

Geh. Prof. Dr. Beckmann: Die Anregungen des Herrn Dr. Hesse sind sehr wertvolle. Aber auch die Analyse des Weins läßt sich weiterbilden. Die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden, wie die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des event. entgeisteten neutralisierten oder sonst geeignet modifizierten Weines, liefert neue Konstanten, welche mehr besagen als z. B. das spezifische Gewicht. Die innere Reibung vermag ebenfalls näher zu charakterisieren. Die subjektive Prüfung der Zungenprobe könnte man in eine objektivere verwandeln durch Anwendung von Mikroorganismen. Dieselben sind sehr empfindlich gegen kleine chemische Einflüsse und Unterschiede. Selbst stereochemische Unterschiede (Rechts-, bezw. Linksdrehung) machen einen Einfluß geltend. Auch größere Lebewesen verhalten sich spezifisch gegen Chemikalien wie aus den Versuchen zur Verbesserung der Fabrikabwässer bekannt ist.

Weiterhin wäre die Geruchsprobe und Geschmacksprobe durch die vor Jahren leider etwas diskreditierte sog. Neuralanalyse etwas objektiver und charakteristischer zu gestalten.

Prof. Delbrück fragt an, wie weit man in der produktiven Arbeit gekommen sei, nicht den Wein im Keller, sondern vorher in der Traube, d. h. durch Sortenwahl, Kultur und Düngung des Stockes zu verbessern. Das Brauereigewerbe verfähre so, daß es durch die Kultur der Gerste den Eiweißgehalt dieser herunterrücke und zugleich den Stärkegehalt, entsprechend dem Zucker der Traube, heraufsetze.

Dr. Möslinger: Die Anregung des Herrn Vorredners berührt einen Gegenstand, dem die Fachleute ihr unausgesetztes Interesse zuwenden. Allein selbst wenn, was ich zunächst nicht zu hoffen wage, ein geeignetes Verfahren irgend welcher Art gefunden würde, so würde bei der riesigen Zersplitterung der Weinbaubetriebe und weil gegen drei Viertel des deutschen Rebbaues für die Verbesserung im Sinne des Vorredners in Betracht kämen, eine sehr lange Zeit bis zur einigermaßen vollständigen Durchführung vergehen, und wir würden also noch auf lange Zeit hinaus auf die bisherigen Methoden am Weine selbst angewiesen bleiben. Übrigens beziehen sich die Ausführungen meines Vortrags nur auf geringe, verbesserungsbedürftige Weine. Einen wie vorzüglichen, ganz zweifelfreien Tropfen man in deutschen Landen findet, das werden Ihnen, meine Herren, Ihre praktischen Studien übermorgen in Dürkheim beweisen.

Geh. Prof. Dr. Beckmann teilt mit, daß in Amerika umgekehrt wie in Deutschland dahin gestrebt wird, dem Säuremangel der zuckerreichen Moste abzuheffen, und fragt an, wie es mit den möglichen Kompensierungsversuchen zum internationalen Ausgleich solcher Mängel in der Praxis steht.

Dr. Möslinger: Ein solcher Versuch würde unzweifelhaft zahlenmäßig zum gewünschten Resultate führen, ihm stehen jedoch als gewichtige Gründe entgegen einmal die Rücksicht auf die ökonomische Lage unserer deutschen Winzer, die die Erleichterung der

Einfuhr südlicher Weißweine verbietet, und ferner, was weintechnisch bedeutsam, daß es nicht angeht, den einzigartigen Charakter unserer Weißweine, insbesondere unserer rheinischen Weine, auch im weiteren Sinne dieser Bezeichnung, durch Verschnitt mit ganz anders gearbetem Südwein zu zerstören.

Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natrium- peroxyd.

Ein neues Protein- oder Aminoamid-Stickstoffbestimmungsverfahren in Mehlen¹⁾.

(Fünfte Mitteilung über die Anwendung des Na_2O_2 in der organischen Analyse²⁾. Mitteilung aus dem technolog. Laboratorium der Chemischen Zentral-Versuchsstation zu Budapest.

VON FRITZ VON KONEK UND ARTHUR ZÖHLS.

(Eingeg. d. 11./4. 1904.)

In jüngstvergangener Zeit hat der eine von uns in dieser Zeitschrift³⁾ die Überzeugung ausgesprochen, daß — nachdem es gelungen ist, den Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und die Halogene organischer Körper mit Hilfe von Natriumperoxyd zu bestimmen — auch eine quantitative Bestimmung des organischen Stickstoffs mit eben diesem Agens, nicht ausgeschlossen sein dürfte; er dünkte sich zu dieser Vermutung um so mehr berechtigt, da er bei zahlreichen qualitativen Versuchen die Beobachtung gemacht hatte, daß organischer Stickstoff, bei der Verbrennung der organischen Substanz durch Na_2O_2 , ausnahmslos zu Salpetersäure oxydiert wird, welche im Entstehungsmomente durch das alkalische Medium als Salpeter fixiert wird. —

