

allein es ist doch sehr wahrscheinlich, dass die von C. Scheibler und H. Mittelmeier im Gallisin nachgewiesene und die von E. Fischer synthetisch erhaltene mit jener identisch sind. Bei der Eigenschaft der Isomaltose, weniger rasch zu vergären als Dextrose, wird man sie trotz ihrer Vergärbarkeit im unvergohrenen Rückstande von käuflichem Zucker leicht auffinden, sobald man die Gährung ohne Zusatz von Hefenährstoffen und bei einer etwas niedrigen Zimmer-Temperatur ausgeführt. Der Umstand, dass die Isomaltose im sog. unvergärbaren Rückstande des käuflichen Stärkezuckers angetroffen wird, kann daher nicht für die Unvergärbarkeit derselben überhaupt geltend gemacht werden.

### Über den Einfluss der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure.

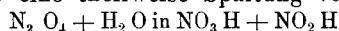
Von

G. Lunge und L. Marchlewski.

Wir hatten S. 10 d. Z. Beobachtungen über den in der Überschrift genannten Gegenstand und eine darauf gegründete Tabelle mitgeteilt, welche letztere es ermöglicht, bei einer Salpetersäure, die im reinen Zustande ein Volumgewicht von 1,4960 bei 15° haben würde, die Veränderung des Volumgewichtes durch einen Gehalt an Untersalpetersäure (Stickstoffperoxyd) zu ermitteln und demnach aus dem Volumgewicht und einer Chamäleontitration auf  $N_2O_4$  sofort auch den Gehalt an  $NO_3H$  abzulesen, ohne dass man die Gesamtsäure direct zu bestimmen brauchte. Wir erwähnten schon damals, dass wir auch mit schwächeren Säuren gearbeitet hätten, dass wir aber unsere Versuche vorläufig nicht wiedergeben wollten, da die Ergebnisse zu wenig regelmässig ausgefallen waren, und ein weiteres Studium des Gegenstandes erforderlich schien.

Dieses Studium haben wir nun auch unternommen, und zwar erstens mit einer Anzahl von stärkeren Säuren von sehr verschiedenem Gehalte an  $N_2O_4$ , die uns von der Chemischen Fabrik Griesheim in sehr dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt worden waren, zweitens an einer schwächeren „grünen“ Säure. Wir geben im Nachstehenden die Versuchsergebnisse, umgerechnet in ähnlicher Weise wie bei unserer früheren Mittheilung. Wir wollten nicht unterlassen, dies zu thun, um für etwaige weitere Bearbeitungen dieses Gegen-

standes Material zu liefern, oder um schlimmstenfalls Andere davon abzuhalten, sich mit Versuchen auf einem von uns als hoffnungslos erkannten Wege zu bemühen. Wir müssen nämlich leider zu dem Schlusse kommen, dass ein allgemeines Gesetz für die Beeinflussung des Volumgewichtes der Salpetersäure durch einen Gehalt an  $N_2O_4$  bez.  $NO_2H$  sich nicht aufstellen lässt oder dass es dazu jedenfalls noch ganz weit ausgedehnter Versuchsreihen bedürfen würde, die wir nicht anzustellen in der Lage sind und die bestenfalls kaum zu einem einfachen Ausdruck oder leicht übersichtlichen Tabellen führen würden. Vermuthlich trägt hierzu einmal die bei der Mischung von  $NO_3H$ , Wasser und  $N_2O_4$  eintretende Contraction, andererseits (jedenfalls bei den schwächeren Säuren) eine theilweise Spaltung von



bei. Der Endschluss ist also der, dass man zur Ermittlung des Gehaltes an wirklicher Salpetersäure nicht umhin kann, denjenigen an Gesamtsäure (auf alkalimetrischem Wege), sowie denjenigen an  $N_2O_4$  (durch Chamäleon) zu bestimmen und den letzteren von dem ersteren abzuziehen. Die bei rauchenden Säuren sehr lästige und sehr schwer genau zu machende Bestimmung der Gesamtsäure ist also leider nicht zu umgehen, und wollen wir nur hierfür das von uns neuerdings (neben dem auf S. 11 d. Z. angeführten) eingeschlagene Verfahren genau beschreiben, das wir jetzt für das beste anzusehen geneigt sind.

Man bringt in das äussere Rohr der in d. Ztschr. 1891 S. 165 beschriebenen „Kugelhahnpipette“ etwa 5 cc Wasser und wägt das Rohr mit der Pipette selbst, ohne jedoch die letztere in das Rohr einzustecken und dadurch aussen mit Wasser zu benetzen. Dann füllt man die Pipette in der früher beschriebenen Art, indem man durch Saugen mit dem Munde einen luftverdünnten Raum in der Kugel hervorbringt, den oberen Hahn schliesst und durch vorsichtiges Öffnen des unteren Hahnes eine genügende Menge der Säure in die Pipette aufsteigen lässt. Nun steckt man die Pipette in das mit Wasser beschickte äussere Rohr. Der Druck der Dämpfe der rauchenden Säure bewirkt gewöhnlich, dass etwas Säure aus der Spitze der Pipette ausgetrieben wird, in das Wasser eintropft und dieses schwach erwärmt. Man kühlt daher etwas ab, bringt die Kugelhahnpipette in das Wagegehäuse und lässt sie einige Minuten vor dem Wägen darin. Auf diesem Wege kann also die Säure ohne jede Unbequemlichkeit vollkommen genau abgewogen werden. Nach dem Wägen nimmt

man die Pipette aus dem äusseren Rohre heraus und stellt sie in ein mit wenig Wasser beschicktes Becherglas, in welches

