

schlägigen Methoden ist er vollkommen zwecklos, wenn man so lange wartet, bis das Quecksilber im Messrohr ruhig stehen bleibt. Das letztere selbst in einen Wassermantel zu stellen, ist vollkommen unnötig, weil die Quecksilbermasse eine geringe Temperaturerhöhung des Gases sofort, eine grössere nach höchstens 10 bis 15 Minuten vollkommen unmerklich macht. Hierzu, sowie in der weit schärferen Ablesung und der Unabhängigkeit von allen Absorptionserscheinungen liegt der eminente Vorzug des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit vor dem Wasser. Nachdem meine Apparate seit vielen Jahren in den Händen vieler Hundert von Chemikern gewesen sind, glaube ich auf ihre weitere Vindication gegenüber Herrn Baumann verzichten zu können und möchte nur noch hervorheben, dass seine Specialcollegen, die Agrikulturchemiker, noch in neuester Zeit meine Salpeterbestimmungsmethode als eine der muster-gültigen hingestellt haben (d. Ztschr. 1890 S. 288 Sp. 1)!

4. Was Baumann's Heruntersetzung des Gasvolumeters gegenüber den von ihm und seinen Schülern berechneten Tabellen vorbringt, so behandle ich, wie schon S. 200 Sp. 1 unten angegeben, und wende mich nur gegen directe Entstellungen von Thatsachen. Ich soll verlangt haben, dass für gasvolumetrische Bestimmungen überhaupt die Büretten (ich sage bei Gasen lieber „Messrohre“) eine Eintheilung tragen, bei welcher jeder Grad immer 1 mg der betreffenden Substanz anzeigen. Das ist ein starkes Stück, nachdem ich jenes Verlangen ausdrücklich nur für solche Fälle gestellt habe, in denen ein Instrument immer nur einem Zwecke dienen soll und kann (z. B. die ganz besonders geformten Apparate für Stickstoffbestimmungen bei Elementaranalysen und Dampfdichten), wogegen es für alle anderen Fälle entbehrlich ist, da man ebenso gut bei der Eintheilung in cc jede Berechnung durch Abwägung von bestimmten Substanzmengen vermeidet; für letzteres habe ich sogar eine alle praktisch erheblichen Fälle umfassende Aufstellung gemacht (d. Z. 1890 S. 143 und 144). Es ist schwer, einer derartigen Opposition gegenüber den für diese Zeitschrift gebührenden Ton zu bewahren. Wenn übrigens Baumann sagt, „man“ habe im Handel noch nichts von derartigen Büretten vernommen (d. h. von solchen, deren Grade gleich 1 mg anzeigen), so stimmt dieser Ausspruch zu so manchem anderen von derselben Orakelstelle. Die Herren J. G. Cramer in Zürich und C. Desaga in Heidelberg hätten Herrn B. besser belehren können.

Ich soll ferner Baumann's Behauptung, dass mein Gasvolumeter „unbequem und schwerfällig“ sei, dadurch selbst bestätigt haben, dass ich das-selbe laut d. Z. 1891 S. 197 in einigen Kleinigkeiten verbessert habe (was auch in Zukunft noch vorkommen kann!).

Auch hierauf wird man mir wohl eine Antwort ersparen. Dass Baumann auch jetzt mein Gasvolumeter gebraucht oder auch nur gesehen hat, geht aus keiner Zeile seines Auf-satzes hervor; jedenfalls enthält er sich aber diesmal der ausdrücklichen „Warnung“ vor seinem Gebrauch, und muss ich wohl für dieses Entgegenkommen gebührend dankbar sein.

