

Verbrennung benutzte Luft durch ein Natronkalkrohr zu reinigen, welches mit der zweifach tubulirten Glocke verbunden wird, in welcher die Lampe sich befindet.

Will man eine Schwefelbestimmung ausführen, so nimmt man die Lampe (ohne Cylinder) heraus, füllt sie mit mindestens 20 bis 30 g des zu untersuchenden Petroleums und wägt die Lampe sammt Inhalt auf der Handwage. Sodann setzt man die Saugpumpe sowie den capillaren Heber in Thätigkeit, wartet, bis die Permanganatlösung den ganzen Schlangenkühler bis unten hin benetzt hat, hebt sodann Kühler und Mittelstück empor, befestigt die angezündete Lampe an dem in der Glocke mittels eines Korks befestigten Cylinder, setzt die Glocke schnell auf die gefettete Glasplatte auf und senkt schnell Mittelstück und Kühler, indem man das Mittelstück mittels eines zweiten auf den Cylinder aufgesetzten Korks mit der Lampe verbindet.

Es kommt jetzt nur noch darauf an, die Höhe der Flamme bez. die Geschwindigkeit des Luftstroms so zu regeln, dass eine vollständige Verbrennung stattfindet. Das gelingt bei einiger Übung leicht, und man kann dann die Lampe 12 Stunden und länger brennen lassen.

Nach Beendigung des Versuchs ermittelt man durch Wägen der Lampe die Menge des verbrannten Petroleums. Kühler, Mittelstück und Cylinder spült man mit destillirtem Wasser aus und vereinigt die Waschwasser mit der in dem Recipienten enthaltenen Lösung. Die letztere, welche ebenso wie die während des Versuchs aus dem Kühler herabfallenden Tropfen noch überschüssiges Permanganat enthalten muss, wird mit Salzsäure gekocht, filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt.

Der vorstehend beschriebene Apparat ist von der Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn, zu beziehen.

Beiträge zur

Untersuchung der Medicinal-Ungarweine.

Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium von

Dr. Seyda & Dr. Woy, Breslau.

Die Polarisation hat bei Untersuchung von Medicinal-Ungarweinen, trotzdem sie zu den regelmässig ausgeführten Operationen gehört, bisher offenbar nur eine nebensächliche Rolle gespielt. Das ist ersichtlich sowohl aus den mangelhaften Vorschriften,

welche sich über die Art der Vornahme dieser Operation fanden, als auch aus der Fassung der Polarisationsergebnisse selbst, welche z. B. ohne Angabe der Beobachtungstemperatur ohne jeden Werth sind. Es hat diese Erscheinung seinen Grund zunächst wohl darin, dass die Polarisation von Weinen überhaupt bisher nach den Angaben Neubauer's hauptsächlich nur zum Nachweis eines Zusatzes von Kartoffelzucker und etw. Rohrzucker ausgeführt wird. Vorschriften, welche in Bezug auf die Polarisation auf die Eigenheiten der Süssweine, speciell der süßen Ungarweine eingehen, gibt es zur Zeit wohl überhaupt noch nicht. Gerade die Polarisation dieser Weine kann jedoch nur dann einen wirklichen Werth haben, wenn sie unter Beobachtung ganz besonderer Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wird. Seinen Grund hat diese Besonderheit in den Eigenschaften der in süßen Ungarweinen enthaltenen Zuckerarten, der Lävulose und der Dextrose. Es dürfte endgültig erwiesen sein (vgl. d. Z. 1892, 361), dass die Zucker der süßen Ungarweine ein ziemlich gleiches Gemenge von Lävulose und Dextrose darstellen, mithin kurz als Invertzucker bezeichnet werden können. Während nun das optische Drehungsvermögen der Dextrose sehr constant, auch von der Beobachtungstemperatur nur in sehr geringem Masse abhängig ist, wird die Drehung der Lävulose gerade von der Temperatur wesentlich und ganz bedeutend beeinflusst. In ebenfalls sehr merklicher Weise verändert die Anwesenheit von Alkohol und Bleisalzen die Polarisation der Lävulose, nicht aber diejenige der Dextrose.

