

reinem, trockenem, krystallisirtem Wasserstoffplatinchlorid (dessen der Formel $H_2PtCl_6 + 6H_2O$ entsprechender Platingehalt von 37,6 Proc. vorher festgestellt worden war) 26,8 g bez. 27,1 g Kaliumplatinchlorür, d. s. 66,9 bez. 67,7 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Auch die Angabe, dass das so erhaltene Krystallmehl völlig reines Kaliumplatinchlorür sei, ist nicht ganz zutreffend; es enthält eine kleine Menge saures Kaliumsulfat (durch Einwirkung des absichtlich im Überschuss zugesetzten Kaliumchlorides auf die in der reducirten Lösung enthaltene freie Schwefelsäure entstanden) und etwas Kaliumchlorid. Wollte man diese Beimengungen vollständig wegschaffen, so müsste man den auf dem Filter befindlichen Krystallbrei mit grösseren Mengen Wasser waschen, bevor man durch Alkohol die freie Säure gewäscht, wodurch die Ausbeute wegen der Leichtlöslichkeit des Kaliumplatinchlorüres eine noch weitere Verminderung erführe. Für die Zwecke des Platindruckes sind diese geringen Beimengungen ohne Belang, ein Umkrystallisiren daher überflüssig; anders aber, wenn es sich um die Darstellung vollkommen reinen Kaliumplatinchlorüres handelt. Durch Umkrystallisiren des bei obigen Versuchen erhaltenen Krystallmehles wurden schliesslich nur 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem Kaliumplatinchlorür erhalten.

K. k. Staatsgewerbeschule in Wien I, Januar 1897.

Beiträge und Bemerkungen zur gerichtlich-chemischen Weinanalyse.

Von

Arthur Borntraeger.

III. Zur Bestimmung des reducirenden Zuckers in Mosten, süssen und gewöhnlichen Weinen durch Titriren mit Fehling'scher Flüssigkeit.

Seit dem Jahre 1888 habe ich, namentlich in dieser Zeitschrift, ausgedehnte Angaben gemacht über die Bestimmung des Zuckers in Mosten und Weinen durch Titrirung. Jetzt möchte ich auf die Frage zurückkommen, indem ich meine Vorschläge und die wichtigsten Ergebnisse der früheren Untersuchungen kurz zusammenfasse und sie den auch neuerdings von Anderen gemachten Äusserungen gegenüberstelle. Mein Vorschlag¹⁾, den Zucker bei der Analyse von Mosten und Weinen allgemein auf Invert-

zucker zu berechnen und nicht mehr auf Dextrose, wie dagegen die deutsche Verordnung vom Jahre 1884, die österreichische von 1886 und die italienische von 1889 vorgeschrieben hatten, ist jetzt wohl allgemein angenommen worden. Die Berechnung auf Invertzucker ist u. a. auch in der amtlichen „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“ (d. Z. 1896, 498) vorgeschrieben, welche der Reichskanzler am 25. Juni dieses Jahres kundgegeben hat.

Für die Ausführung der Titrirungen empfehle ich die von mir angegebene Arbeitsweise²⁾.

Das von mir benutzte Verfahren zur Vorbereitung der Moste und Weine für die Titrirungen ist eine leichte Modificirung der früher³⁾ von mir vorgeschlagenen Methode und besteht nunmehr in Folgendem⁴⁾.

a) Weine. Man neutralisirt ein bestimmtes Weinvolum in der Kälte annähernd und schliesslich in der Wärme genau mit Alkalilauge. Stark kohlenensäurehaltige Weine sind zuvor kräftig durchzuschütteln, um die Hauptmasse der Kohlensäure zu vertreiben. Die neutrale Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zu etwa der Hälfte ihres Volums eingeeengt. Wenn Weissweine vorliegen, so setzt man nach dem Erkalten $\frac{1}{20}$ vom Weinvolum an Bleiessig Ph. G. III hinzu, bei Rothweinen dagegen $\frac{1}{10}$ Volum. Sofern es sich um Weine mit weniger als 1 Proc. Zucker handeln sollte, fügt man nach 10 Minuten der nicht filtrirten Flüssigkeit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Vol. einer kaltgesättigten Auflösung von Glaubersalz hinzu, füllt zum ursprünglichen Weinvolum auf, filtrirt nach weiteren 10 Minuten durch ein nicht benässtes Filter, ohne nachzuwaschen, und titirt das Filtrat nach eventueller Verdünnung desselben.

b) Moste. Diese können in gleicher Weise verarbeitet werden, wie die Weine mit mehr als 1 Proc. Zucker.