Ich habe als principiellen Fehler der Baumann'schen Tabellen, welche die Abwägung bestimmter Mengen von Substanz für verschiedene Temperaturen und Barometerstände vorschreiben, angeführt, dass diese Tabellen bei einem zwischen der Abwägung und Analyse eintretenden Temperatur- (oder Barometer-) Unterschiede unrichtige Prozentgehalte ergeben müssen. Diesen Einwurf will nun B. dadurch beseitigen, dass er sagt, er habe sich selbst nie an die Tabellen gehalten, sondern immer beliebige Mengen Substanz zur Analyse verwendet. Wozu hat er dann seine Tabellen der oben erwähnten Art in dieser Zeitschrift überhaupt mitgetheilt und solchen Werth auf sie gegenüber dem Gasvolumeter gelegt! Will man hierauf verzichten, so genügen ja auch die von Anderen, z. B. von mir selbst schon vor vielen Jahren berechneten Gasreductionstabellen. Specielle Umrechnungstabellen von cc in mg sind ebenfalls von Anderen für die wichtigeren Fälle längst berechnet worden (z. B. von Frerichs für Stickstoff, von Hesse für Kohlensäure). Beim Gasvolumeter fallen eben alle Tabellen von selbst fort. Auch die minimale Arbeit der Umrechnung des schon mechanisch auf 0° und 760 mm reducirten Gasvolums auf Gewicht wird erspart durch Abwägung einer bestimmten, für alle äusseren Umstände gleichen Substanzmenge, in Specialfällen eben durch besondere Eintheilung des Messrohres. Japp hat soeben gezeigt (Proc. Chem. Soc. 1891 S. 68), dass man auch ohne eine solche Eintheilung zum Ziele kommt, wenn man das Reductionsrohr eines Gasvolumeters nicht auf den Normalpunkt für Luft, sondern auf eine andere, dem Gewicht des Gases entsprechende Zahl einstellt. Ich würde diese weitere Durchführung meines Erfindungsge-dankens mit Freuden begrüssen, wenn sie nicht, wie ich an anderer Stelle zeige, zu einer gerin-geren Genauigkeit der Beobachtungen (die Un-sicherheit der Ablesung ist etwa $1/250$ statt $1/2000$ nach meinem Verfahren) führt, welche Genauigkeit freilich noch weit über derjenigen der Baumann'schen Arbeiten steht. Japp's (theoretisch voll-kommen richtiger) Vorschlag kann also nur dann Verwendung finden, wo es auf einen Unsicherheits-factor von $1/250$ nicht ankommt¹⁾.

Zürich, 19. Mai 1891.

Über die Entfärbung von Rothweinen für die polarimetrischen Untersuchungen und für die Fehling-Soxhlet'sche Zuckerbestimmung.

Von

Prof. Dr. Arthur Bornträger.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung bespricht J. H. Vogel (S. 44 d. Z.) die Entfärbung portugiesischer Rothweine durch Blei-

¹⁾ Für den redactionellen Theil d. Z. erachten wir die Erörterung dieser Frage damit für geschlossen.
D. Red.

essig. Er sagt, dass nach den in Deutschland üblichen Vorbereitungen die Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung in den portugiesischen Weinen in allen Fällen kein genaues Resultat gebe und dass der Grund dafür in dem meist sehr hohen Gehalte dieser Weine an Gerb- und Farbstoff liege.

Bekanntlich hatte die i. J. 1884 beim Reichsgesundheitsamte zu Berlin tagende Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Weinanalyse¹⁾ festgesetzt, für die Polarisation und für die Fehling'sche Titrirung die Weine direct mit Bleiessig auszufällen, sofern ihr Gehalt an Zucker ein erheblicher sein sollte, während nur bei geringem Zuckergehalte die Entfärbung durch Thierkohle zugelassen wurde. Zur Entfärbung von Rothweinen durch Bleiessig sollten diese mit $\frac{1}{10}$ Volum des Reagens versetzt werden. Indessen äusserte schon jene Commission, dass bei tief gefärbten Rothweinen südlicher Gegenden die Menge des Bleiessigs zu erhöhen sei, um eine vollständige Entfärbung zu erreichen.

Vogel hat nun gefunden, dass die meisten Rothweine aus Portugal „ganz enorme Mengen Bleiessig (bis zu 180 cc auf 60 cc Wein) erforderten“, um eine vollständige Entfärbung zu erzielen. Diese Angaben gelten für die von jener Commission angegebene Vorschrift, nach welcher die Weine direct mit Bleiessig ausgefällt werden.

