen. Den nach Zusatz von Bleiessig wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefüllten Wein lässt man bis zum folgenden Tage stehen, bevor man zur polarimetrischen Untersuchung schreitet.

Ein unbedingtes Erforderniss für die Erzielung brauchbarer Resultate ist, dass die einzudampfende Flüssigkeit genau neutral und vor Allem nicht alkalisch sei. Im letzteren Falle würde einerseits beim Eindampfen durch das freie Alkali Zucker zerstört werden, und andererseits würde durch einen grösseren Überschuss an freiem Alkali auch das linksseitige Drehungsvermögen des reducirenden Zuckers herabgedrückt werden. Ich hob daher schon bei der Beschreibung meines Verfahrens (vgl. S. 478) hervor, man müsse sorgfältig darauf achten, dass auch beim Eindampfen der Flüssigkeiten sich keine alkalische Reaction einstelle. Letzteres kann namentlich dann vorkommen, wenn der zu analysirende Wein oder die

verwendete Alkalilauge namhaft kohlenensäurehaltig sind.

Bei der Mittheilung meiner Untersuchungen über das Eindampfen auf dem Wasserbade werde ich die Art und Weise besprechen, wie das Rotationsvermögen des Invertzuckers beeinflusst wird:

A. Von der Syrupbildung²⁰⁾ in der Kälte.

B. Von einer nicht gar zu lange fortgesetzten Erhitzung wässriger Invertzuckerlösungen auf dem Wasserbade, ohne dass es zur Syrupbildung kommt.

C. Von der Syrupbildung in der Hitze (Wasserbad) und

D. von der Syrupbildung in der Hitze (Wasserbad) in Gegenwart von Chlorkalium und Chlornatrium, d. h. von denjenigen Salzen, welche sich bilden, wenn der zuvor mit Salzsäure behandelte Wein (Inversionsprobe) durch Kali- oder Natronlauge neutralisirt wird.

Für meine Untersuchungen diene eine concentrirte Invertzuckerlösung, welche in der folgenden Weise dargestellt worden war.

1000 g Hutzucker wurden mit 2500 cc destillirten Wassers in Lösung gebracht, die filtrirte Flüssigkeit auf 70° erwärmt und mit einer ebenfalls 70° warmen Mischung aus 120 cc reiner conc. Schwefelsäure und 200 cc Wasser versetzt. Nachdem das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 70° gehalten worden war, wurde direct, d. h. noch in der Wärme, mit einem grossen Überschusse von gefälltem, kohlen Säurem Baryum²¹⁾ neutralisirt, die Flüssigkeit zur Austreibung der gelösten Kohlensäure einige Zeit auf dem Wasserbade gehalten, sodann filtrirt, der Niederschlag etwas nachgewaschen und das Waschwasser mit dem ersten Filtrate vereinigt. Da das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure eine leichte Reaction auf Baryum gab, so wurde es in der Kälte mit ganz wenig Schwefelsäure ausgefällt, am folgenden Tage vorsichtig mit Barytwasser wieder neutralisirt und nach weiterem eintägigen Stehenlassen filtrirt. Die so erhaltene, kaum gelblich gefärbte Invertzuckerlösung, welche in der Wärme weder mit Schwefelsäure, noch mit Chlorbaryum eine Trübung ergab und völlig neutral reagirte, diene nach zweckentsprechender Verdünnung zu den Untersuchungen.

Die polarimetrischen Beobachtungen wurden im Allgemeinen genau in der gleichen Weise ausgeführt, wie ich sie in meiner ersten Mittheilung beschrieben habe. Die Angaben beziehen sich auf Beobachtungsröhren von 0,2 m Länge und auf die Scale

²⁰⁾ Dabei ist angenommen, dass man von einer wässrigen Invertzuckerlösung ausgehe, welche zur Syrupconsistenz gebracht wird.

²¹⁾ Frei von Atzbaryt und löslichen Baryumsalzen.

¹⁹⁾ Vgl. Z. Zucker 1886 S. 344; 1887 S. 908; 1888 S. 733.

des Saccharimeters Soleil-Ventzke (Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch mit doppelter Scale).

A. Über den Einfluss der Syrupbildung in der Kälte auf das optische Verhalten des Invertzuckers. Eine Invertzuckerlösung drehte $-41,25$ bei 20° und enthielt, zu Folge der Fehling-Soxhlet'schen Titirungen, $32,97$ g Invertzucker²²⁾ in 100 cc.

Versuch. 50 cc davon wurden in der Kälte über conc. Schwefelsäure verdunstet. Nach etwa 2 Wochen war, bei wiederholter Erneuerung der Säure, das Volumen der Masse bis auf etwa 15 cc gesunken. Der Rückstand bildete einen fast weissen, dünnen Syrup. Dieser wurde möglichst rasch in kaltem Wasser gelöst und die Lösung sofort auf 50 cc verdünnt.

Eine Stunde darauf drehte die Flüssigkeit $-39,8$ bei 20° und am folgenden Tage $-41,3$ bei 20° , d. h. im letzteren Falle genau ebenso stark wie die ursprüngliche Lösung.

Dass in der vor kurzer Zeit hergestellten Lösung des Syrups die Drehung niedriger gefunden wurde als später, lässt sich sehr gut durch die bekannte Birotation der Dextrose erklären. Nachdem allmählich das Drehungsvermögen der Dextrose vermindert und auf den constanten normalen Werth herabgegangen war, kam wieder das normale Rotationsvermögen des Invertzuckers zur Geltung. Das so bedingte Anwachsen der linksseitigen Drehung würde aber durch den Umstand eine Abschwächung erfahren haben, dass die Lävulose, der zweite Bestandtheil des Invertzuckers²³⁾, in gewissem Grade ebenfalls die Erscheinung der Birotation zeigt. In der That haben E. Jungfleisch und L. Grimbert (C. r. 107 S. 390; Z. 1888 S. 530) gefunden, dass in frisch bereiteten, wässrigen Lösungen die Lävulose ein grösseres Drehungsvermögen besitzt, als in ihren seit einiger Zeit hergestellten Lösungen. Eine frisch bereitete wässrige Lösung von $9,75$ g Lävulose in 100 cc ergab darnach nach 35 Minuten $[\alpha]_D^T = -97,33^{\circ}$, nach 1 Stunde 45 Minuten $= -94,77^{\circ}$. Von da ab blieb das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^T$ constant.