Bei Süssweinen und Mosten kann auch die Wiederherstellung des ursprünglichen Weinvolums nach der Behandlung mit Bleiessig fortfallen, indem man das Ganze direct in der für die Titrirungen erforderlichen Weise verdünnt und nun erst filtrirt. Es könnte bei diesen Flüssigkeiten auch die ganze Vorbehandlung — Neutralisation, Eindampfen und Füllen mit Bleiessig — unterbleiben, sofern nicht rothe Süssweine vorliegen sollten. Bei Mosten und Süssweinen

²⁾ Z. anal. Chem. 1895, 19.

³⁾ L'Orosi 1888, 325; Z. angew. Chem. 1889, 477, 538; 1891, 340, 599.

⁴⁾ D. Z. 1894, 236, 454, 521, 554, 583; 1895, 103.

¹⁾ L'Orosi 1888, 325; Z. angew. Chem. 1889, 477, 538; 1892, 358; Z. anal. Chem. 1895, 19.

ist das Reductionsvermögen des Nichtzuckers ein relativ verschwindend kleines. Aus rothen Süssweinen entferne man aber den Farbstoff, da dieser die Ausführung der Titirungen erschwert.

Ich werde nun nochmals zeigen, dass meine Vorbereitungsmethode dem Zwecke entspricht.

Das von Vielen angerathene Verjagen des Alkohols aus Weinen vor den Titirungen ist nicht nur deswegen zu empfehlen, weil der Aldehyd, welcher ein Vorläufer der Essigbildung ist, ebenfalls reducierend wirkt, sondern auch, weil die Vertreibung des Alkohols die spätere Entfärbung mit Bleiessig erleichtert, wie dies übrigens auch das Neutralisiren thut. Ferner erlaubt das Verdampfen, die entfärbten und event. noch (durch schwefelsaures Natrium) vom Bleiüberschusse befreiten Weine wieder auf das ursprüngliche Volum zurückzuführen, wodurch Umrechnungen erspart bleiben.

Die Neutralisirung der Weine vor dem Eindampfen hat nicht nur den Zweck, bei Vorliegen süsser Weine die Invertirung etwa gegenwärtiger Saccharose zu verhüten, sondern sie begünstigt auch wesentlich die Entfärbung mit Bleiessig, wie ich soeben erwähnt habe, und was namentlich bei der Untersuchung stark gefärbter Rothweine von Bedeutung ist. Ferner könnte es bei zuckerarmen (unter 0,2 Proc. Zucker) und sehr sauren Weinen vorkommen, dass bei Unterlassung der Neutralisirung der Gehalt der Weine an Säure das Alkali der Fehling'schen Lösung vollständig abstumpfte, so dass die Titrirung unmöglich werden würde.

Die Behandlung mit Bleiessig habe ich, ebenso wie jede andere Vorbereitungsart, schon oben für den Fall der Moste und süssen Weissweine als überflüssig erklärt. Bei Vorliegen gewöhnlicher Weine, namentlich von Rothweinen, ist die Entfernung des Gerb- und Farbstoffes rathsam. Letztere ist nach meinen Erfahrungen mit Bleiessig viel leichter zu erreichen, wenn man zuvor neutralisirt und den Alkohol verjagt hat, was Vogel (d. Z. 1891, 449) bestätigt hat. Bei dieser Operationsweise habe ich selbst die tiefrothen Verschnittweine des südlichen Italiens regelmässig durch $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig Ph. G. III entfärben können. Weissweine wurden schon durch die Hälfte dieses Volums genügend entfärbt. Dass Vogel, selbst bei Innehalten meiner Vorschrift, für sehr stark gefärbte portugiesische Verschnittweine erheblich mehr (1 Vol.) Bleiessig anwenden musste, wird wohl an der Qualität seiner Bleilösung gelegen haben, über welche

er übrigens keine Angaben gemacht hat. Falls es aber thatsächlich Rothweine geben sollte, welche sich auch nach meinem Verfahren durch $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig Ph. G. III nicht ausreichend entfärben liessen, so könnte man des letzteren Zusatz erhöhen. Die dunkelbraunen Malagaweine können durch Bleiessig überhaupt nicht hinreichend entfärbt werden. Sie sind mit Thierkohle zu behandeln.