Alle Handelschemiker, welche in steueramtlichem Auftrage die Untersuchung von Rübenzuckern auf Raffinose auszuführen, oder Melassen nach Clerget zu untersuchen haben, werden das optische Verhalten von Invertzuckerlösungen genau kennen. Wiewohl dem Verhalten des Invertzuckers durch eine Temperaturgleichung Rechnung getragen werden kann, empfiehlt es sich, schon der leichteren Vergleichung wegen an der Normalbeobachtungstemperatur von 20° festzuhalten.

Zur Ermöglichung der Polarisation ist zunächst eine Klärung des Weines unumgänglich. Da in Folge ihrer starken und schwankenden Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker die Verwendung derselben für vorliegenden Fall ausgeschlossen ist, wird man zur Klärung mit Bleiessig greifen müssen. Wegen des Einflusses, den jedoch Bleisalze auf die Polarisation des Invertzuckers ausüben, muss der Überschuss der Bleisalze, der sich nicht vermeiden lässt,

entfernt werden. Ebenso muss der Alkohol des Weines verjagt werden, da auch er auf die Polarisation störend wirkt.

Wir wenden zu diesem Zweck das von Bornträger (d. Z. 1889, 478; 1891, 341) empfohlene Verfahren an. Man misst passend in einem Kölbchen eine bestimmte Menge Wein von 15^0 ab, z. B. 100 cc, bringt dieselbe unter Ausspülung des Kölbchens in eine Porzellanabdampfschale und neutralisirt zunächst so genau als möglich unter Anwendung der Tüpfelung auf Lackmuspapier. Durch diese Neutralisation soll bei Anwesenheit von Rohrzucker (was nur äusserst selten der Fall sein dürfte) eine Inversion desselben beim Eindampfen möglichst vermieden werden.

Da die Bestimmung der Gesamtsäure bei Weinanalysen regelmässig auszuführen ist, kann diese Operation gleich mit der zum Eindampfen nöthigen Sättigung der freien Säuren verbunden werden. Gewohnheitsmässig wird als Endreaction der Titrirung deutliche Blaufärbung von Lackmuspapier, durch Tüpfelung ersehen, angenommen. Da es sich um organische Säuren handelt, ist anzunehmen, dass bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, gemäss seiner grösseren Empfindlichkeit gegen organische Säuren, ein Mehrverbrauch von Alkali gegen Lackmus eintreten wird. Nimmt man z. B. 20 cc Ungarwein, verdünnt ihn entsprechend mit Wasser, so ist unter Benutzung von Phenolphthalein und $\frac{N}{2}$ -Alkali die Endreaction eine sehr scharfe, tritt aber noch nicht ein, wenn schon durch Lackmus Alkalität angezeigt wird. Wir benutzen diese Titrirung als Orientirung.

Gebraucht man demgemäss bei der Sättigung der freien Säuren des einzudampfenden Quantums Wein Lackmus als Indicator, so ist man einerseits sicher, dass alle irgend wie stärkeren Säuren, welche invertirend wirken könnten, abgestumpft sind, andererseits jedoch eine thatsächliche Alkalität, welche auf Invertzucker zerstörend einwirken könnte, noch nicht vorhanden ist.

Der neutralisirte Wein wird sodann auf etwa die Hälfte seines ursprünglichen Volumens auf dem Wasserbade eingedampft, hierdurch gleichzeitig vom Alkohol befreit, dann quantitativ in das anfangs zum Abmessen benutzte Kölbchen zurückgespült. Man fügt jetzt die zur Klärung nöthige Menge Bleiessig, 2 bis 4 cc genügen meist, hinzu, indem man beobachtet, ob ein neuer, am Glasrande herabrinnender Tropfen Bleiessig noch einen Niederschlag hervorruft und so lange dies der Fall ist, Bleiessig eintröpfelt. Der Kolbeninhalt wird sodann auf

15^0 abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und filtrirt.

Vom Filtrate werden 50 cc mit 5 cc einer etwa 10 proc. Natriumphosphatlösung versetzt und filtrirt. Dieses Filtrat gibt mit Schwefelwasserstoff keine Verfärbung mehr, ist also völlig bleifrei (vergl. d. Z. 1894, 527).

Wir haben nunmehr einen vom Alkohol befreiten, völlig entbleiten, um $\frac{1}{10}$ seines Volumens verdünnten Wein zur Verfügung, welcher meist nur schwach gelblich gefärbt ist und sich ausgezeichnet polarisiren lässt.