Nach diesen Mittheilungen von Vogel müsste man dafür halten, dass die direkte Ausfällung von stark gefärbten Rothweinen mit Bleiessig zu verwerfen sei. Man kann aber auf Grund derselben noch nicht behaupten, dass überhaupt bei solchen Weinen eine genügende Aufhellung durch mässige Mengen Bleiessig nicht möglich sei. Im Gegentheil halte ich es für wahrscheinlich, dass, ebenso wie ich dies für tief gefärbte süditalienische Weine beobachtet habe, auch die von Vogel erwähnten portugiesischen Rothweine sich werden durch mässige Mengen Bleiessig entfärben lassen, wenn man genau nach dem von mir s. Z. angegebenen Verfahren²⁾ zur Entfärbung weisser oder rother, süßer oder gewöhnlicher Weine arbeitet. Letzteres besteht in Folgendem.

Der Wein wird in der Kälte mit Kalium- oder Natronlauge genau neutralisiert, auf dem Wasserbade bis etwa zur Hälfte seines Volums oder auch bis zur beginnenden Syrupbildung verdampft, wobei keine alkalische Reaction auftreten darf, in einen Messkolben

übergespült, nach dem Erkalten mit mässigen Mengen Bleiessigs ausgefällt, wieder auf das ursprüngliche Volum verdünnt und durch ein trockenes Filter gegossen: Das Filtrat muss eine neutrale oder schwach saure, nicht aber eine alkalische Reaction zeigen. Bei etwa stattgehabtem, unvorsichtigem Zusatze von Bleiessig kann man das Filtrat durch einen Tropfen Eisessig neutral oder schwach sauer machen. Am besten aber wird die ganze Operation mit grösserer Vorsicht wiederholt. Das Filtrat vom Niederschlage der Bleisalze ist, nach entsprechender Verdünnung, ohne Weiteres für die Titrirungen nach Fehling-Soxhlet und nach einfägigem Stehenlassen auch für die polarimetrischen Beobachtungen geeignet.

Behufs des Nachweises von Saccharose wird der Wein 15 Minuten lang mit $\frac{1}{10}$ Vol. Salzsäure von 1,1 spec. Gew. auf 67 bis 70° erwärmt, nach dem Erkalten neutralisiert und dann wie oben weiter behandelt.

Schon damals hob ich hervor, dass ich bei allen weissen und rothen Weinen, nicht ausgeschlossen die tiefrothen Verschnittweine von Sicilien und Apulien, welche ich bis dahin untersucht hatte, und welche nach Hundertenzählten, eine genügende Aufhellung erzielt habe, um die Filtrate im Saccharimeter Soleil-Ventzke (Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch) im Rohre von 20 cm Länge zu untersuchen, ohne dass die Flüssigkeiten eine alkalische Reaction gezeigt hätten. Nur die tiefbraunen Malagawine machten hiervon eine Ausnahme.

Wahrscheinlich ist meine soeben erwähnte Abhandlung, oder wenigstens der hier wiedergegebene Theil derselben, Herrn Vogel entgangen. Es würde nun nicht ohne Interesse sein, wenn er nach der von mir angegebenen Methode Versuche über die Entfärbung jener tief gefärbten portugiesischen Rothweine durch Bleiessig anstellen wollte. Das Resultat würde wahrscheinlich ein befriedigendes sein.

Zu dieser Schlussfolgerung glaube ich auf Grund der weiter unten mitgetheilten Versuche berechtigt zu sein, deren Zweck es war, nachzuweisen, dass bei Anwendung des von mir angegebenen Verfahrens die Entfärbung der Weine wesentlich leichter gelingt als bei der einfachen, directen Ausfällung der letzteren mit Bleiessig.