Die von Vielen vorgeschriebene Entfernung des Bleiüberschusses nach der Behandlung mit Bleiessig hätte bei Vorliegen von Mosten und süssen Weinen überhaupt keinen Zweck. Aber auch im Falle zuckerarmer Weine würde der Einfluss des in den Filtraten verbliebenen Bleies auf die Resultate der Titirungen vernachlässigt werden können, selbst wenn man die Maximalmenge von $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig Ph. G. III in Anwendung gebracht haben sollte. Indessen empfiehlt es sich, bei Weinen mit weniger als 1 Proc. Zucker die Abscheidung des Bleis vorzunehmen, um die Ausführung der Titirungen zu erleichtern.

Vor der gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mit alkalischer Kupferlösung wäre bei der Untersuchung von Mosten und Weinen wohl die Beseitigung des Bleis regelmässig vorzunehmen, da sonst nach meinen Erfahrungen⁵⁾ der Niederschlag von Kupferoxydul bleihaltig werden würde. Nach meinen Versuchen (d. Z. 1894, 521 u. 554) lässt sich auch in Gegenwart von viel Lävulose eine vollständige Entfernung des Bleis stets leicht und sicher mit Hilfe von phosphorsaurem, nicht aber durch schwefelsaures und noch weniger durch kohlen-saures Natrium (vgl. d. Z. 1893, 579; 1894, 116) bewerkstelligen. Ich schlug daher für die Analyse von Mosten, Süssweinen u. s. w. den Gebrauch des phosphorsauren Natriums für alle diejenigen Fälle vor, in welchen eine wirklich vollständige Entfernung des Bleies gewünscht wird. In Anerkennung dieses Vorschlages haben Seyda und Woy (d. Z. 1895, 286) für die Bestimmung des Zuckers in Süssweinen auf gravimetrischem Wege aus den nach meiner alten Vorschrift vorbereiteten Flüssigkeiten das überschüssige Blei durch Natriumphosphat abgeschieden, wobei auch sie ein völlig bleifreies Filtrat erhielten. Es sei nochmals hervorgehoben, dass bei Mosten und weissen Süssweinen die Behandlung mit Bleiessig u. s. w. vor den Titirungen überflüssig ist. Allerdings haben Seyda und Woy in 4 ungarischen Süssweinen nach der Entfärbung durch Blei-

⁵⁾ Deutsche Zuckerind. 1895, 1169, 1711, 1741.

essig u. s. w. 0,2 bis 0,3 Proc. Zucker weniger gefunden als ohne eine solche Vorbereitung, weshalb sie riethen, die Klärung stets auszuführen.

Wie schon erwähnt wurde, scheide ich nur bei Vorliegen von Weinen mit weniger als 1 Proc. Zucker vor den Titrationen das überschüssige Blei aus dem Filtrate vom Bleiessniederschlag ab. Zu diesem Zwecke hatte ich das schwefelsaure Natrium für geeigneter befunden als das kohlen- und phosphorsaure Salz, obgleich ja das letztere eine vollständigere Ausfällung des Bleies erreichen lässt. Die Anwendung des Sulfates, von dessen kaltgesättigter Auflösung ich $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Volum⁶⁾ zusetze, ist u. a. deswegen vorzuziehen, weil sie nicht die vorherige Entfernung des Bleiessniederschlages erfordert. Ausserdem ist die Abscheidung des Bleies durch schwefelsaures Natrium, welches letztere die Titrationen in keiner Weise beeinflusst, eine genügend vollständige, bei Süssweinen und Mosten vollkommener als mit Soda.