Zur Polarisation sind nach den Beschlüssen nur grosse, genaue Apparate zu benutzen. Nur bedingt brauchbar sind zunächst die weit verbreiteten einscaligen Polarisationsapparate von Scheibler und Schmidt & Hänsch, wenn sie nicht ganz neuester Construction sind, da bei älteren Instrumenten (etwa bis 1890) die Scala zwar nach links fortgeführt ist, der Quarzkeil aber nur wenig über 0 hinaus wirklich genau geschliffen ist und somit die Minuspolarisationen unzuverlässig sind. Ganz vorzüglich für vorliegenden Zweck sind dagegen die Apparate mit doppelter Quarzkeilcompensation von Schmidt & Hänsch, wie ja wohl auch jedes bessere Laboratorium sich im Besitz eines solchen Apparates befindet.

Die Polarisation ist im 200 mm-Rohr mit Mantel für Wasserkühlung auszuführen und die Temperatur von 20^0 genau innezuhalten, da eine Abweichung von $0,2^0$ sich schon deutlich bemerkbar macht. Die Temperatur ist durch Einsenken eines in zehntel Grade getheilten Thermometers in die Polarisationsflüssigkeit zu ermitteln. Das Polarisationsergebniss ist gemäss der Verdünnung des Weines um $\frac{1}{10}$ zu erhöhen.

Nach den bekannten Untersuchungen Landolt's und Herzfeld's entspricht der directen Polarisation von 100^0 des Normalgewichts Rohrzucker in 100 cc des Schmidt & Hänsch'schen Polarimeters die Inversionspolarisation — $32,66^0$ bei 20^0 .

Bei der Inversion spaltet sich der Rohrzucker unter Aufnahme eines Molekels Wasser in genau gleiche Theile Dextrose und Lävulose, es geben somit 26,048 g Rohrzucker 13,712 g Dextrose und 13,712 g Lävulose. Bis zu einer Concentration von 14 g wasserfreier Dextrose in 100 cc zeigt 1^0 im 200 mm-Rohr 0,3268 g Dextrose an, somit entsprechen 13,712 g Dextrose + 41,96 0 . Hieraus berechnet entspricht bei 20^0 — 1^0 0,18376 g Lävulose.

Da nun im Medicinal-Ungarwein fast genau die gleichen Concentrationsverhältnisse vorliegen, nämlich 25 g Invertzucker in

100 cc, so können die bei der Inversion des Rohrzuckers genau studirten und täglich zu beobachtenden Polarisationsdaten direct auf die polarimetrische Untersuchung genannter Weine übertragen werden. Zugleich ergibt sich ein Weg, den Gehalt des Weines an Dextrose und Lävulose für sich zu berechnen.

Ist a die gewichtsanalytisch gefundene Zuckermenge des Weines und es seien in ihm x g Dextrose und y g Lävulose vorhanden, so würden x g Dextrose $+ \frac{x}{0,3268}^{\circ}$ polarisiren, y g Lävulose $- \frac{y}{0,18376}^{\circ}$ und es ist $\frac{x}{0,3268} - \frac{y}{0,18376} = -p^{\circ}$, wo p die thatsächlich gefundenen Polarisationsgrade des Weines bedeuten. Andererseits ist $x + y = a$. Aus dieser Gleichung mit 2 Unbekannten berechnet sich

$$x = \frac{0,3268 (a - 0,18376 p)}{0,51056}$$

$$y = a - x.$$

Schon Neubauer (Ber. deutsch. G. 1877, 827) hat eine Methode angegeben, aus dem Ergebnisse der Polarisation eines Süssweines den Gehalt an Dextrose und Lävulose zu berechnen, und erst neuerdings haben König und Karsch (Z. f. anal. Ch. 1895, 2) diese Methode bei ihrer Untersuchung „Das Verhältniss von Dextrose und Lävulose im Süsswein“ benutzt.

Wir glauben jedoch die hohen Verdienste Neubauer's um die Weinanalyse nicht zu schmälern, wenn wir diese Methode angesichts der Verbesserung der Polarisationsinstrumente und der dadurch erheblich erweiterten Kenntnisse der optischen Eigenschaften speciell des Invertzuckers für veraltet erklären.