Ich war bei Aufstellung meines Verfahrens zunächst von der Erwägung ansgegangen, dass eine vorhergehende Neutralisirung der Weine die Entfärbung derselben durch Bleiessig wesentlich erleichtern müsse, da bei dem gewohnten directen Zusatze von basischem Bleiacetat nothwendigerweise ein Theil des letzteren durch die freien Säuren des

¹⁾ Z. anal. 1884, 390; Fischer's Jahresb. 1884, 948; L'Orosi 10 (1887), 341.

²⁾ L'Orosi 11 (1888), 332, 340; d. Z. 1889, 478.

Weines in das schwächer entfärbende neutrale essigsaure Blei übergeführt wird³⁾). Überdies erwartete ich auch, dass die vorherige Entfernung des Alkohols günstig wirken müsse, zumal wenn sie mit der Abstumpfung der freien Säure verbunden würde. Bekanntlich ist der Farbstoff der Rothweine leichter in Alkohol als in Wasser löslich und begünstigt in beiden Fällen ein Zusatz von Säure seine Auflösung.

Zu den zunächst hier anzuführenden Versuchen über die Vorbereitung von Rothweinen durch Bleiessig für die Polarisation und für die Zuckerbestimmung nach Fehling-Soxhlet diente ein tiefrother Verschnittwein von Barletta (Apulien), welcher in 100 cc 11,62 g bez. 14,37 cc Alkohol und 0,45 g freie Säure (als Weinsäure berechnet) enthielt. 50 cc desselben verbrauchten zur genauen Neutralisierung 3 cc Normalnatronlauge. Mit dem Wein stellte ich die folgenden Versuche an:

- a) 50 cc wurden direct mit 3 cc Wasser versetzt,
- b) 50 cc wurden auf etwa die Hälfte verdampft (Wasserbad) und nach dem Erkalten auf 53 cc verdünnt,
- c) 50 cc wurden mit 3 cc Normalnatronlauge⁴⁾ versetzt,
- d) 50 cc wurden mit 3 cc Normalnatronlauge versetzt, die genau neutrale Flüssigkeit auf etwa die Hälfte eingeengt und nach dem Erkalten auf 53 cc verdünnt.

Die erhaltenen 4 Flüssigkeiten, deren Volum stets 53 cc betrug, wurden zur gleichen Zeit mit je 5 cc Bleiessig versetzt und nach $\frac{1}{4}$ ständigem Stehenlassen durch trockene Filter gegossen.

Das Filtrat von

- a) war violettröth und reagierte sauer,
- b) war röthlich - -
- c) war röthlich - - neutral,
- d) war farblos - - -

³⁾ Der Grund für das schwächere Entfärbungsvermögen des neutralen Bleiacetats im Vergleiche zum basischen Salze liegt wohl hauptsächlich darin, dass der Niederschlag, welchen Bleiessig in Weinen erzeugt, grossentheils aus basischen Verbindungen besteht. Was letzteren Punkt anbelangt, so habe ich nämlich gefunden, dass genau neutralisierte und dann entgeistete Weine bei völliger Entfärbung durch Zusatz von Bleiessig, welcher bekanntlich stark alkalisch reagiert, durchweg schwach saure oder neutrale Filtrate ergeben, nicht aber alkalisch reagirende, natürlicherweise sofern der Zusatz von Bleiessig nur der erforderliche und nicht ein übertriebener ist. Wenn man nun statt des basischen das neutrale Bleiacetat anwendet, so müssten entweder neutrale Bleiverbindungen ausfallen oder, falls sich auch hier basische Salze niederschlagen sollten, so würde eine verhältnismässig stark saure Flüssigkeit entstehen, welche, namentlich in Gegenwart von Alkohol, einen Theil des rothen Farbstoffes dem Niederschlage wieder entziehen könnte. So stelle ich mir wenigstens die Sachlage vor. Übrigens werden auch neutralisierte und dann entgeistete Weissweine leichter durch Bleiessig als durch Bleizucker entfärbt.

⁴⁾ d. i. die hier zur genauen Neutralisation erforderliche Menge Natronlauge.

