

Zwei calorimetrische Versuche gaben:

	i	ii
Angewandt	758 mg	837 mg
Temp.-Zunahme	3,37°	3,71°
Entspr. Wärme	5763 W. E.	6344 W. E.
Correct. d. Cal.	30 -	29 -
Unvollst. Verbrennung:		
Für geb. H ₂ O	6 -	0 -
- CO ₂	29 -	30 -
Verflüss. Wasser	265 mg	290 mg
Wasserd.	45 -	53 -
Brennwerth (W)	5855 W. E.	6435 W. E.
(D)	5667 -	6226 -

Somit für 1 g:

Brennwerth (W)	7726 W. E.	7688 W. E.
(D)	7475 -	7438 -

Nach der Dulong'schen Formel wäre Brennwerth W nur 7289.

Zuverlässige Brennwerthe erhält man somit nur durch calorimetrische Bestimmungen, welche in der angegebenen Weise in jedem Laboratorium ohne Schwierigkeit ausführbar sind.

Über die Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Gerichtschemikers Dr. Bein, Berlin.)

Von

D. J. Stern und Dr. J. Fränkel.

Gelegentlich der Bestimmung von Zucker in Süssweinen beobachteten wir, dass beim Ausfällen des überschüssigen Bleiessigs der entstandene Niederschlag von Bleicarbonat auf Zusatz von Sodalösung sich wieder löste. Bekanntlich ist die Löslichkeit von Bleicarbonat in kohlensaurem Alkali eine sehr geringe. Es zeigte sich, dass es der Zucker des Weines ist, der dieses eigenthümliche Verhalten bewirkt. Dabei zeigten die verschiedenen Zuckerarten ein ganz verschiedenes Verhalten. Setzt man zu einer Lösung von Rohrzucker Bleilösung und dann überschüssige Soda, so verschwindet der entstandene Niederschlag nicht wieder. Ebenso ist es bei Traubenzucker. Fügt man dagegen zu einer Lösung von Invertzucker Bleiacetat und gibt Sodalösung zu, so entsteht zuerst ein Niederschlag, der auf weiteren Zusatz von Soda wieder verschwindet. Man kann die Lösung beliebig verdünnen und zum Kochen erhitzen, ohne dass das gelöste Blei wieder ausfällt. Ein analoges Verhalten wie das Blei zeigen fast sämtliche Schwermetalle.

Kupfersalze lösen sich in alkalischem Invertzucker in der Kälte auf, beim Kochen scheidet sich rothes Kupferoxydul ab.

Eisensalze lösen sich in alkalischer Invertzuckerlösung. Wir wollen nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass diese Eigenschaft der Eisensalze in den D.R.P. No. 28060 und No. 52082 Anwendung findet.

Nickel-, Cobalt-, Chrom-, Mangansalze zeigen dasselbe Verhalten wie Blei u. s. w. Silber-, Quecksilber- und Platinverbindungen lösen sich in alkalischen Invertzuckerlösungen klar auf. Beim Kochen scheiden die Lösungen Silber bez. Quecksilber und Platin metallisch ab. Goldsalze werden direct beim Vermischen ihrer Lösung mit Invertzucker reducirt. Die Eigenschaften der Silber-, Quecksilber-, Kupferlösungen, beim Kochen reducirt zu werden, lassen sich voraussichtlich benutzen zu einer quantitativen Scheidung dieser Metalle von denjenigen, die beim Kochen nicht reducirt werden, wie Blei, Eisen u. s. w.

Wir haben bis jetzt nur wenige Erfahrungen auf diesem Gebiete sammeln können und behalten uns weitere Untersuchungen über diese Verhältnisse vor.

Über

den Nachweis des Saccharins im Bier.

Von

Dr. Eduard Spaeth.

Schon im Jahre 1890 führte ich auf Veranlassung von Herrn Hofrath Dr. Hilger eine grössere Reihe von Versuchen über den Nachweis des Saccharins hauptsächlich in Weinen und Liqueuren durch, und wurden die Resultate dieser Untersuchung, die sich neben einer zweckmässigen Isolirung des Saccharins hauptsächlich mit der quantitativen Bestimmung desselben beschäftigten, in der neunten Versammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie in Erlangen durch Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger mitgetheilt (Ber. d. 9. Versammlung 1890, 26).

Von den verschiedenen, zum Nachweise des Saccharins empfohlenen Proben wurde nach Prüfung der einzelnen Methoden diejenige in Anwendung gezogen, nach welcher das isolirte Saccharin durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Schwefelsäure übergeführt wird; der qualitative Nachweis des Saccharins wird selbstverständlich am einfachsten durch die Geschmacksprobe der

Äther-Petroläther-Extracte bewerkstelligt. Zur Isolirung des Saccharins aus Flüssigkeiten wurde die Methode des Ausschüttelns desselben mit Äther oder einem Gemische von Äther und Petroläther in einem Scheidetrichter nicht in Anwendung gezogen, und ist diese Art der Isolirung auch nicht zu empfehlen, besonders wenn es sich um den quantitativen Nachweis des Saccharins handelt; vor Allem ist das häufig zu beobachtende Gelatiniren der zu prüfenden Flüssigkeit beim Ausschütteln lästig und dauert die Absonderung des Äthers u. s. w. oft geraume Zeit.