Es folgt also schliesslich die tabellarische Zusammenstellung unserer Versuchsergebnisse:

Proc. N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> entspr. N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gesamt-säure Proc.	HNO <sub>3</sub> allein	Gef. spec. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4}$ im luftl. Raum	Spec. Gew. der HNO <sub>3</sub> allein	Gesamt-änderung des spec. Gew.	Änderung für 1 Proc. N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
-------------------------------------	--------------------------------------------------------	--------------------	-------------------------	-----------------------------------------------------------	----------------------------------------	--------------------------------	----------------------------------------------------

Griesheimer Säuren:

0,71	0,97	94,69	93,72	1,5031	1,4992	0,0039	0,00550
2,40	3,29	98,26	94,97	1,5180	1,5018	0,0162	0,00675
5,50	7,53	96,53	89,00	1,5255	1,4884	0,0371	0,00674
12,32	16,87	103,93	87,06	1,5694	1,4831	0,0863	0,00700

Grüne Säuren: Ausgangssäure Spec. Gew. = 1,31466 bei  $\frac{15^{\circ}}{4}$  im luftl. Raum.

0,64	0,88	65,32	64,47	1,39916	1,39676	0,00240	0,00375
1,21	1,65	65,77	64,12	1,40000	1,39476	0,00524	0,00433
2,65	3,63	66,69	63,06	1,40317	1,38914	0,01403	0,00529
4,07	5,57	67,42	61,85	1,40594	1,38294	0,02300	0,00564

man den Inhalt des äusseren Rohres ebenfalls entleert. Die Pipette selbst wird schliesslich auf bekannte Art entleert und das Ganze alkalimetrisch titirt.

Es sei hierbei eine nicht unwichtige Beobachtung erwähnt, deren Mittheilung wir Herrn Dr. Lang von der Chemischen Fabrik Griesheim verdanken. Bekanntlich warnt man davor, Flüssigkeiten, die eine irgend grössere Menge von salpetriger Säure enthalten, mit Methylorange zu titriren, weil dieser Farbstoff durch salpetrige Säure zerstört wird. Wir selbst hatten in unserer früheren Arbeit (S. 12 d. Z.) angeführt, dass man zwar Schwefelsäuren bis zu einem Gehalte von 0,5 Proc. N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> noch ganz gut mit Methylorange titriren könne, wenn man sie bis auf einen Gehalt von 2 H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> in 100 Wasser verdünne, nicht aber Salpetersäuren mit höherem Gehalt an N<sub>2</sub> O<sub>4</sub> (bez. N<sub>2</sub> O<sub>3</sub>). Wir haben uns aber durch vielfache Versuche überzeugt, dass, wie uns Herr Dr. Lang mittheilte, selbst in diesen Fällen die Titrirung mit Methylorange vollkommen thunlich und durchaus genau ist, wenn man wie folgt operirt. Entweder setzt man den Indicator erst gegen Ende der Titrirung zu und ersetzt nöthigenfalls, wenn er doch ausbleicht, den Mangel durch einen neuen Tropfen der Farbstofflösung; oder aber man übersättigt mit titrirter Natronlauge, setzt dann erst den Indicator zu und titirt mit Normalsäure zurück, wobei, wie alle unsere Versuche gezeigt haben, der Umschlag stets erfolgt, wenn alle salpetrige Säure genau in Na NO<sub>2</sub> umgewandelt ist. Gegenüber Methylorange verhält sich also salpetrige Säure beim Titriren gerade wie die starken Mineralsäuren, nicht wie die schweflige Säure, bei der die Neutralität gegen Methylorange durch die Bildung des sauren Salzes, HSO<sub>3</sub>Na, eintritt.

Die

Extractbestimmung in Verschnittweinen.

Von

Dr. R. Frühling in Braunschweig.

Nach den vom Bundesrathe unter dem 4. Febr. 1892 genehmigten „Vorläufigen Bestimmungen über die Zollbehandlung der Verschnittweine u. s. w.“ gelten bekanntlich als „Verschnittweine, welche im Falle der vorschriftsmässigen Verwendung zum Verschneiden Anspruch auf Verzollung von 10 M. für 100 k haben“, bez. ihrer Zusammensetzung „nur solche rothen Naturweine, welche nach dem Ergebniss der Untersuchung oder nach dem vorgelegten önotechnischen Atteste mindestens 12 Vol.-Proc. Alkohol, sowie im Liter bei 100° mindestens 28 g trocknen Extract enthalten“. Eine solche Untersuchung hat durch vereidete Chemiker zu geschehen, und zwar nach den Vorschriften einer obigen „Bestimmungen“ beigefügten, ausführlichen „Anleitung“.

Die danach vorzunehmende „Feststellung des Alkoholgehalts im Wein“ erfolgt nach bekannter Destillationsmethode und gibt zu Ausstellungen keinen Anlass; wesentlich anders aber liegt es mit der Vorschrift über die Extractbestimmung. Die „Anleitung“ sagt darüber unter 3 folgendermaassen:

Der Gehalt des Weines an trockenem Extract ist entweder in der Weise zu ermitteln, dass 2 bis 3 g Substanz mit viel trockenem ausgeglühten Sand vermischt und in flachen Schalen bei 100° getrocknet werden, bis constantes Gewicht erreicht ist, oder dass der beim Destilliren gebliebene Rückstand durch Zusatz von Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht und unter Berücksichtigung der Temperatur mit Brix'scher Spindel gemessen wird. Bei der Be-