Die Frage, ob man die durch Bleiessig und event. später durch Soda oder Sulfat hervorgerufenen Niederschläge auswaschen müsse, da durch deren Entstehen das wahre Volum der Flüssigkeiten vermindert werden würde, was beim Wiederauffüllen der letzteren zum ursprünglichen Weinvolum event. zu falschen Resultaten führen könnte, kann ich bestimmt verneinen. Und zwar gilt dies auch für den Fall der Moste und Süssweine. Ich rieth daher (d. Z. 1894, 583), diese umständliche und zeitraubende Operation ein für alle Male zu verwerfen. Falls man nach derselben, wie Robinet⁷⁾ empfahl und wie auch nach dem Wortlaute der officiellen italienischen Vorschrift⁸⁾ nicht zu vermeiden wäre, das Filtrat vom Sodaniederschlag, ohne es zuvor neutralisirt zu haben, von welcher letzteren Operation beide Vorschriften nichts erwähnten, eindampfen wollte, um es auf das ursprüngliche Weinvolum zurückzuführen, so würde man bei der Untersuchung von Mosten und Süssweinen zu niedrige Resultate erhalten (d. Z. 1894, 554, 583). Auch ein Verdampfen der Filtrate und Waschwässer vom Bleiessniederschlag wäre zu verwerfen, nicht so aber dasjenige des Filtrates und der Waschwässer

⁶⁾ Bei rothen Verschnittweinen, welche nach meiner Vorbereitungsart ausnahmsweise mehr als $\frac{1}{10}$ Volum Bleiessig Ph. G. III zur Entfärbung erfordern sollten, wäre auch der Zusatz der Sulfatlösung in entsprechender Weise zu erhöhen.

⁷⁾ Manuel pratique d'analyse des vins (1884) S. 103.

⁸⁾ Le Stazioni sperim. agrarie ital. 16 (1889) 654.

von der Sulfatfällung (d. Z. 1894, 554, 579, 583).

Die Frage, ob bei der Weinanalyse die gewichtsanalytische oder aber die maassanalytische Methode zur Bestimmung des Zuckers mit alkalischer Kupferlösung den Vorzug verdiene, beantworte ich zu Gunsten des zweiten Verfahrens, und zwar u. a. deshalb, weil für dies im Falle der Weine mit mehr als 1 Proc. Zucker die Beseitigung des Bleies fortfallen kann.

Es sei mir gestattet, zum Schlusse einige Bemerkungen über neuerdings angegebene Vorschriften Anderer zur Vorbereitung der Weine für die Bestimmung des reducirenden Zuckers zu machen. Beim Verfahren von Halenke und Möslinger⁹⁾ für Moste würde die von ihnen vorgeschriebene nachträgliche Neutralisation zwecklos sein. Das Gleiche gilt für süsse Weine. Ferner wäre die ebenfalls von diesen Verfassern angerathene Ausfällung des Bleiüberschusses durch schwefelsaures Natrium vor der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung eine nicht hinreichend vollständige. Bei dem Verfahren, welches man zu Folge der neuesten deutschen Verordnung (1896) befolgen soll, müsste der Extractgehalt des Weines bekannt sein, ehe man zur Zuckerbestimmung vorgeht. Das Abmessen von 160, 16, 88 und 8 cc ist sehr unbequem, und bleibt es unverständlich, warum man nicht 200, 20, 110 und 10 cc anwenden soll. Ausserdem würde aber auch das Wiederauffüllen der eingedampften Flüssigkeit vor dem Zusatz des Bleiessigs eine unnöthige Complicirung der Arbeit bedeuten. Sofern zum Entfernen des Bleiüberschusses Glaubersalz verwendet werden sollte, würde die Wiederherstellung des ursprünglichen Volums des Weines praktischer erst nach Vornahme jener Operation stattfinden, um so alle Umrechnungen überflüssig zu machen. Da aber nach jener Verordnung die Bestimmung des Zuckers auf gravimetrischem Wege erfolgen soll, so wäre phosphorsaures Natrium und nicht das Carbonat oder Sulfat zum Entbleien zu verwenden, welche letzteren Salze dagegen nach der erwähnten Vorschrift in Anwendung kommen sollen.

Ich empfehle zum Schlusse meine Methode der Vorbereitung von Mosten, süssen und gewöhnlichen Weinen für die Fehling-Soxhlet'schen Titrationen, da dieselbe allen Anforderungen der Genauigkeit genügt, ferner leicht und rasch auszuführen ist. Von Anderen gegebene Vorschriften sind entweder ungenau oder zwecklos umständlich. Mit-

⁹⁾ Z. anal. Chem. 1893, 647; 1895, 263.

unter würden sogar die behufs der Erhaltung genauerer Resultate eingeführten Complicirungen im Gegentheile grössere oder geringere Ungenauigkeiten in den Resultaten bedingen, oder wenigstens solche verursachen können.

Über Denaturirung von Spiritus.