Das berichtete Resultat bei der Untersuchung der Lösung des von mir in der Kälte gewonnenen Invertzuckersyrups erinnert einigermaßen an das Verhalten des sog.

neutralen Zuckers von P. Horsin-Déon²⁴⁾. Die Beschreibung seiner Versuche erscheint mir nicht ausführlich genug, um völlig klar zu sein. Vor Allem fehlen dort genaue polarimetrische Angaben über den Verlauf des Überganges des sogen. neutralen Zuckers in gewöhnlichen Invertzucker unter dem Einflusse von kaltem Wasser. Nach dem, wie ich die Sache verstanden habe, wäre ich aber geneigt, zu erachten, dass man nicht nöthig habe, jenen inactiven Zucker von Horsin-Déon als eine besondere Varietät anzusehen, sondern dass es genüge, denselben einfach etwa als wasserfreien Invertzucker, $C_6H_{12}O_6$ ²⁵⁾, anzusehen. Beim Auflösen desselben in Wasser würde die Birotation der Dextrose anfangs das Rotationsvermögen der Lösung stark herabsetzen, ev. sogar fast oder ganz zu Null machen, und diese Wirkung würde mit der Rückkehr der Dextrose zur normalen Drehung nach und nach verschwinden, so dass schliesslich die normale Drehung des Invertzuckers in ihrem vollen Betrage zur Geltung kommen könnte.

Dass die von mir oben beobachtete Rotationsdifferenz nur eine relativ kleine war, hätte dann selbstredend einfach daran gelegen, dass der von mir verwendete Invertzucker nicht hinreichend entwässert war, um die von Horsin-Déon verzeichnete Erscheinung der anfänglichen Inactivität der wässrigen Lösung liefern zu können.

B. Über den Einfluss eines nicht allzulangen Erhitzens auf dem Wasserbade, ohne die Bildung eines Syrups, auf das Drehungsvermögen wässriger Invertzuckerlösungen. Zur Aufhellung dieser Frage stellte ich die folgenden Versuche an, bei welchen ein abgemessenes Volum der Flüssigkeiten direct im Messkölbchen die angegebene Zeit im siedenden Wasserbade erhitzt, rasch abgekühlt und mit Wasser sofort wieder bis zur Marke aufgefüllt wurde.

Versuch 1. Eine Invertzuckerlösung drehte direct $-45,43$ bei 20° . Nachdem dieselbe $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt worden war, betrug am folgenden Tage die Drehung $-45,55$ bei 20° .

Versuch 2. Eine Invertzuckerlösung von der Rotation $-34,15$ bei $25,5^{\circ}$ wurde 3 Stunden erhitzt. Vom Zeitpunkte der Wiederherstellung des ursprünglichen Volums ab gerechnet, fand ich bei $25,5^{\circ}$ nach

²²⁾ Die Resultate der Titirungen rechne ich bei Wein- und Mostanalysen stets auf Invertzucker aus.

²³⁾ Ich gehe nicht auf die Frage ein, ob der Invertzucker wirklich nur aus Dextrose und Lävulose, und zwar aus gleichen Theilen dieser beiden Zuckerarten bestehe.

²⁴⁾ Z. Zucker 1879 S. 970; vgl. auch Lippmann, Die Zuckerarten, 1882 S. 120.

²⁵⁾ Einfaches Gemisch, und nicht eine Verbindung, von je 1 Mol. wasserfreier Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, und wasserfreier Lävulose, $C_6H_{12}O_6$.

Stunden	Minuten	Rotation
—	45	— 33,0
1	30	— 33,7
Am folgenden Tage		— 34,05.

Versuch 3. Ein anderer Theil derselben Lösung wurde 7 Stunden erhitzt, indem man das dabei verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzte u. s. w.

Vom Augenblicke der Wiederherstellung des ursprünglichen Volums an gerechnet, beobachtete ich bei 25,5°

nach —	Stund.	30 Min.	die Drehung	— 32,5
-	-	45	-	- 33,0
-	1	30	-	- 33,0
am folgenden Tage				— 34,2.

Selbst bei diesem Versuche hatte somit die Linksdrehung der Flüssigkeit keine dauernde Abnahme erlitten, obgleich die Farbe der anfangs kaum strohgelben Lösung nach Beendigung des Erhitzens in ein helles Goldgelb übergegangen war, welches auch nach dem Erkalten bestehen blieb.

Versuch 4. Ein völlig entgeisteter, schwach linksdrehender Weisswein wurde mit einer concentrirten Invertzuckerlösung versetzt und das Gemisch durch gereinigte Knochenkohle filtrirt. Die so gewonnene Flüssigkeit drehte — 16,8 bei 15° und ergab bei der Fehling-Soxhlet'schen Titrirung²⁶⁾ 14,0 g Invertzucker in 100 cc.

Nachdem die Lösung 3 Stunden erhitzt worden war u. s. w., drehte sie am folgenden Tage — 17,1 bei 15° und enthielt 14,08 g Invertzucker in 100 cc (Fehling-Soxhlet).

Versuch 5. Ein wässriger Auszug von rothen Malagarosinen drehte — 10,7 bei 16,5° und enthielt zu Folge der Titirungen Fehling-Soxhlet 8,80 g reducirenden Zucker²⁷⁾.