Um zunächst an einem Beispiel die Anwendung obiger Formel zu zeigen, so fanden wir kürzlich bei Untersuchung eines Medicinal-Ungarweins gewichtsanalytisch 26,277 g Zucker, als Invertzucker berechnet. Der Wein polarisirte $-39,6^{\circ}$ bei 20° C. Nach unserer Formel ist

$$x = \text{g Dextrose in 100 cc Wein.}$$

$$\frac{0,3268 (26,277 - 0,18376 \times 39,6)}{0,51056} = 12,16 \text{ g.}$$

$$y = \text{g Lävulose in 100 cc Wein} = 14,12.$$

Ein gleichzeitig analysirter Wein hatte 27,210 g Zucker als Invertzucker berechnet und $-43,45^{\circ}$ Polarisation. Die Rechnung ergibt für ihn 12,31 g Dextrose und 14,90 g Lävulose. Da bei unserer Berechnung der analytisch gefundene Zuckergehalt eine wesentliche Rolle spielt, so finden zunächst einige Bemerkungen über Bestimmung und Berechnung des Zuckergehaltes in Medicinal-Ungarweinen hier ihren passenden Platz.

Über die Bestimmung des Zuckergehaltes

in Weinen enthalten die Commissionsbeschlüsse v. J. 1884 Folgendes:

Der Zucker ist nach Zusatz von Natriumcarbonat nach der Fehling'schen Methode unter Benutzung getrennter Lösungen und bei zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, die über 0,5 g Zucker in 100 cc enthalten) unter Berücksichtigung der von Soxhlet bez. Allihn angegebenen Modificationen zu bestimmen und als Traubenzucker zu berechnen. Stark gefärbte Weine sind bei niederem Zuckergehalt mit gereinigter Thierkohle, bei hohem Zuckergehalt mit Bleiessig zu entfärben und dann mit Natriumcarbonat zu versetzen.

Zunächst ist zu bemerken, dass bei so zuckerreichen Weinen, wie Medicinal-Ungarweine, sich von vornherein Anwendung der gewichtsanalytischen Methode empfiehlt. Wir benutzen die bekannten Asbestfilterröhrchen und setzen als Tara das Endgewicht des vom reducirten Kupfer befreiten, getrockneten Rohres ein.

Die Commissionsbeschlüsse verlangen, dass der Zucker als Traubenzucker berechnet wird. Dementsprechend müsste auch der Zucker nach der von Allihn für Bestimmung der Dextrose gegebenen Vorschrift reducirt werden, d. h. 30 cc Kupfersulfatlösung, 30 cc Seignettesalzkallilauge, 60 cc Wasser werden zum Kochen erhitzt, sodann 25 cc der nicht mehr als 1 proc. Zuckerlösung zugesetzt und 2 Minuten im Kochen erhalten.

Nun ist aber, wie schon oben bemerkt, für Medicinal-Ungarweine erwiesen, dass in ihnen Lävulose und Dextrose in annähernd gleichen Mengen d. h. Invertzucker enthalten ist. Die Umrechnung des erhaltenen Kupfers auf Traubenzucker ist, da Dextrose stärker reducirt als Invertzucker, infolge dessen sicher falsch und es wird zu wenig Zucker gefunden werden. Nun überwiegt die Lävulose sogar meist die Dextrose. Auch die Berechnung als Invertzucker, wenn auch wenigstens annähernd richtig, lässt noch zu wenig Zucker finden. Mit der Berechnung als Invertzucker würde auch Reduction des Zuckers nach der von Meissl für Bestimmung des Invertzuckers gegebenen Vorschrift verknüpft sein, d. h. 25 cc Kupfersulfatlösung, 25 cc Seignettesalznatronlauge und soviel cc Invertzuckerlösung, als im Maximum 0,245 g Invertzucker entsprechen, werden auf 100 cc gebracht und die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit 2 Minuten gekocht.

Thatsächlich erhält man in beiden Fällen, beim Arbeiten nach Allihn's wie nach Meissl's Vorschrift, genau dieselben Mengen Kupfer. Bei einer Reihe genauest ausgeführter Vergleichsbestimmungen lagen die Differenzen innerhalb 1 mg Cu. Nach beiden Vorschriften ist eben in der That die Reduction der Kupferlösung dem vorhandenen

reducirenden Kupfer entsprechend eine gleichmässig vollständige. Auch beim Überschreiten der Kochdauer um 1 bis 2 Minuten bleibt die erhaltene Kupfermenge die gleiche.

Es war ferner die Frage zu entscheiden, ob die Medicinal-Ungarweine direct, entsprechend verdünnt, zur Reduction verwandt werden können oder ob eine Klärung des Weines nöthig ist. Da bei der diesbezüglichen Untersuchung von 4 Weinen die directe Bestimmung regelmässig etwa 0,2 bis 0,3 g Zucker mehr ergab als die Zuckerbestimmung in den durch Bleiessig geklärten und entbleiten Weinen, so ist entschieden in diesen Weinen ein reducirender Körper enthalten, wenn auch nur in geringer Menge, der durch Bleiessig entfernbar ist. Daher wird eine Klärung des Weines stets vorzunehmen sein.

Dagegen erwies es sich bei der directen Verwendung des Weines zur Reduction als gleichgültig, ob der Wein neutralisirt worden war oder nicht. Da der Wein 160fach verdünnt reducirt wurde, andererseits 25 bez. 30 cc einer starken Lauge zur Verwendung kamen, so konnte das Resultat nicht überraschen.

Wir verwenden zur Zuckerbestimmung das oben, wie ausführlich beschrieben, erhaltene geklärte und durch Natriumphosphat entbleite Filtrat, füllen davon regelmässig 25 cc von 15° zu 1 l auf und benutzen stets 25 cc zur Reduction nach Allihn oder Meissl. Die der erhaltenen Menge Kupfer entsprechenden, der Meissl'schen Tabelle entnommenen mg Invertzucker werden gemäss der Verdünnung mit 176 multiplicirt und geben Gramm Invertzucker in 100 cc Wein. Die Operation ist sehr genau auszuführen, da 1 mg Cu als 0,1 g Zucker zum Ausdruck kommt.

Die in den Commissionsbeschlüssen empfohlene Entbleiung durch Soda ist für Medicinal-Ungarweine infolge des hohen Lävulosegehaltes nicht genügend (vergl. d. Z. 1894, 116) und durch eine solche mit Natriumphosphat zu ersetzen.

Anknüpfend an die Thatsache, dass eine kleine Wägedifferenz im erhaltenen Kupfer schon wesentliche Differenzen im Resultat gibt, möchten wir die Aufmerksamkeit auf einen Punkt richten, durch dessen Nichtbeachtung leicht Differenzen bei Untersuchungen derselben Weine in verschiedenen Laboratorien zu erklären sind.

Die Resultate der Weinanalyse werden gewohnheitsmässig in folgender Weise angegeben: „In 100 cc Wein bei 15° sind enthalten in Grammen“.

Wenn man auch als selbstverständlich voraussetzen kann, dass jedes Laboratorium im Besitz eines Gewichtssatzes ist, welcher in sich vollständig stimmt, und ebenso von Messkolben und Pipetten u. s. w., welche mit dem Gewichtssatz nachtarirt sind, so genügt das offenbar für die Untersuchung von Weinen nicht. Damit die Analysen verschiedener Chemiker übereinstimmen, müssen hierbei die gebrauchten Gewichtssätze mit dem Urnormalgewicht verglichen und justirt sein. Denn speciell bei Extract und Zucker in Medicinal-Ungarweinen multiplicirt sich ja eine geringe Abweichung ganz bedeutend. So findet man bei Vergleichung der Analysen verschiedener Laboratorien speciell bei diesen Süssweinen meist eine Übereinstimmung der Asche, Phosphorsäure auf 1 mg, dagegen für Extract und Zucker Differenzen in der ersten Decimale. Diese Differenzen möchten wir weniger auf einen Unterschied in der Arbeitsweise, als auf die an und für sich ja nur geringen Unterschiede der angewendeten Gewichtssätze zurückführen. Um uns unsererseits gegen derartige Fehler zu schützen, verwenden wir in Fällen, in denen das Analysenresultat nicht in Procenten, sondern in cc und g aufzugeben ist, ausschliesslich Originalmessgefässe der Normal-Aichungscommission und einen Gewichtssatz, der von dem hiesigen Aichamte aufs genaueste mit den Berliner Normalgewichten verglichen und justirt ist, so dass wir sicher sind, unsere Analysenresultate in solchen Fällen in Normalzahlen angeben zu können.

Dass man, sofern man das bei der Reduction gefundene Kupfer auf Dextrose umrechnet, einen Fehler begeht, dass bei Berechnung als Invertzucker dieser Fehler nur verringert wird, ist schon des Öfteren, so von Bornträger, ausgeführt worden. Zahlenmässige Angaben über die Höhe dieser Fehler sind bisher nicht gemacht. Es ist daher sehr instructiv, zunächst an einem angenommenen Fall sich die in Betracht kommenden Verhältnisse zahlenmässig klar zu machen.

Der Berechnung liegt ein Wein zu Grunde, der in 100 cc 26 g Zucker enthält, in der oben beschriebenen Weise zur Polarisation und Reduction vorbereitet sein soll, mithin in 176facher Verdünnung mit Fehling'scher Lösung gefällt wird. Im Zucker soll nun der Reihe nach die Lävulose um 0,5, 0,75, 1 bis 4 g überwiegen. Durch Division mit 176 erhält man die zur Reduction kommenden Mengen Invertzucker und Lävulose. Der Meissl'schen Tabelle, sowie der ebenfalls für 2 Minuten Kochdauer berechneten Tabelle von Hönig & Jessen (J. anal. Ch. 1894, 249) für Reduction durch

Lävulose sind die den erhaltenen Mengen Invertzucker und Lävulose entsprechenden mg Kupfer entnommen, deren Summe die Gesamtreduction darstellt. Nun werden die diesem Gesamtkupfer entsprechenden mg Invertzucker der Meissl'schen, ferner die mg

larisation des Weines ergibt. Auf Grund dieser Polarisation und des als Invertzucker aus der Gesamtmenge berechneten Zuckergehaltes wurden mit Hülfe unserer Formel der Dextrose und Lävulosegehalt berechnet. Wir erhalten folgende Tabelle:

In 100 cc Wein sind enthalten 26 g Zucker.

Der Zucker soll	Dextrose	12,75	12,625	12,50	12,0	11,5	11,0
bestehen aus	Lävulose	13,25	13,375	13,50	14,0	14,5	15,0
	Invert	25,5	25,25	25,0	24,0	23,0	22,0
	Lävuloseüberschuss	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Zur Fällung kommen	Invertzucker	144,9	143,47	142,05	136,4	130,7	125,0
in mg	Lävulose	2,84	4,26	5,68	11,36	17,05	22,73
Gefällt werden	durch Invertzucker	268,0	265,4	262,9	253,2	243,1	233,16
mg Cu	durch Lävulose	3,9	5,8	7,8	16,0	26,6	37,84
Gesamtreduction		271,9	271,2	270,7	269,2	269,7	271,0
Dem Cu entsprechen	Invertzucker	147,15	146,8	146,5	145,6	145,9	146,7
in mg	Dextrose	141,05	140,7	140,4	139,6	139,85	140,6
Auf 100 cc Wein berech-	Invertzucker	25,90	25,84	25,78	25,62	25,68	25,82
net in g	Dextrose	24,83	24,76	24,71	24,57	24,62	24,75
Also beträgt der Fehler	Invertzucker	0,10	0,16	0,22	0,38	0,32	0,18
bei Berechnung als	Dextrose	1,17	1,24	1,29	1,43	1,38	1,25
Berechnete Polarisation	Lävulose	-72,10	-72,78	-73,46	-76,19	-78,91	-81,63
entsprechend der	Dextrose	+39,02	+38,63	+38,25	+36,72	+35,19	+33,66
Polarisation des Weines		-33,08	-34,15	-35,21	-39,47	-43,72	-47,97
Nach der Formel	Dextrose	12,69	12,53	12,36	11,76	11,30	10,88
berechnet	Lävulose	13,21	13,31	13,42	13,86	14,38	14,94

Dextrose der Allihn'schen Tabelle entnommen und geben mit 176 multiplicirt die Menge Zucker im Wein als Invertzucker bez. Dextrose berechnet in Gramm pro 100 cc an. Ihre Differenz gegen 26 g ist der gesuchte Fehler, den die bisherige Berechnung als Dextrose u. s. w. mit sich bringt.

Berechnet man in analoger Weise für Weine mit 10, 22, 24, 26, 28, 30 g Zuckergehalt in 100 cc und einem Überschuss der Lävulose über die Dextrose von 1 bis 4 g die dem reducirten Kupfer entsprechenden Gramm Invertzucker und Dextrose, so ergibt sich folgendes Bild:

		20 g Zucker davon				22 g Zucker davon				24 g Zucker davon			
		19 g 1 -	18 g 2 -	17 g 3 -	16 g 4 -	21 g 1 -	20 g 2 -	19 g 3 -	18 g 4 -	23 g 1 -	22 g 2 -	21 g 3 -	20 g 4 -
Zucker berechnet aus dem erhaltenen Kupfer als	Invertzucker	19,78	19,59	19,62	19,80	21,78	21,58	21,60	21,77	23,61	23,59	23,66	23,77
	Dextrose	19,06	18,90	18,93	19,08	20,93	20,77	20,78	20,93	22,82	22,66	22,63	22,81
Es beträgt der Fehler bei Berechnung als	Invertzucker	0,22	0,41	0,38	0,20	0,22	0,42	0,40	0,23	0,39	0,41	0,34	0,23
	Dextrose	0,94	1,10	1,07	0,98	1,07	1,23	1,22	1,07	1,18	1,34	1,37	1,19
		26 g Zucker davon				28 g Zucker davon				30 g Zucker davon			
		25 g 1 -	24 g 2 -	23 g 3 -	22 g 4 -	27 g 1 -	26 g 2 -	25 g 3 -	24 g 4 -	29 g 1 -	28 g 2 -	27 g 3 -	26 g 4 -
Zucker berechnet aus dem erhaltenen Kupfer als	Invertzucker	25,78	25,62	25,68	25,82	27,79	27,67	27,73	27,86	29,81	29,67	29,75	29,95
	Dextrose	24,71	24,57	24,62	24,75	26,59	26,49	26,54	26,67	28,46	28,34	28,42	28,60
Es beträgt der Fehler bei Berechnung als	Invertzucker	0,22	0,38	0,32	0,18	0,21	0,33	0,23	0,14	0,19	0,33	0,25	0,05
	Dextrose	1,29	1,43	1,38	1,23	1,41	1,51	1,46	1,33	1,54	1,66	1,58	1,40

Schliesslich wurde auf Grundlage der anfangs gegebenen Polarisationsdaten für Dextrose und Lävulose die der im Wein angenommenen Menge Dextrose und Lävulose entsprechende Polarisation in Ventzke-Graden berechnet, deren Differenz die Po-

Aus den gefundenen Daten lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

1. Die nach unserer Formel berechneten Mengen Dextrose und Lävulose, welche unter Verwendung der Polarisation des Weines und eines Zuckergehaltes, aus dem

reducirten Kupfer als Invertzucker berechnet, erhalten sind, kommen den wirklich vorhandenen Mengen Dextrose und Lävulose sehr nahe, namentlich ist der Überschuss der Lävulose über die Dextrose für die im Folgenden zu besprechenden Zwecke genügend genau zu erkennen.

2. Rechnet man das reducirte Kupfer auf Dextrose um, so wird der Zuckergehalt um 0,94 bis 1,66 zu gering gefunden. Der Fehler hängt erstens ab von der Gesamtmenge des im Wein vorhandenen Zuckers, zweitens von dem jeweiligen Überschuss der Lävulose über die Dextrose.

3. Bei Umrechnung des reducirten Kupfers auf Invertzucker geht der Fehler nur bis 0,41 g, hängt sonst von denselben Umständen, wie vorher ab.

Nach einem wohl allgemein als Norm angenommenen Vorschlage List's soll ein Medicinal-Ungarwein einen Extractrest (d. h. Extract minus Zucker) von 4 g in 100 cc, den Zucker als Dextrose berechnet, haben. Aus obigen Ausführungen ergibt sich zunächst, dass je zuckerreicher ein Ungarwein ist, er desto einfacher diese Forderung erfüllt, da sich hierbei der Zuckergehalt als Dextrose bis 1,66 g zu niedrig stellt, somit unter Umständen ein Wein mit einem wirklichen Extractrest von 2,34 schon einen rechnungsmässigen Extractrest von 4 g zeigt. Würde man also noch ferner an der List'schen Forderung und der Berechnung des Zuckers als Dextrose festhalten, so begeht man lediglich eine Selbsttäuschung, insofern Weine von scheinbar 4 g Extractrest im günstigsten Falle einen solchen von 3 g haben, meist aber noch darunter bleiben.

Das Misslichste ist aber, dass die Differenzen an erster Stelle schon von der Höhe des Zuckergehaltes abhängige und mit dieser erheblich schwankende Rechnungsfehler sind, welche den wahren Extractrest garnicht berühren. Ein Beispiel wird diese Thatsache am besten erläutern.

Ein Weinhändler habe einen Wein von thatsächlich 20 g Zuckergehalt, in welchem zudem die Lävulose die Dextrose um 2 g überstiege, so wird, wenn der thatsächliche Extractrest e g ist, der Wein einen scheinbaren Extractrest von $e \times 1,10$ g zeigen, falls der Zucker, wie jetzt üblich, als Dextrose berechnet wird.

Wirft der Weinhändler für 100 cc Wein 10 g Rohrzucker hinein, der sich ja allmählich im Wein invertirt und nach einiger Zeit als Rohrzucker nicht mehr nachweisbar ist, so wird hierdurch an dem thatsächlichen Extractrest selbstverständlich nichts geändert, der scheinbare Extractrest beträgt nunmehr

aber $e \times 1,66$ g, er ist somit um 0,56 g gestiegen. Beim Extractrest ist aber jedes Zehntel schon von Werth.

Durch Berechnung des Zuckers als Invertzucker würde zunächst der Cardinalfehler wesentlich vermindert, theilweise bis auf $\frac{1}{7}$, der trotzdem noch mögliche Fehler von etwa 0,4 g ist aber immer noch ein zu hoher.

Dagegen lässt sich durch Combination des Polarisationsresultates und der Zuckerbestimmung der thatsächliche Extractrest bis auf etwa 0,1 g Genauigkeit berechnen, d. h. bis zu einem Grade, wo auch die analytischen Fehler sich geltend machen.

Greifen wir als Beispiel auf den anfangs citirten Wein zurück, dessen Analyse ergeben hatte

Extract	29,474
Zucker als Dextrose	25,186
Zucker als Invert	26,277

Extractrest bei Dextroserrechnung: 4,288

Extractrest bei Invertrechnung: 3,197.

Nach der Formel hatte sich ein Gehalt von 12,16 g Dextrose und 14,12 g Lävulose berechnet, mithin ein Lävuloseüberschuss von 1,96.

Aus der Tabelle für 26 g Zucker und 2 g Lävuloseüberschuss ergibt sich ein Rechenfehler von 0,38 g bei Berechnung des Zuckers als Invertzucker. Der thatsächliche Extractrest wird demnach nur etwa 2,82 betragen.

Endgültige Schlussforderungen zu ziehen unterlassen wir jedoch, bis eine bereits in Bearbeitung befindliche Tabelle fertiggestellt ist, welche nach Analogie der Meissl'schen Tabelle für Invertzucker die Mengen Kupfer angibt, die von Gemischen Dextrose und Lävulose mit wechselndem Überschuss der letzteren reducirt werden.

Eines wird jedoch aus dem bisher Ausgeführten schon klar geworden sein, dass mit einer allgemeinen Forderung, wie etwa Medicinal-Ungarwein müsse 40 mg Phosphorsäure und 4 g Extractrest in 100 cc enthalten, garnichts gethan ist. Es muss sogar als sehr gerechtfertigt anerkannt werden, dass in den Nachtrag zum deutschen Arzneibuche solche Normen, wie ursprünglich allerdings wohl beabsichtigt war, nicht aufgenommen worden sind, wenn auch durch ihre Aufnahme vielen Chemikern die Beurtheilung, ob ein Ungarwein als Medicinal-Ungarwein gelten könne, erleichtert, nämlich schematisirt worden wäre.

Wir halten gerade die analytische Seite der Medicinal-Ungarweinanalyse für noch viel zu wenig ausgearbeitet, u. a. die Bestimmung der Phosphorsäure, des Glycerins, als dass schon jetzt gesetzliche Normen angebracht wären.