Es ergab sich, dass b) und c) ziemlich gleich stark, aber beide sehr viel schwächer als a) gefärbt waren. Dies zeigt, dass viel mehr die freie Säure und der Alkohol zusammen als beide einzeln genommen die Entfärbung dieses Weines durch Bleiessig beeinträchtigten. Aus dem Versuche d) ergibt sich ferner, dass am besten vor dem Bleiessigzusatz der Alkohol und die freie Säure entfernt werden, und zwar ersterer durch Verjagen, letztere durch genaues Neutralisiren mit einem Alkali. Will man beim Vertreiben des Alkohols die Inversion etwa vorhandener Saccharose verhüten, so neutralisiert man am besten zuerst und verjagt dann den Alkohol auf dem Wasserbade, wie ich vorgeschrieben hatte. Bei obigen Versuchen wirkte in saurer Lösung der Alkohol sehr ungünstig auf die Entfärbung durch Bleiessig. Bei Belassen des Alkohols in der Flüssigkeit gelang ferner die Entfernung des Farbstoffes viel leichter nach der Neutralisierung als vorher. In dem hier wiedergegebenen Falle wirkte überdies der Alkohol in Abwesenheit freier Säure etwa ebenso schädlich wie die freie Säure in Abwesenheit des Alkohols. Am besten erwies sich, wie gesagt, die Neutralisation und die nachfolgende Ausschliessung des Alkohols durch Eindampfen.

Um zu entscheiden, ob das einfache Eindampfen entgeisteter und dann neutralisirter Weine die Eigenschaften des Rothweinfarbstoffes zu Gunsten oder Ungunsten der Entfärbung durch Bleiessig wesentlich verändere, wurde jener Wein durch Abdestilliren vom Alkohol befreit, genau neutralisiert und wieder auf sein ursprüngliches Volum verdünnt. Darauf wurden von diesem Producte

- a) 50 cc mit 5 cc Bleiessig versetzt,
- b) 50 cc auf etwa $\frac{1}{3}$ verdampft, nach dem Erkalten wieder auf 50 cc verdünnt und dann mit 5 cc Bleiessig versetzt.

In beiden Fällen entstanden nach $\frac{1}{4}$ ständigem Stehen neutral reagirende Filtrate, von welchen das erstere gelblich und das andere farblos war.

Bei diesen Versuchen liess sich somit ein besonderer Einfluss des blossen Eindampfens der schon entgeisteten und neutralisierten Flüssigkeit auf deren Entfärbung durch Bleiessig nicht deutlich erkennen. Das Eindampfen der neutralisierten Weine ist aber sehr bequem, weil dabei einerseits der Alkohol verjagt und andererseits die Flüssigkeit so weit eingeengt wird, dass man sie nach Zusatz des Bleiessigs durch Hinzufügung von Wasser wieder auf ihr ursprüngliches Volum bringen kann. Ich bemerke noch, dass der hier verwendete

Wein vor und direct nach dem Entgeisten, wobei eine Reduction auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens stattfand, und Wiederauffüllen völlig klar war, dass aber der entgeistete und wieder auf sein ursprüngliches Volum gebrachte Wein beim Neutralisiren einen geringen, gefärbten Absatz geliefert hat. Das neutrale Filtrat von letzterem gab beim Verdampfen auf $\frac{1}{3}$ Vol. keinen farbigen Niederschlag mehr. Das Neutralisiren schloss also etwas Farbstoff aus, nicht so aber das spätere Eindampfen der neutralen Lösung oder die vorherige Austreibung des Alkohols aus der sauren Flüssigkeit.

Genau die nämlichen Resultate gab mir ein tiefrother Verschnittwein, welchen Prof. Ferd. Rossi, Director der „Cantina sperimentale“ unserer Schule, aus apulischen Trauben hergestellt hatte. Dieser Wein enthielt 0,55 g freie Säure (als Weinsäure berechnet) und 12,38 g bez. 15,30 cc Alkohol in 100 cc. Mit demselben waren die sämmtlichen oben verzeichneten Versuche ebenfalls angestellt worden.