Die 2 Stunden erhitzte u. s. w. Flüssigkeit drehte am folgenden Tage — 10,9 bei 16,5° und ergab bei der Titrirung 8,80 g Invertzucker in 100 cc.

Versuch 6. Ein wässriger Auszug von Zibeben drehte — 10,1 bei 20° und ergab bei der Titrirung 9,63 g Invertzucker²⁸⁾ in 100 cc.

Nach 3 stündigem Erhitzen u. s. w. drehte die Flüssigkeit am folgenden Tage — 9,9 bei 20° und ergab bei der Titrirung 9,49 g Invertzucker in 100 cc.

Versuch 7. Eine 2,24 g Chlorkalium und 1,76 g Chlornatrium, sowie 32,97 g Invertzucker in 100 cc enthaltende wässrige Flüssigkeit drehte — 41,25 bei 20°.

²⁶⁾ Die Titrirung führe ich stets in der in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Weise aus. Bei sauer reagirenden Lösungen wird das abgemessene zu verdünnende Volum derselben zunächst mit Alkalilauge neutralisirt und dann zweckentsprechend verdünnt.

²⁷⁾ Jener Menge Invertzucker würde eine Drehung von — 11,0 bei 16,5° entsprechen. Jene Rosinen enthielten also thatsächlich Invertzucker.

²⁸⁾ Da jene Menge Invertzucker bei 20° die Drehung — 11,4 verlangt, so enthielten die Zibeben einen ganz geringen Überschuss an Dextrose.

Nachdem die Lösung 2 Stunden erhitzt worden war u. s. w., drehte sie bei 20°:

nach 1 Stunde 10 Minuten	— 40,4
am folgenden Tage	— 41,25
nach 1 Woche	— 41,25.

Bei keinem der unter B. angeführten Versuche ist eine dauernde Abschwächung des Rotations- oder Reductionsvermögens des Invertzuckers durch das mehrstündige Erhitzen beobachtet worden. Dass aber aus Veranlassung dieses Erhitzens eine gewisse, vorübergehende Verminderung des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten eintritt, zeigen die ausführlicheren Versuche 2, 3 und 7, bei welchen die Rotationen der wieder auf das ursprüngliche Volum gebrachten Flüssigkeiten mit der Zeit etwas zunahmen. Hier kann natürlich von der Birotation der Dextrose nicht die Rede sein, da man ja ursprünglich von einer Invertzuckerlösung und nicht von einem Syrup ausgegangen war. Jene Depression kann vielmehr nur von der Lävulose herrühren, welche bekanntlich in der Hitze weniger stark dreht als in der Kälte. Jene Versuche zeigen, dass eine gewisse Zeit verstreicht, bevor das richtige Drehungsvermögen auf 100° erhitzt gewesener Invertzuckerlösungen sich nach dem Erkalten wieder herstellt.

Dies ist einer der Gründe dafür, dass ich die nach der Neutralisation eingedampften und nach dem Zusatze von Bleiessig wieder auf das ursprüngliche Volum gebrachten Weine erst am folgenden Tage polarimetrisch untersuche.

C. Über den Einfluss des Eindampfens auf dem Wasserbade bis zur Syrupbildung auf das optische Verhalten des Invertzuckers. Zur Begründung dieses Einflusses wurden die folgenden Versuche angestellt.

Versuch 1. Von einer Invertzuckerlösung mit der Drehung — 41,37 bei 20° wurden 50 cc auf dem Wasserbade²⁹⁾ bis etwa 15 cc eingedampft, was 1 Stunde Zeit beanspruchte. Darauf wurde rasch abgekühlt, mit Wasser aufgenommen und wieder auf 50 cc gebracht.

1 Std. darauf drehte die Lösung — 39,45 bei 20°,
24 - - - - - 41,25 - -

Versuch 2. Eine Invertzuckerlösung drehte — 34,15 bei 25,5° und zeigte bei der Titrirung einen Gehalt von 31,69 g Invertzucker in 100 cc an.

a) 25 cc wurden auf dem Wasserbade nur eben bis zur Bildung eines in der Hitze sehr leicht fließenden Syrups eingedampft, was 40 Minuten dauerte, sodann wurde rasch abgekühlt, der nunmehr ziemlich dicke Syrup von etwa 8,5 cc sofort

²⁹⁾ Auch bei allen nachstehend erwähnten Eindampfungen wurde das Wasserbad dauernd in lebhaftem Sieden erhalten.

in kaltem Wasser gelöst und die Lösung unmittelbar darauf wieder auf 25 cc gebracht.

b) Es wurde im Übrigen in der nämlichen Weise verfahren, nur der Syrup auf dem Wasserbade noch 1 Stunde weiter erhitzt. Der erkaltete Syrup floss kaum mehr. Sein Volum betrug etwa 8 cc.

Die in beiden Fällen erhaltenen Syrupe lösten sich fast augenblicklich in Wasser. Die erhaltenen Lösungen zeigten bei 25,5°:

nach Wiederherstellung des Volums	a) 30 Min.	b) 45 -	c) 1 Std.	d) 2 -	e) 24 -
	31,1	32,0	33,2	33,5	34,15
	31,0	32,2	33,1	33,4	34,0

Die beiden Flüssigkeiten zeigten noch die nämliche kaum gelbliche Färbung wie die ursprüngliche Lösung.

Versuch 3. Ein schwach linksdrehender nicht süßes Weisswein wurde neutralisirt, zur Vertreibung des Alkohols etwas eingedampft, nach dem Erkalten mit einer concentrirten Invertzuckerlösung versetzt und das Ganze durch ausgelaugte Thierkohle filtrirt.