Bei den von mir durchgeführten Versuchen des Saccharinnachweises in Flüssigkeiten — Weinen, Liqueuren — wurde die Isolirung des Saccharins nach Art der Glycerinbestimmung in Weinen in folgender Weise vorgenommen.

Die zu prüfenden Weine, Liqueure werden mit grobem ausgewaschenen Sande vermischt, in einer Porzellanschale bis auf 10 bis 20 cc eingedampft, der erhaltene Rückstand mit 1 bis 2 cc Phosphorsäure versetzt und hierauf mit einer Mischung von gleichen Theilen Äther und Petroleumäther (letzterer bis 60° siedend) bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade extrahirt, wobei dieser Rückstand mit einem unten breiten Glasstabe in stetiger Auflockerung gehalten wird; man filtrirt die Lösung durch gereinigten Asbest (nicht durch Filtrirpapier, das Saccharin aufnimmt) und setzt die Extraction fort, bis etwa 200 bis 250 cc Filtrat erhalten sind. Der erhaltene Äther-Petrolätherauszug wird im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand am besten durch Einblasen von Luft und Erwärmen auf dem Wasserbade von den letzten Antheilen der Extractionsmittel befreit und hierauf mit wenigen Tropfen einer ganz verdünnten Natriumcarbonatlösung behandelt, welche das Saccharin vollkommen aufnimmt. Die bei Anwesenheit von Saccharin süß schmeckende Lösung wird in ein Porzellanschälchen gebracht, der Kolben (Erlenmeyer) mit Wasser ausgespült und die Saccharinlösung eingedampft; zum Verdampfungsrückstande, der entweder nicht vollständig zur Trockne gebracht wird oder der wieder mit 1 bis 2 Tropfen Natriumcarbonatlösung angefeuchtet ist, gibt man 1 bis 2 g festes Natriumcarbonat und trägt diese Mischung langsam und in kleinen Portionen in schmelzenden Salpeter ein. Der mit Soda verriebene saccharinhaltige Rückstand lässt sich leicht aus dem Schälchen entfernen und werden die letzten noch anhaftenden Reste durch Verreiben mit wiederholt hinzugegebenen kleinen Mengen Soda

vollständig abgelöst. Die weisse Schmelze wird in Wasser gelöst und in der Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure die gebildete Schwefelsäure bestimmt.

Der Nachweis des Saccharins im Bier ist nicht in der angegebenen Weise direct durchführbar, da das im Bier vorhandene Hopfenbitter, welches ebenfalls durch die Extractionsmittel aufgenommen wird, den Geschmack des Saccharins, zumal wenn geringe Mengen von letzterem dem Biere zugesetzt sind, vollkommen verdecken kann. Schon bei meinen im Jahre 1890 angestellten Versuchen wurde erkannt, dass das Bier besonders vorbereitet werden müsste, um in dem Äther-Petroläther-Auszuge das Saccharin ebenfalls durch den Geschmack identificiren zu können. Nach allen vorhandenen Methoden, die sich mit der Prüfung auf die Anwesenheit von Saccharin im Bier beschäftigten, ist dieser Nachweis nicht möglich, da, wie bereits erwähnt, geringe Saccharinmengen im Biere durch das mit extrahirte Hopfenbitter sich dem Nachweise durch den Geschmack entziehen, und doch ist gerade die Geschmacksprobe die sicherste und zuverlässigste, viel zuverlässiger, wie die anderen angegebenen Reactionen, z. B. die Fluoresceinreaction oder die Überführung des Saccharins in Salicylsäure; zudem muss der Prüfung nach letzter Methode noch eine solche auf vorhandene Salicylsäure vorausgehen und ist bei Anwesenheit dieser die Methode überhaupt nicht verwendbar. (Vgl. F. Gantter S. 595 d. Z.)

Ich versuchte nun neuerdings, das Hopfenbitter durch verschiedene Zusätze zum Biere zu entfernen und es vor Allem möglich zu machen, dass besondere Vorbereitungen, ferner auch ein Abfiltriren von entstandenen Niederschlägen vermieden werden. Diese Entfernung des Hopfenbitters erreichte ich vollständig durch einen geringen Zusatz eines Kupfersalzes zum Biere; ich verwendete Kupfernitrat; das Hopfenbitter bildet mit Kupfersalzen eine Verbindung, aus der durch den Äther-Petroläther dasselbe nicht mehr abgeschieden wird; selbst aus einem concentrirten wässrigen Hopfenauszuge wurde das Hopfenbitter durch den Kupferzusatz vollständig entfernt, so dass der Äther-Petroläther-Extract gar keinen Geschmack zeigte; es können daher die geringsten Mengen Saccharin, die ausserdem durch den bitteren Geschmack des Hopfenbitters verdeckt würden, sofort durch den intensiven süßen Geschmack erkannt werden, was durch die mit den verschiedensten Bieren angestellten Versuche bewiesen wurde. Der Gang der Untersuchung ist ein äusserst einfacher und sind

Vorbereitungen des Bieres ganz unnöthig; es werden am besten 500 cc Bier in einer Schale mit einigen Krystallen Kupfernitrat versetzt; es entsteht eine Trübung und später ein feinflockiger Niederschlag, der jedoch durch Filtriren nicht entfernt zu werden braucht. Man dampft das Bier bis zum dünnen Syrup ein, gibt eine genügende Menge gereinigten groben Sandes, sowie einige cc Phosphorsäure hinzu und extrahirt den Inhalt der Schale bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade mit Äther-Petroläther in der oben angegebenen Weise. Ein Vorhandensein von 0,001 Proc. Saccharin wird noch an dem charakteristischen süssen Geschmack des mit einem Tropfen verdünnter Natriumcarbonatlösung und Wasser aufgenommenen Äther-Petroläther-Auszuges erkannt. Hat man sich von der Anwesenheit des Saccharins im Biere durch die Geschmacksprobe überzeugt, dann kann durch Bestimmung der durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aus der Sulfongruppe des Saccharins gebildeten Schwefelsäure die zuge setzte Saccharinmenge berechnet werden. Bei Anwesenheit geringer Saccharinmengen müssen, wenn die quantitative Bestimmung vorgenommen werden soll, selbstverständlich grössere Mengen Bier verwendet werden, um genaue Zahlen zu erhalten; da in diesem Falle die Extractmengen zu gross werden und ein vollständiges Extrahiren des Saccharins aus diesen durch Äther-Petroläther schwieriger ist, so kann man zweckmässig das mit Sandzusatz eingedampfte Bier nach dem Ansäuern zuerst mit Alkohol in der Wärme extrahiren, die alkoholische Lösung durch Asbest filtriren, das Filtrat eindampfen und den Verdampfungsrückstand, wie angegeben, mit Äther-Petroläther aufnehmen.

Einen grossen Vortheil bei dem Nachweis von geringen Mengen Saccharin im Bier bietet die vollständige Entfernung der bitteren Bestandtheile, wie auch noch die Umstände in Betracht kommen, dass für gewöhnlich ein Ausfällen von Extractivstoffen, sowie ein Filtriren des eingedampften Bieres unnöthig ist und dadurch Verluste möglichst vermieden werden.

Erlangen, Laborat. der Kgl. Untersuchungsanstalt.

Beiträge zur Ceresinfabrikation.

Von

Edgar von Boyen.

[Fortsetzung v. S. 448.]

Das Pressen. Die Trennung des Asphalts und Pulvers vom Ceresin geschieht durch die Pressen. Die in Frage kommende Form derselben ist die der liegenden hydraulischen Warmpressen, Apparate mit 30 und mehr beweglichen, 500 und 800 mm grossen schmiedeisernen Platten, welche durch Dampf erwärmt werden können. Zwischen je 2 Platten werden die aus starkem Wollstoff hergestellten Presssäcke eingehängt und sobald die ganze Presse erwärmt worden ist, mit dem Pressgut angefüllt. Dazu wird bei ältern Fabrikseinrichtungen die breiige schwarze Ceresinmasse mit einer Kelle aus den Behältern in kleinere Handkübel geschöpft und diese in die einzelnen Presssäcke entleert. Das Ceresin filtrirt sogleich nach der Füllung ununterbrochen in dünnen Strähnen durch die Presssäcke und fliesst durch eine Sammelrinne in die in der Erde liegenden eisernen Montjüs. Die Presssäcke werden dann in demselben Maasse, als Ceresin durchfiltrirt ist, mit neuer Masse nachgefüllt, bis die Verminderung ihres Volumens nicht mehr wahrzunehmen ist. Dann werden sie oben eingeschlagen, die Presse angetrieben, um das noch in der Masse enthaltene Ceresin bei einem Druck von 200 Atm. auszu pressen. Ist dieser Druck erreicht worden, so wird die Druckleitung gesperrt; die Presse bleibt so lange geschlossen, bis die letzten Ceresinreste abgetropft sind. Beim Öffnen der Presse und Ausleeren der Säcke müssen sich die ganzen Asphaltkuchen leicht heraus schütteln und zwischen den Fingern feinpulverig zerreiben lassen, ohne dass Klumpen oder Stücke hinterbleiben, wenn die Operation richtig durchgeführt worden ist. Die Säcke werden dann wieder eingehängt und von Neuem mit Masse angefüllt.

Die zur Aufnahme der von dem Säurehaus kommenden Massen dienenden Reservoirs sind zweckmässig so gross zu bemessen, dass auf einmal 2 Kessel in eins derselben entleert werden können; sie sollen annähernd so hoch wie breit sein und einen etwas kegelförmigen Boden mit Abflusshahn besitzen. Zum Warmhalten der Masse genügt eine am Boden befindliche Dampfschlange. Bei der Aufstellung der Reservoirs ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass sie hoch und nahe genug an den Pressen zu stehen kommen, damit das Abziehen der Masse in Kübel und das Einfüllen in die Säcke einer Presse