Ist also der Verlauf dieser Oxydation ein quantitativer, so wird die organische Stickstoffbestimmung in eine quantitative Ermittlung des in den Verbrennungslaugen — neben überschüssiger Natronlauge und Soda — enthaltenen Salpeters umgewandelt: zur Ausföhrung dieser Nitratbestimmung erachtete er das Devardasche Reduktionsverfahren als dasjenige, welches unter den gegebenen Umständen am raschesten und sichersten zum Ziele führen dürfte. —

Unterdessen haben wir zahlreiche quantitative Versuche in der angedeuteten Richtung ausgeführt, aus welchen hervorgeht, daß diese Voraussetzung — wenigstens teilweise — richtig war. Unsere bisher erzielten Resultate mögen im folgenden kurz beschrieben sein. — Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß die Vereinigung von Stickstoff mit Sauerstoff keine spontan verlaufende Reaktion ist, und daß zahlreiche Umstände erforderlich sind, um ihren Verlauf zu einem quantitativen zu gestalten. Unsere Versuche haben nun — in voller Übereinstim-

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften, Budapest vorgelegt in der April-Sitzung.

²⁾ v. Konek, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1903 und 1904.

mung hiermit — ergeben, daß sich organischer Stickstoff, auch durch einen großen Überschuß chemisch gebundenen Sauerstoffs, nur äußerst schwierig — und bisher nur in einzelnen Fällen — in das endliche Oxydationsprodukt, nämlich in Salpetersäure, verlustlos überführen läßt, während die quantitative Verbrennung organischen Schwefels, Phosphors und selbst Kohlenstoffs durch überschüssiges Na_2O_2 , wohl in den meisten Fällen, eine ziemlich leicht und glattverlaufende Operation ist. Es ist uns bisher noch nicht gelungen, Pyridin-Chinolin- oder anderen heterocyklischen Stickstoff mit Na_2O_2 quantitativ zu HNO_3 zu verbrennen, merkwürdigerweise ergaben auch aromatische Nitroverbindungen — in denen ja die Salpetersäure bereits präformiert ist — stets zu niedrige Resultate. Wurde auch die Menge des angewandten Na_2O_2 auf das Hundert-, ja Zweihundertfache der verbrannten Substanz gesteigert, für eine feine Verteilung und innige Durchmischung Sorge getragen, oder zur Unterstützung der Oxydation Persulfate (mit indifferenten organischer Substanz) hinzugefügt usw. usw. trotz alledem ergaben unsere sämtlichen bisherigen mit jenen Stickstoffkörpern ausgeführten Versuche stets einen Fehlbetrag von einigen Prozenten. Während z. B. 0.25 g Cinchonin — in Mischung mit 15–18 g Na_2O_2 gezündet — bezüglich ihres Kohlenstoffgehaltes quantitativ verbrennen, wird gleichzeitig kaum die Hälfte ihres Stickstoffs zu Salpetersäure oxydiert und als solcher bei der Analyse wiedergefunden. — Weit günstiger gestalten sich jedoch die Verhältnisse bei solchen organischen Substanzen, welche weniger — nur einige Prozente — und aliphatisch gebundenen, also Aminoamidstickstoff enthalten. Werden diese mit genügenden Peroxydmengen gemischt, und wird zur Begünstigung der Oxydation noch eine Mischung von Persulfat und Weinsäure hinzugefügt, so gelingt es, ihren Stickstoff quantitativ in Salpetersäure überzuführen. — Eine solche Substanz, deren Einbeziehung in den Untersuchungskreis auch praktisches Interesse hatte, ist das Mehl, welches wegen seiner feinen Verteilung und vollkommenen Homogenität auch sonst zur Na_2O_2 -Verbrennung sehr geeignet erschien. Unsere diesbezüglichen Versuche führten zur Auffindung einer neuen Stickstoff- oder Proteinbestimmungsmethode in der Mehlanalyse, welche, mit Umgehung des Kjeldahlschen Verfahrens, auf der Na_2O_2 -Verbrennung basiert. Der Analysengang ist kurz folgender: von den, zu untersuchenden Mehlproben werden zweimal je zirka $\frac{1}{2}$ g abgewogen (Milligramm-Abweichungen sind ohne Einfluß auf die Menge des Na_2O_2), eine Stunde bei 100–102° getrocknet und sodann verlustlos und einzeln in die gut vernickelten Stahlzylinder³⁾ gebracht,

welche vorher mit 12 g trockenen und reinen Na_2O_2 beschickt wurden.