Das fast farblose Filtrat drehte — 16,5 bei 15° und enthielt zu Folge der Titirung 14,0 g Invertzucker in 100 cc.

50 cc der Flüssigkeit wurden auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingeeengt, dieser in Wasser gelöst und die Lösung wieder auf 50 cc gebracht (ohne Zusatz von Bleiessig).

Die in bedecktem Trichter filtrirte Flüssigkeit drehte am folgenden Tage — 16,7 bei 15° und enthielt 13,92 g Invertzucker in 100 cc.

Versuch 4. Ein Most wurde neutralisirt und durch gereinigte Thierkohle filtrirt.

Das Filtrat drehte — 24,2 bei 23° und erwies bei der Titirung 18,56 g reducirenden Zucker³⁰⁾ in 100 cc.

Von diesem Filtrate wurden 25 cc nach Zusatz von 500 cc Wasser auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedampft, dieser mit Wasser aufgenommen und die Lösung wieder auf 25 cc verdünnt. Am anderen Tage drehte die bedeckt filtrirte Flüssigkeit — 24,3 bei 23° und ergab bei der Titirung einen Gehalt von 18,39 g Invertzucker in 100 cc.

Es war also keine merkliche Veränderung in den optischen Eigenschaften und in der Menge des reducirenden Zuckers eingetreten bei der Verdampfung des mit 20 Vol. Wasser versetzten, zuvor neutralisirten Mostes.

Versuch 5. Ein stark sauer reagirender, durch gereinigte Thierkohle filtrirter, wässriger Auszug von rothen Malagarsinen diente zu den folgenden Versuchen.

³⁰⁾ Jenem Gehalte an Zucker würde, falls dieser Invertzucker gewesen wäre, eine Rotation von nur — 20,9 bei 23° entsprechen haben. Es war also ein deutlicher Überschuss an Lävulose zugegen. Der Most stammte von etwas überreifen Trauben her.

a) 50 cc wurden mit Wasser auf 55 cc verdünnt. Das Product drehte — 19,4 bei 15° und enthielt zu Folge der Titirung 15,61 g reducirenden Zucker in 100 cc³¹⁾.

b) 50 cc jener Flüssigkeit wurden mit Kalilauge genau neutralisirt, ohne einzudampfen, auf 55 cc gebracht und bedeckt filtrirt. Es wurde gefunden: Rotation — 19,4 bei 15° und 15,61 g Invertzucker in 100 cc.

c) Es wurde im Übrigen wie bei b) verfahren, aber die Flüssigkeit vor dem Auffüllen auf 55 cc auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingeeengt. Am folgenden Tage wurden genau dieselben Resultate erhalten wie bei b).

Versuch 6. Der wässrige Auszug eines anderen Mosters von rothen Malagarsinen wurde ebenfalls durch gereinigte Thierkohle filtrirt. Das Filtrat drehte — 10,7 bei 16,5° und wies bei der Titirung 8,80 g reducirenden Zucker³²⁾ in 100 cc auf. 200 cc dieses Filtrats wurden in einer Porzellanschale³³⁾ auf freiem Feuer (lebhaft kochend) bis etwa 55 cc eingedampft, wobei nicht einmal ein Drahtnetz unterlag. Der erkaltete Rückstand lieferte durch Lösen in kaltem Wasser und Auffüllen auf 200 cc eine nur ganz leicht bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche am folgenden Tage — 10,4 bei 16,5° drehte und bei der Titirung 8,73 g Invertzucker in 100 cc anzeigte.

Auch in diesem Falle hatte also der Zucker durch das Eindampfen keine bleibende Veränderung erlitten.

Versuch 7. Eine Invertzuckerlösung drehte — 18,9 bei 20° und ergab bei der Titirung 15,15 g Invertzucker in 100 cc.

200 cc davon wurden genau wie bei Versuch 6 auf freiem Feuer eingedampft, diesmal aber bis etwa 35 cc. Der rückständige, völlig klare, dicke Syrup war von gelblicher Farbe. Seine wieder auf 200 cc aufgefüllte Lösung reagirte völlig neutral und drehte am folgenden Tage — 18,3 bei 20°, während die Titirung darin einen Gehalt von 15,15 g Invertzucker in 100 cc anzeigte.

Dies Resultat stimmt vollkommen zu demjenigen von Versuch 6.

Versuch 8. Ein weisser Süsswein mit ausgesprochenem Geschmack nach Rosinen wurde durch gereinigte Thierkohle filtrirt und mit dem Filtrate in nachfolgender Weise verfahren:

a) 50 cc wurden genau neutralisirt, zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade eingedampft und die erkaltete Flüssigkeit wieder auf 50 cc verdünnt, ohne Bleiessig hinzuzufügen. Am folgenden Tage drehte die völlig neutrale, bedeckt

³¹⁾ Jener Menge Invertzucker entspricht bei 15° die Rotation — 19,9. Jene Rosinen enthielten also wirklich Invertzucker.

³²⁾ Jene Invertzuckermenge verlangt die Rotation — 10,9 bei 16,5°. Der Auszug enthielt somit geradeauf Invertzucker.

³³⁾ Zur Vermeidung des Spritzens wurde bei allen ähnlichen Versuchen die Schale mit einem umgekehrten Trichter bedeckt, dessen Rand kleiner als derjenige der Schale, aber grösser als die Oberfläche der Flüssigkeit war, und in solcher Höhe befestigt wurde, dass er den Abzug der Wasserdämpfe nicht erschwerte.

filtrirte Lösung — 25,0 bei 16° und wies bei der Titrirung 17,7 g reducirenden Zucker³⁴⁾ in 100 cc aus.

b) 200 cc wurden, ohne zu neutralisiren, auf freiem Feuer in der bei 6. und 7. angegebenen Weise auf etwa 45 cc eingeeengt. Die ohne Bleisigzusatz wieder auf 200 cc gebrachte Lösung dieses Syrups war jetzt kaum stärker gefärbt, als vor dem Eindampfen. Am folgenden Tage drehte sie — 24,4 bei 16° und ergab bei der Titrirung 17,46 g reducirenden Zucker in 100 cc.