Heft II. der Zeitschrift von diesem Jahr bringt auf S. 69 und 70 eine Äusserung des Herrn Prof. Erdmann über Denaturirung von Spiritus und Salz. Zu der Denaturirung des Spiritus erlauben wir uns einige Erläuterungen und Berichtigungen zu geben.

Das Verfahren, mit Holzgeist allein eine Denaturirung des Spiritus vorzunehmen, ist bereits ein sehr altes. Anfang 1880 wurde es im Deutschen Reiche eingeführt. Am ersten October 1887 kamen dann die amtlichen Vorschriften zur Denaturirung mit dem allgemeinen Denaturierungsmittel, bestehend aus 4 Theilen Holzgeist und 1 Theil Pyridinbasen. Schon lange vorher war das Verfahren, mit Holzgeist allein zu denaturiren, durch A. W. Hofmann, welcher damals noch in London war, in England eingeführt, wo es auch heute noch unverändert besteht. —

Zur factischen Berichtigung muss dann Folgendes bemerkt werden. Auf 100 l absol. Alkohol kommen 2,5 l allgem. Denaturierungsmittel. Angenommen: 100 l absol. Alkohol kosten 24 Mark, 2,5 l allgem. Den.-M. (100 l zu 85 M.) 2,13 Mark.

Das allgemeine Denaturierungsmittel hat nun aber für die Anwendung mindestens denselben reellen Werth, wie der Spiritus, weswegen der Betrag von $2,5 \times 0,25 \text{ M.} = 0,60 \text{ M.}$ von 2,13 M. abzusetzen ist, verbleiben 1,53 M., welcher Betrag etwa 6 Proc. des Werthes entspricht und nicht 10 bis 15 Proc.. Man bedenke ferner, dass der

Spirituspreis schon häufig um viel mehr wie 10 bis 15 Proc. geschwankt hat, ohne dass deshalb der Verbrauch zurückgegangen wäre. Hauptsache ist, dass bei der Denaturirung des Spiritus von einem guten Secunda-Spirit ausgegangen wird. Es pflegen sonst stets die schlechten Eigenschaften des minderwerthigen Spiritus dem Denaturierungsmittel in die Schuhe geschoben zu werden.

Ein fernerer Irrthum ist dahin zu berichtigen: Die Denaturirung erfolgt nicht mit „rohem Allylalkohol“, sondern mit einem acetonreichen Holzgeist, der etwa 1 Proc. Allylalkohol enthält, und Pyridinbasen, wie schon oben bemerkt.

Bei der Anwendung von gutem Spiritus und bei richtiger Verwendung kann der Brennspritus keine unangenehmen Eigenschaften äussern. Es ist daher nicht einzusehen, weshalb daran die ganze Zukunft des „Spiritusglühlichtes“ scheitern soll.

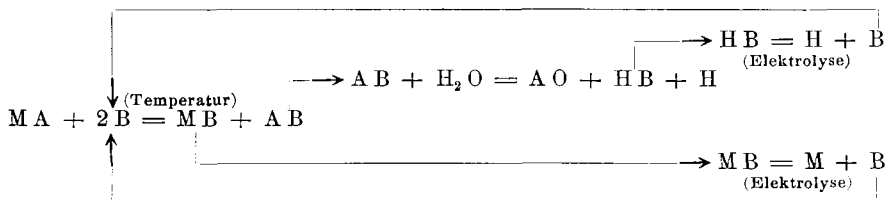
Es erscheint jedenfalls ganz unzulässig, Spiritus nur durch Färbung zu denaturiren, da dieselbe zu leicht zu beseitigen ist und auch in vielen Fällen kein Hinderniss für den directen Genuss bieten würde.

Hannover, 13. Febr. 1897.

Hartmann & Hauers.

Elektrochemie.

Verfahren zur Metallgewinnung. A. Sinding-Larsen (D.R.P. No. 91 002) hat gefunden, dass, wenn z. B. Chlor unter Ausschluss der Luft über erhitzten Kupferkies ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_2$) geleitet wird, man durch Regelung der Temperatur die Bildung von reinem Kupferchlorid in der Retorte erreichen kann, während Eisenchlorid zusammen mit Schwefelverbindungen und sublimirendem Schwefel entweichen. Bei der Elektrolyse



Für Kupferkies gestaltet sich das Schema wie folgt:

