

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 ₂ O ₄	HNO ₃ entspr. N ₂ O ₄	Gesamt- säure Proc.	HNO ₃ allein	Gef. spec. Gew. bei 15° im luftl. Raum	Spec. Gew. der HNO ₃ allein	Gesamt- änderung des spec. Gew.	Änderung für 1 Proc. N ₂ O ₄
--	--	---------------------------	----------------------------	---	--	--	---

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 15°
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. N₂ O₃ noch ganz gut mit Methylorange titriren könne, wenn man sie bis auf einen Gehalt von 2 H₂ SO₄ in 100 Wasser verdünne, nicht aber Salpetersäuren mit höherem Gehalt an N₂ O₄ (bez. N₂ O₃). 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 NO₂ 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, HSO₃ 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-

rechnung sind 28 Proc. = 28° Brix, also $28^{\circ}_{100} = 2,8^{\circ}$ Brix zu setzen.

Es dürfte für Jeden, welcher sich mit Weinanalysen beschäftigt hat, keinen Augenblick zweifelhaft sein, dass die so vorgeschriebene „Sandmethode“ unmöglich richtige und zuverlässige Zahlen zu geben vermag. Die so überaus kleine Menge Substanz einerseits — 2 bis 3 g — und die schliessliche Berechnung des daraus verbleibenden kleinen Abdampfrestes auf 1000 Th., andererseits die leichte Zersetzbarkeit der Extractstoffe bei hoher Temperatur und die eintretende, unvermeidliche Verflüchtigung des Glycerins, „bis constantes Gewicht erreicht ist“, sind Umstände, welche die fr. Methode ohne Weiteres verurtheilen müssen.

Thatsächlich sind denn auch an vielen Untersuchungsstellen die Resultate mit gleichem Untersuchungsmaterial auf das Unglaublichste auseinander gegangen und haben sehr unerquickliche Auseinandersetzungen mit den betreffenden Auftraggebern zur Folge gehabt, — Auseinandersetzungen, welche das Ansehen und die Glaubwürdigkeit chemischer Atteste, zumal in den Augen und vom Standpunkte des Kaufmannes, auf das Empfindlichste geschädigt haben.

Weine, welche unter Garantie mit 31 bis 33°_{100} Extract gekauft und mit den betreffenden Attesten aus dem Ursprungslande versehen waren, liessen nach der „Sandmethode“ 21 bis 23°_{100} finden, und eine Fülle von unangenehmen Weiterungen war die unabwiesbare Folge¹⁾.

Die andere zulässige Methode, die Bestimmung des spec. G. in dem auf das ursprüngliche Volum gebrachten Destillationsrückstände und Umrechnung dieser Zahl auf Grade der Brix-Spindel (— wenn man nicht die directe Spindelung mit der letzteren vorzieht —), deren Angabe sodann als thatsächliche Extractmenge angesehen werden soll, schliesst die bekannten Fehler ein, ist aber bei weitem jener Methode vorzuziehen und gibt Resultate, welche wenigstens annähernd richtig sind.

Es ist schwer zu verstehen, weshalb die steueramtliche „Anleitung“ anstatt dieser beiden Methoden — es ist schon für solche Fälle misslich, zwischen zwei Methoden freie Wahl zu lassen — nicht in einfachster Weise die eine, allgemein bekannte Methode der Extractbestimmung gesetzt und vorgeschrieben

hat, welche den Beschlüssen der 1884 im Reichsgesundheitsamte zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines vereinigt gewesenen Commission entsprach, deren Anwendung für alle Nahrungsmittel - Chemiker als „obligatorisch“ angesehen wird. Die Sache ist um so peinlicher, da in den „önotechnischen Anstalten“ der Ursprungsländer der fraglichen Weine zweifellos nach der letztgenannten Methode gearbeitet wird, mithin unter diesen Umständen an befriedigende Übereinstimmung unter den hier und dort gewonnenen Resultaten kaum gedacht werden kann. So arbeitet z. B. die unter der Leitung des Prof. Dr. L. Rössler stehende k. k. chemisch-physiologische Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg in solchen Fällen, also wo es sich um Verschnittweine der gedachten Art handelt, laut einer von uns erbetenen Auskunft: „wie immer, nach der mit den deutschen Chemikern vereinbarten Trocknungsmethode“, und hält die bei uns vorgeschriebene „neue steueramtliche Extracttrocknungsmethode“ für eine solche, welche bei „vergohrenem Most, also bei Wein falsche und zwar zu niedrige Resultate ergeben muss“.

Im Nachstehenden geben wir als analytische Belege unserer Behauptungen eine Zusammenstellung von Zahlen, welche bei Untersuchung von Verschnittweinen erhalten wurden, die Seitens der Steuerbehörden uns zur Untersuchung übersandt waren. Bei der (stets doppelt ausgeführten) „Sandmethode“ wurden 3,0 g mit 40 g geglähtem Quarzsand in ganz flachen Porzellanschälchen zunächst auf dem Wasserbade unter sorgfältigem Durchmischen eingetrocknet, sodann im Lufttrockenschrank bei 100° getrocknet, bis die letzten zwei Wägungen annähernd übereinstimmten (Reihe I); die Ermittlung des spec. G. des aufgefüllten Destillationsrückstandes (Reihe II) geschah durch Pyknometerwägung bei 15°; die Reihe III gibt die dem spec. Gewichtsbetrage entsprechende (mit 10 multiplicirte) Angabe der Brix'schen Spindel; die wenigen Zahlen endlich der Reihe IV die nach der „vereinbarten Methode“ erhaltenen (mit 10 multiplicirten) Extractprocente. (50 cc Wein in Normal-Platin-Weinschale auf dem Wasserbade eingedampft, 2½ Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator, gewogen.) (Für die fr. Atteste sind die Zahlen der Reihe III als richtig angenommen und eingestellt worden; da der Alkoholgehalt bei allen Proben den Mindestgehalt überschritt, so ist demgemäss überall die Zollermässigung zugestanden.)

¹⁾ Werden bei Anwendung von 3,0 g Wein, auf diese Weise verdampft, 0,084 g Extract gefunden, so berechnen sich 28°_{100} und der Wein geniesst Zollermässigung, — wird nur 1 mg Extract weniger gefunden, = 0,083 g, so berechnen sich $27,66^{\circ}_{100}$ und die Zollermässigung fällt fort!

	I g	II	III g	IV g
Ital. Wein „Ruvo“	29,9	1,0135	34,3	—
-	26,0	1,0123	31,3	—
-	26,9	1,0130	33,1	—
-	29,6	1,0145	36,8	—
-	26,4	1,0125	31,8	—
-	28,4	1,0135	34,3	—
-	28,0	1,0129	32,8	—
-	28,7	1,0125	31,8	—
-	28,2	1,0137	34,8	—
-	28,6	1,0132	33,6	—
-	28,0	1,0128	32,6	—
-	28,5	1,0136	34,5	—
-	28,6	1,0132	33,6	—
-	28,9	1,0126	32,1	—
-	24,5	1,0128	32,8	32,3
-	24,6	1,0123	31,3	32,1
Dalmatiner Wein	28,9	1,0130	33,1	34,8
-	28,2	1,0145	36,8	35,8
-	23,5	1,0122	31,1	30,2
-	21,3	1,0126	32,0	30,3

Nach den im Vorstehenden dargelegten Erfahrungen, mit welchen wir keineswegs allein stehen, geben wir dringend anheim, bei der Untersuchung derartiger Weine, bei welcher die Vorschriften der obenerwähnten „Anleitung“ vorläufig allein maassgebend und zulässig sind, unter vollständiger Beiseiteschiebung der Sandtrocknungsmethode die Extractmenge lediglich aus der Ermittlung des spec. Gew. des zu dem ursprünglichen Volum aufgefüllten Destillationsrückstandes herzuleiten, den Gebrauch dieser Methode aber auf den bez. Attesten zu vermerken, um keinen Zweifel darüber zu lassen, auf welche Weise die betreffenden Zahlen gewonnen wurden.

Braunschweig, Mai 1892.

Chem. Lab. von Dr. R. Frühling & Dr. Julius Schulz.

Über den Einfluss der Gegenwart der Bleiacetate auf das Ergebniss der Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet.

Von

Arthur Borntraeger.

Bei der Titirung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet lässt die Gegenwart von Bleiacetaten zu wenig des Zuckers finden, indem von einer Lösung des letzteren bei 2 Minuten währendem Sieden ein grösseres Volum erfordert wird als in Abwesenheit

jener Bleisalze, um 10 cc der Fehling'schen Lösung nach der Verdünnung mit 40 cc Wasser genau zu reduciren. Diesen Einfluss der Bleiacetate habe ich für das neutrale und das basische (Bleiessig) Salz festgestellt. Die benutzte Lösung von Bleizucker zeigte bei 20° das spec. Gew. 1,223, enthielt also (nach F. Salomon) 36,5 g Pb (C₂H₃O₂)₂. 3 aq. in 100 cc. Der kupferfreie Bleiessig war mir von Trommsdorff unter dem Namen „Liquor plumbi acetici basici Ph. G. II.“ geliefert worden und wies bei 15° eine Dichte von 1,250 auf.

I. Einfluss des neutralen essigs. Bleis auf die Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet. Die zu den einschlägigen Versuchen erforderliche Lösung von Invertzucker war nach der letzten der von mir früher (d. Z. 1889, 483) angegebenen Vorschriften bereitet und später in angemessener Weise verdünnt worden. Die Resultate der mit und ohne Zusatz der Bleizuckerlösung angestellten Versuche finden sich in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

Bei dem ersten Versuche ergab sich, statt des schön rothen, zunächst ein orangegelber, später schmutzig roth werdender Niederschlag. Beim zweiten Versuch entstand zuerst eine gelbrothe Fällung, welche zuletzt ebenfalls schmutzig roth wurde. Doch war in diesem Falle die Endfärbung schon eine viel reinere als im ersten. Bei den späteren Versuchen fielen fast rein rothe Niederschläge aus. Zur Erkennung des Endpunktes der Reaction wurde hier genau ebenso verfahren wie bei den Versuchen (S. 293) über den Einfluss von Bleiessig auf die Titirung von Milchsucker nach Fehling-Soxhlet. Auch hier hatten bei den zwei ersten Versuchen die Filtrate der gekochten Flüssigkeiten, bei Belassen des Bleis in den ersteren, mit Essigsäure und Ferrocyankalium in der Kälte sofort bez. fast augenblicklich weisse Ausfällungen von Ferrocyanblei geliefert, bei dem dritten dagegen erst langsam und beim vierten Versuche überhaupt nicht mehr.

II. Einfluss des Bleiessigs auf die Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet. Die zu den bezüglichen Versuchen verwendete Invertzuckerlösung stellte ich durch Inversion einer Lösung von Saccharose mit Salzsäure in der Kälte dar. Ich hatte bereits früher (Z. Zucker. 1890, 876) gezeigt, dass beim Stehenlassen über Nacht

Angewandte cc Bleizuckerlösung	1	0,5	0,2	0,1	—
Verbr. cc Invertzuckerlösung	8,80	8,00	7,45	7,30	7,18
Gef. Proc. Invertzucker	0,5852	0,6438	0,6913	0,7055	0,7173