Auch in diesem Falle war die Abnahme des Rotations- und Reductionsvermögens der Flüssigkeit durch das Eindampfen innerhalb der allgemein zulässigen Fehlergrenzen bei der Analyse geblieben.

D. Über den Einfluss der Syrupbildung in der Hitze (Wasserbad) in Gegenwart von Chlornatrium und Chlorkalium auf das optische Verhalten des Invertzuckers. Chlornatrium und Chlorkalium steigern etwas das Drehungsvermögen des Invertzuckers in wässrigen Lösungen. Es ist dies eine der Thatsachen, welche aus den nachfolgenden Untersuchungen hervorgehen.

Erste Versuchsreihe. Bei dieser wurde in der folgenden Weise verfahren.

Von einer Invertzuckerlösung, welche 36,27 g Invertzucker in 100 cc enthielt und — 45,5 bei 20° drehte, wurden 100 cc genau auf 110 cc verdünnt, und zwar entweder mit Wasser allein (I.) oder mit Wasser, nachdem zuvor in den schon abgemessenen 100 cc der Zuckerlösung 3,53 g Chlornatrium (II.) bez. 4,47 g Chlorkalium (III.) aufgelöst worden waren.

Um die Mengen NaCl oder KCl zu finden, welche sich bei der Neutralisation von 10 cc Salzsäure von 1,1 spec. G. bilden, d. h. des Volums der Säure, welches für die Aufsuchung der Saccharose mit Hülfe der Inversionsprobe³⁵⁾ bei Anwendung von 100 cc Wein vorgeschrieben ist, diene die folgende Berechnung:

Reine Salzsäure von 1,1 sp. G. bei 15° enthält nach Kolb 19,9 g HCl in 100 g, also $1,1 \times 19,9 = 21,89$ g HCl in 100 cc und 2,189 g HCl in den vorgeschriebenen 10 cc. Letztere Menge entspricht 3,206 g Na Cl und 4,468 g K Cl.

Mit den drei, in obiger Weise erhaltenen Lösungen, welche sämmtlich 32,97 g Invertzucker in 100 cc enthielten, wurden die folgenden Untersuchungen angestellt.

a) 1 1/2 Stunden nach Herstellung der Flüssigkeiten wurden die nachstehenden Resultate erhalten:

³⁴⁾ Jener Menge Invertzucker entspricht bei 16° die Drehung — 22,2. Es war also in jenem Weine ein geringer Überschuss von Lävulose vorhanden.

³⁵⁾ Hätte sein sollen: $4,47 \times 1,1 = 4,91$ g KCl, weil das Volum der Flüssigkeit schliesslich 110 und nicht nur 100 cc betrug. Dagegen war vom NaCl die richtige Menge angewandt worden, nach: $3,206 \times 1,1 = 3,527$.

110 cc enthielten. an Chloriden:		Rotation bei 20°
I.		—41,30
II.	3,53 g NaCl	—43,30
III.	4,47 g KCl	—43,55

b) Von den Lösungen II. und III. wurden je 50 cc auf dem Wasserbade bis zum Volum von etwa 25 cc eingedampft, was etwa 40 Minuten dauerte, sodann wurde rasch abgekühlt und wieder auf 50 cc aufgefüllt. Es wurden bei den Producten die folgenden Drehungen bei 20° beobachtet:

	II.	III.
1/2 Stunde nach dem Auffüllen	—41,6	—41,9
24 Stunden - - -	—43,2	—43,6

Es war also keine dauernde Verminderung des Drehungsvermögens durch das Eindampfen erfolgt.

c) Eine solche Verminderung trat aber ein, als andere 50 cc der Lösung II. auf dem Wasserbade bis auf etwa 15 cc eingeeengt, wieder auf 50 cc verdünnt, nochmals auf etwa 15 cc verdampft wurden und der Rückstand abgekühlt, schnell in Wasser gelöst und die erhaltene Lösung sofort wieder auf 50 cc gebracht wurde. Die beiden Eindampfungen hatten zusammen 2 Stunden und 10 Minuten gedauert. Die an den erhaltenen Lösungen bei 20° beobachteten Rotationen waren die nachstehenden:

2 Stunden nach dem Auffüllen	—40,05
24 - - - - -	—41,20
48 - - - - -	—41,25
anstatt	—43,30.

Die Flüssigkeit war ein wenig gelber als die ursprüngliche, welche nicht eingedampft worden war.

d) Ein ähnliches Resultat ergab sich, als ich 50 cc der Lösung III. auf dem Wasserbade nur einmal bis zur Consistenz eines möglichst dicken Syrups (Vol. etwa 10 cc) eindampfte, was 2 1/4 Stunde dauerte, und sonst wie bei c) verfuhr.

Die bei der schliesslich entstehenden Flüssigkeit (50 cc) bei 20° beobachteten Rotationen waren:

1/2 Stunde nach dem Auffüllen	—39,13
1 1/2 - - - - -	—40,10
24 - - - - -	—41,33
48 - - - - -	—41,30
anstatt	—43,55.

Auch diesmal war die Lösung etwas gelber als die ursprüngliche, nicht eingedampfte.

Es ist jedoch zu bemerken, dass bei den Versuchen c) und d), also bei den eingedampft gewesenen Flüssigkeiten (II. und III.), welche KCl und NaCl enthielten, die Drehungen nicht schwächer beobachtet worden sind, als diejenige (—41,30 bei 20°) der ebenso concentrirten, nicht eingedampften Invertzuckerlösung (I.), welche keine Alkalisalze enthielt. Dies lässt vorhersehen, dass bei der Analyse eines Süssweines, welcher Invertzucker enthält, die nach Vorschrift mit

Salzsäure behandelte (Inversionsprobe), so dann genau neutralisirte, selbst ohne grosse Vorsicht auf dem Wasserbade eingedampfte und wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefüllte Flüssigkeit, nach eintägigem Stehen, nicht leicht eine niedrigere Drehung zeigen wird, als sie der nicht mit Salzsäure behandelte, in Abwesenheit von KCl und NaCl eingedampfte und wieder aufgefüllte Wein ergeben haben würde.

Zweite Versuchsreihe. Von einer wässerigen Invertzuckerlösung verdünnte man:

I. 50 cc mit reinem Wasser auf 55 cc;

II. 50 cc nach Auflösen von 2,23 g Chlorkalium³⁶⁾ darin, ebenfalls mit Wasser auf 55 cc.

Es wurden die folgenden Drehungen bei 20° beobachtet:

I. -41,0; II. -43,1.

Bei der Titirung wurden in 100 cc der Lösungen I. und II. bez. 33,14 und 33,01 g Invertzucker gefunden.

Es war somit auch hier ein Zuwachs der Drehung durch das Chlorkalium bedingt worden, und diese Steigerung war fast gleich der in der ersten Versuchsreihe unter nahezu identischen Bedingungen (III.) beobachteten Drehungssteigerung.

Dritte Versuchsreihe. Je 50 cc einer und derselben Invertzuckerlösung wurden auf 55 cc verdünnt, und zwar:

I. mit reinem Wasser;

II. mit Wasser nach vorhergegangener Auflösung von 1,76 g Chlornatrium³⁷⁾ in den 50 cc der Zuckerlösung;

III. mit Wasser nach vorhergegangener Auflösung von 2,46 g Chlorkalium³⁸⁾ in den 50 cc der Zuckerlösung.

24 Stunden später zeigten die drei Lösungen bei 25,5° die Drehungen:

I. -30,8; II. -32,6; III. -33,5

und ergaben bei der Titirung beziehungsweise 28,70, 28,81 und 28,83 g Invertzucker in 100 cc.

Von den Flüssigkeiten II. und III. wurden je 25 cc auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingeeengt, dieser eine Stunde weiter erhitzt, nach dem Erkalten rasch in Wasser gelöst und sofort auf 25 cc aufgefüllt.

³⁶⁾ Jene Menge KCl entspricht 5 cc HCl von 1,1 spec. G. Da aber die Flüssigkeit auf 55 cc gebracht wurde, während ich bei der Weinanalyse nach dem Einengen auf 50 cc zu bringen pflege, so hätten $1,1 \times 2,23 = 2,45$ g KCl angewendet werden müssen. Jener Versuch entspricht hiernach fast genau dem Versuch III. in der ersten Versuchsreihe.

³⁷⁾ D. i. die richtige Menge, denn da 5 cc HCl von 1,1 spec. G. bei der Neutralisation 1,60 g NaCl geben und da die Flüssigkeit hier auf 55 cc gebracht wurde, während bei dem von mir vorgeschriebenen Inversionsmodus Verdünnungen nicht vorkommen, so mussten $1,6 \times 1,1 = 1,76$ g NaCl zugesetzt werden.

³⁸⁾ Aus analogen Gründen mussten $2,235 \times 1,1 = 2,46$ g KCl angewendet werden. Es war also auch die richtige Menge verwendet worden.

Bei den entstandenen Lösungen wurden die folgenden Rotationen bei 25,5° beobachtet:

Nach d. Auffüllen	II.	III.
15 Min.	—	-30,1
30 -	-27,7	-30,8
45 -	-28,5	-31,4
1 St. —	-29,0	-31,6
1 - 15 -	-29,2	-31,9
24 - -	-30,5	-32,5

Vierte Versuchsreihe. Von einer Invertzuckerlösung brachte man je 50 cc auf 100 cc und zwar:

I. mit Wasser allein;

II. mit Wasser nach vorherigem Zusatz von 3,21 g Chlornatrium;

III. mit Wasser nach vorherigem Zusatz von 4,47 g Chlorkalium³⁹⁾.

In den Producten wurden bei 25,5° die folgenden Rotationen gefunden:

I. -15,9; II. -16,9; III. -17,1

sowie bei der Titirung bez. 15,61, 15,49 und 15,51 g Invertzucker in 100 cc.

Von jeder der drei Flüssigkeiten wurden je 50 cc auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft, den man darauf noch 1 Stunde weiter auf dem Wasserbade erhitze und in kaltem Wasser löste. Die wieder auf 50 cc verdünnten Flüssigkeiten drehten bei 25,5° am folgenden Tage:

I. -15,6; II. -15,7; III. -15,9

und ergaben bei der Titirung 15,61, 15,52 und 15,53 g Invertzucker in 100 cc.

Aus der Gesamtheit der hier dargelegten Thatsachen erscheint es als erwiesen, dass das Eindampfen eines genau neutralisirten Süssweines, sei es vor, sei es nach der Behandlung mit Salzsäure (Inversionsprobe), auf etwa die Hälfte seines Volums oder selbst bis zur beginnenden Syrupbildung eine durchaus zulässige Operation ist, sofern man nur die wieder aufgefüllte Flüssigkeit erst nach einigen Stunden polarimetrisch untersucht. Wie ich schon sagte, pflege ich jedesmal bis zum folgenden Tage zu warten, um ganz sicher zu gehen.

Es erübrigt mir noch, einige Worte zu sagen über die Zulässigkeit und Ungefährlichkeit der vorsichtig und genau ausgeführten Neutralisirung bei Süssweinanalysen.

Dass die einfache genaue Neutralisation eines entgeisteten, süßen Weines mit Kali- oder Natronlauge, d. h. ohne späteres Eindampfen und ohne Bleiessigzusatz das Rotationsvermögen des darin enthaltenen Zuckers nicht merklich ändert, habe ich wiederholt bei der Analyse von Mosten und entgeisteten Süssweinen zu erkennen Gelegenheit gehabt. Dies zeigen z. B. die folgenden ohne besondere Wahl herausgegriffenen Angaben,

³⁹⁾ Die 100 cc enthielten also bei II. und III. die Mengen NaCl bez. KCl, welche sich bei Neutralisirung von 10 cc HCl von 1,1 spec. G. mit Natron- bez. Kalilauge bilden.

welche sich auf Moste und auf entgeistete, durch gereinigte Thierkohle filtrirte Süssweine beziehen. Sowohl die Rotationen wie die Zuckergehalte beziehen sich auf die im Verhältniss 10:11 verdünnten Flüssigkeiten.

Untersuchte Flüssigkeit	g red. Zucker in 100 cc	Beobacht. Rotation		Beobacht.-Temp.
		direct	n. d. Neutralisir.	
Wein	12,12	-16,7	-16,9	15°
-	14,00	-16,5	-16,7	15°
Most	15,61	-19,4	-19,4	15°
Wein	17,70	-24,4	-24,7	16°
-	17,76	-25,8	-26,0	16°
-	15,84	-23,7	-24,0	15°
-	19,81	-26,0	-26,0	22°
Most	18,73	-24,4	-24,5	20°
-	18,56	-27,2	-27,2	22°
Wein	18,90	-21,8	-22,0	22°

Die neutralisirten Flüssigkeiten waren nach dem Auffüllen auf das richtige Volum im bedeckten Trichter filtrirt worden.

Während nach den vorstehenden und anderen Versuchen das einfache und genaue Neutralisiren eines süßen Weines das Drehungsvermögen des Zuckers nicht merklich ändert, und während auch beim Eindampfen einer solchen Flüssigkeit u. s. w. keine dauernde Rotationsabnahme eintritt, erfolgt eine solche bei Vorhandensein von überschüssigem, freiem Alkali.

Dies habe ich wiederholt bei Mostanalysen beobachten können, als ich die in meiner ersten Mittheilung vorgeschriebene Arbeitsweise auf ihre Brauchbarkeit prüfte. Es war dabei anfangs bisweilen nicht mit genügender Sorgfalt darauf geachtet worden, dass der mit Alkali in der Kälte neutralisirte Most auch beim Eindampfen keine alkalische Reaction annehme. Die Folge davon war, dass beim Eindampfen die Flüssigkeiten sich bräunlichgelb färbten und an Drehungsvermögen (bisweilen um mehrere Theilstriche der Scale) verloren.

Den schädlichen Einfluss von überschüssigem Alkali zeigt ferner folgender Versuch.

Je 50 cc einer Invertzuckerlösung wurden auf 55 cc verdünnt

I. mit reinem Wasser⁴⁰⁾;

II. mit Normalkalilauge (5 cc = 0,28 g KOH).

Nach 1 Stunde 20 Minuten wurden bei 20° die folgenden Drehungen beobachtet:

I. -41,30; II. -41,35.

Die zweite Lösung war eine Spur gelber geworden als die erste.

⁴⁰⁾ Das Product ergab bei der Fehling-Soxhlet'schen Titrirung einen Gehalt von 32,97 g Invertzucker in 100 cc.

Nach 24 Stunden wurde hingegen bei 20° gefunden:

I. -41,2; II. -39,7.

Es hatte also schon allein das 24stündige Stehenlassen in der Kälte genügt, um die Drehung der allerdings ziemlich stark alkalischen Lösung II. um 1,65 Theilstriche sinken zu machen. Wie viel stärker würde erst diese Abnahme beim Eindampfen und nachherigen 24stündigen Stehenlassen ausgefallen sein!

Trotz dieser nicht zu leugnenden Gefahr beim Neutralisiren und Eindampfen sind dies nicht nur, wie ich schon auseinander setzte, bei sorgfältiger Ausführung völlig unschädliche Operationen, sondern sie schliessen auch noch die folgenden wesentlichen Vortheile in sich ein: 1. Man kann den Alkohol verjagen, ohne die Gefahr, dabei etwa vorhandene Saccharose zu invertiren. 2. Die direct gefundenen Drehungen und Zuckergehalte bedürfen keiner Umrechnung, da sie sich direct auf den Wein von der ursprünglichen Concentration beziehen. 3. Bei der Entfärbung der neutralisirten Flüssigkeiten wird viel weniger Bleiessig verbraucht, als bei der Entfärbung des ursprünglichen sauer reagirenden Weines. Und zwar genügen, wie ich schon früher angab, bei allen von mir seither untersuchten (mehreren Hunderten) weissen und rothen Weinen, mit Ausnahme der dunkelrothbraunen Malagaweine, solche Mengen von Bleiessig, welche die Flüssigkeiten nicht alkalisch machten, sondern neutral oder ganz schwach sauer liessen. Dies ist aus mehreren Gründen von Wichtigkeit, wie später gezeigt werden soll, wo ich von dem Einflusse des im Filtrate verbleibenden Bleisalzes auf das Rotations- und Reductionsvermögen der Flüssigkeiten handle.

Zum Schlusse erwähne ich noch eines Versuches, bei welchem eine filtrirte, schwach saure wässrige Lösung von ordinärem Stärkezucker nach dem Neutralisiren und Eindampfen (II.) oder 2stündigem Erhitzen im Wasserbade (III.) ebenso stark drehte und reducirte wie vorher (I.), wobei jedesmal 50 cc auf 55 cc verdünnt worden waren.

In der That wurde gefunden

	Rotation	Reduction
I.	+ 23,9	5,72
II.	+ 24,0	5,76
III.	+ 23,9	5,76

In diesem Falle waren die Resultate der Titirungen auf Gramme wasserfreier Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, in 100 cc unter Zugrundelegung des Soxhlet'schen Reductionsverhältnisses der letzteren ausgerechnet worden.

Da eine wässerige Lösung von 5,72 g reiner wasserfreier Dextrose in 100 cc nur + 17,5 drehen würde, so enthielt jener Stärkezucker ausser Dextrose auch noch andere rechtsdrehende und weniger stark reducirende Stoffe, und zwar, wie Vergährungsversuche lehrten, die rechtsdrehenden, nicht vergährenden Bestandtheile (Amylin, Gallisin) des ordinären käuflichen Stärkezuckers. Auch diese Stoffe erleiden somit bei der Weinanalyse keine Veränderung durch das Eindampfen.

Wasser und Eis.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Wasser haben Drown und Martin (J. Anal. 1889 S. 258 und Anal. 1889 S. 168) das Kjeldahl'sche Verfahren in folgender Weise verwendbar gemacht.

500 cc Wasser werden in einem Kolben von etwa 900 cc Inhalt gekocht, bis 200 cc verdampft sind. Etwa vorhandenes freies Ammoniak kann durch Condensation des verdampfenden Wassers aufgefangen und darin bestimmt werden. Zu dem zurückbleibenden Wasser werden nach Abkühlung 10 cc reine conc. Schwefelsäure gegeben. Nach tüchtigem Schütteln wird das Wasser vollständig verdampft, indem man den Kolben schräg stellt. Nun wird etwas Kaliumpermanganatpulver zugesetzt, bis die Flüssigkeit beim Schütteln eine grüne Farbe annimmt. Tritt Rothfärbung ein, so ist dies ein Zeichen, dass nicht alles Wasser verdampft war. Nach dem Abkühlen werden 200 cc Wasser, dann 100 cc Natronlauge (200 g Na HO im Liter) zugesetzt, und wird wieder destillirt. Die gesammelten Destillate werden auf 250 cc gebracht und 50 cc davon nach Nessler geprüft.

Mehrfache Beobachtungen zeigten, dass organische Stickstoffverbindungen beim Kochen mit Wasser zersetzt und dadurch der Bestimmung entzogen werden. Um dies zu vermeiden, wurde die Schwefelsäure sofort zugesetzt, so dass der organische Stickstoff und der als Ammoniak vorhandene Stickstoff zusammen erhalten wurden. Das freie Ammoniak muss dann in einer andern Probe des Wassers für sich bestimmt werden. Man kann dieses direct nach Nessler bestimmen, wenn man Kalk und Magnesia durch Soda und Natronlauge entfernt. Dieses Verfahren kann auch auf das während des oben beschriebenen Verfahrens sich bildende, an Schwefelsäure gebundene Ammoniak Anwendung finden. Statt zu destilliren, macht man die Lösung mit Natron-

lauge alkalisch, setzt etwas Sodalösung hinzu, lässt absitzen, filtrirt und bestimmt das Ammoniak nach Nessler. Alle Reagentien müssen frei von Stickstoffverbindungen sein. Nitrate und Nitrite beeinflussen jedoch das Resultat nicht (vgl. S. 463 d. Z.).

B.

Wasseranalysen. W. Sonne (Gew. Hessen 1889 S. 333) untersuchte 28 Wasserproben aus Hessen. Ein Brunnenwasser aus Mommenheim enthielt 956 mg Chlor, 539 mg Salpetersäure und erforderte 32 mg Permanganat zur Oxydation.

Das Verhalten der Cholerabacillen im Wasser untersuchte D. Cunningham (Arch. Hyg. 1889 S. 406). In einem ziemlich reinen Wasser bei Zimmertemperatur verschwanden dieselben nach 4 bis 5 Tagen, in einem schlechten Wasser nach 4 bis 9 Tagen; war letzteres aber vor dem Einbringen der Kommabacillen gekocht, so verschwanden diese erst nach 25 Tagen. In Gartenerde verschwanden die Kommabacillen in 10 bis 26 Tagen, war dieselbe mit Fäcalien gemischt, so verschwanden sie schon nach 6 bis 9 Tagen; sie waren aber noch nach 47 Tagen vorhanden, wenn die verunreinigte Gartenerde vor dem Einbringen der Kommabacillen gekocht war. Die Widerstandsfähigkeit der Kommabacillen war somit wesentlich grösser, wenn durch Erhitzen die vorhandenen anderen Pilzkeime getödtet waren, welche ihnen in dem natürlichen Wasser oder Boden den Nahrungsvorrath streitig machen, oder deren Ausscheidungsproducte auf die Kommabacillen giftig wirken (vgl. S. 504). Zur Entwicklung einer Choleraepidemie sind besondere örtliche Verhältnisse erforderlich.

Das Verhalten des Typhusbacillus im Brunnenwasser untersuchte J. Karlinkski (Arch. Hyg. 1889, S. 432), indem er 6 bis 72 Millionen Typhuskeime in einen Brunnen brachte, dessen Wasser 23 mg Chlor, 76 mg Salpetersäure enthielt und 2,2 bis 2,4 mg Sauerstoff zur Oxydation der organischen Stoffe erforderte. Während das Wasser nach dem Mischen bis 500 000 Typhusbacillen in 1 cc enthielt, waren dieselben schon nach 2 bis 3 Tagen völlig verschwunden, während die Wasserbakterien zugenommen hatten. Wenn also bei Verunreinigung des Brunnenwassers durch Stuhlentleerungen der Typhuskranken Typhusbacillen wirklich in's Wasser gelangen, so werden gleichzeitig entsprechende Mengen Fäcalmassen zugeführt, welche die Ent-