Nur die Menge der Normalnatronlauge wurde dabei in zweckentsprechender Weise geändert.

Auch ein tiefrother Verschnittwein von Barcellona (Sizilien), mit 10,62 g oder 13,15 cc Alkohol und 0,71 g freier Säure (als Weinsäure berechnet) in 100 cc, liefert bei entsprechender Behandlung die obigen Resultate. Nur machte sich bei diesem Weine der schädliche Einfluss der freien Säure mehr geltend als bei jenen beiden Weinen, was ja auch durch den höheren Gehalt dieses Weines an freier Säure leicht zu erklären ist. Aus dem entgegengesetzten Grunde zeigte sich bei diesem Weine der Einfluss des Alkohols weniger schädlich als bei jenen Weinen. Mit anderen Worten, bei den entsprechend angestellten Versuchen der ersten Versuchsreihe war bei dem Weine von Barcellona das Filtrat von b) namhaft stärker gefärbt als dasjenige von c). Im Übrigen waren die Ergebnisse die obigen.

Nach dem Gesagten kann ich die Anwendung des von mir angegebenen Verfahrens zur Entfärbung von Weinen für die Polarisation und für die Titrirung des Zuckers nach Fehling-Soxhlet nur empfehlen.

*Portici, Gabinetto di Tecnologia chimico-agraria
nella R. Scuola Superiore di Agricoltura. Mai 1891.*

Brennstoffe, Feuerungen.

Der Ofen zum Trocknen und Verkokken von Braunkohlen, Torf u. dgl. von Gebr. Burgdorf (D.R.P. No. 56492) mit dem Einsturztrichter b (Fig. 143 u. 144), dem Abziehtrichter c und dem Schornsteinaufsatz d, ist mit Gasverbrennungskammern e versehen, welche Vorfeuerungen g erhalten. Die Verbrennungsgase entweichen aus den Kammern durch Schlitze f, die Generatorvorfeuerung h erzeugt einen Theil der nöthigen Gase. i sind Kanäle zur Zuführung der für die Verbrennung der Gase nothwendigen Luft; k sind Schau- und l Schürlöcher.

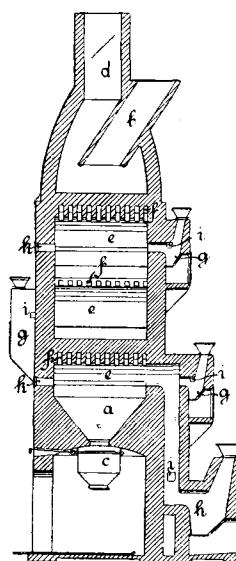


Fig. 143.

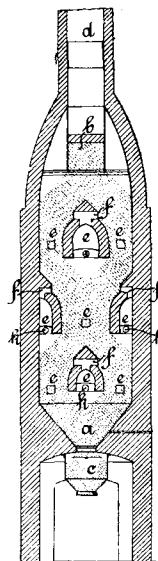


Fig. 144.

Die zu verarbeitenden Stoffe werden durch den Trichter b zugeführt, rutschen an der ersten Kammer vorbei und werden durch die aus dieser Kammer austretenden Verbrennungsgase vorgetrocknet. In dem Maasse, wie unten das fertige Product abgezogen wird, schiebt oben das vorgetrocknete Material nach und gelangt an die nächsten Kammern, wo es von den aus diesen Kammern austretenden Verbrennungsgasen wieder getroffen wird. Derselbe Vorgang tritt bei den folgenden Kammern ein; die Generatorgase werden sonach in der letzten Kammer zugeführt, wo sie verbrennen, und indem sie durch die hier schon stark verkockten Kohlen streichen, sich mit „Schwefelgasen“ (wohl Schwefelgasen, d. Red.) beladen und mit diesen zusammen in die nächste Verbrennungskammer steigen, in welcher die brennbaren Gase wieder verbrennen. Die Verbrennungsprodukte dieser und der vorhergehenden Kammer treten wieder aus, beladen sich mit „Schwefelgasen“ bez. Wasser und gelangen in die