Das Mehl wird, mit Hülfe eines Drahtes, innig mit dem Peroxyd verrührt; hierauf nochmals 5–6 g Na_2O_2 und zirka ein Gramm Persulfat-Weinsäure-Gemisch hinzugegeben und wieder gut durchgerührt (zwei Teile KSO_4 und ein Teil Weinsäure, man bereitet sich 50 g dieser Mischung und hält sie in gutschließendem Stöpselglase bereit), dann entfernt man den Mischdraht, pinselt ihn ab, schraubt den Deckel wasserdicht auf und stellt den so beschickten Zylinder in ein entsprechend großes Becherglas mit kaltem Wasser, die herausragende Zündröhre wird durch eine Klammer fixiert, damit der Zylinder bei der heftigen Reaktion nicht seitwärts geschleudert werde. Die Zündung geschieht wie gewöhnlich durch ein Stückchen rotglühenden Eisendrahtes, beim Fallenlassen wende man sein Gesicht möglichst ab, da in demselben Momente — infolge der heftigen Explosionsreaktion — eine kleine Dampf Wolke — bestehend aus Na_2O_2 -Staub — durch die Zündöffnung herausgeschleudert wird; dieser Rauch enthält jedoch — wie wir uns des öfteren überzeugten — keine Spur von Stickstoff oder dessen Oxydationsprodukten. Nach der Abkühlung wird der Zylinderinhalt, im bedeckten Becherglase, durch laues Wasser quantitativ herausgelöst, man nehme hierzu und zum Abspülen der Tiegel möglichst wenig Wasser, die Auszüge zweier Zylinder vereinigt man und erhält so die zirka 1 g Mehl entsprechende Zersetzungslauge.

Jetzt folgt die zweite Phase des Verfahrens,

Volumen fassen; das Schraubengewinde — welches zum wasserdichten Andrücken des Deckels dient — läuft nicht innen, sondern außen (hierdurch ist das quantitative Ausspülen der Tiegel wesentlich erleichtert); Einfachheits- und billigkeitshalber habe ich das zurückspringende Ventil aus der Zündröhre des Deckels weggelassen. Wegen der heißen, sodahaltigen Laugen, die sich beim Herauslösen der Reaktionsgemische bilden, sind Stahlzylinder nicht verwendbar. Diesen ätzenden Einflüssen widersteht am besten eine starke Nickelschicht, welche nach Abnutzung leicht wieder ersetzt werden kann. Stehen uns mehrere solche Zylinder zur Verfügung, so können die Na_2O_2 -Explosionsreaktionen rasch und ohne Gefahr ausgeführt werden. Ich muß aber vor den bloß lose gedeckelten — auch von Pringsheim empfohlenen — Tiegeln jedermann aufs ausdrücklichste warnen; als ich nämlich eine Mehlverbrennung in einem solchen ausführen wollte, schlug bei der Zündung eine starke Flamme heraus, der Deckel wurde emporgeschleudert und der — nach Vorschrift — frei in einer Schale mit kaltem Wasser stehende Tiegel umgekippt, so daß dessen feuerflüssiger — eben reagierender — Inhalt in Berührung mit dem kalten Wasser kam; es erfolgte eine scharfe und äußerst heftige Explosion, welche die Schale zertrümmerte, den Tiegel und dessen brennenden Inhalt herumschleudernd, das Laboratorium in Brand setzte. Der Experimentator verdankte es nur einem glücklichen Zufalle, daß er unverletzt blieb.

³⁾ v. Konek, l. c. — Ich habe mir seitdem für analytische Zwecke solche gut vernickelte Stahlzylinder anfertigen lassen, welche zwar die Gestalt der Parrschen Patrone beibehalten haben, jedoch das doppelte

nämlich die Reduktion des Nitrats zu Ammoniak und das Überdestillieren des letzteren. Die Reduktion führten wir — wie schon erwähnt — nach Devarda aus. Zu diesem Zwecke bringt man die nitrathaltige Zersetzungslauge verlustlos in einen langhalsigen, 800 ccm fassenden Rundkolben aus Jenaer Glas (wie sie jetzt zur Kjeldahlanalyse allgemein benutzt werden) und verdünnt — wenn nötig — auf 5–600 ccm; nach Hinzufügen von Bimsstein, 15 ccm Alkohol und 3 g feinpulveriger Devardascher Aluminium-Kupfer-Legierung, verbindet man den Kolben durch einen birnartigen Destillieraufsatz unverzüglich mit der in der Kjeldahlanalyse üblichen Kühlschlange, das sich entwickelnde Ammoniak, wird in 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure aufgefangen, welche nur so viel Kongorotindikator enthalte, daß sie eben nur schwach blau gefärbt erscheint. Der Destillierkolben wird mit kleiner Flamme und vorsichtig so lange warm gehalten, bis die — sehr rasch einsetzende — Wasserstoffentwicklung vollkommen beendet ist, erst jetzt werden die Flammen groß gedreht, und mit der eigentlichen Destillation begonnen, welche als beendet zu betrachten ist, nachdem 300 ccm Flüssigkeit übergegangen sind. Nach dem vollständigen Abkühlen des Destillates fügt man noch so viel Indikator hinzu, daß die Flüssigkeit tief blau gefärbt erscheint und mißt den Säureüberschuß mit eingestellter $\frac{1}{10}$ -n. Lauge — bis zum Eintreten eines reinroten Farbtones — zurück. Als Indikator hat sich Kongorot am besten bewährt; andere Indikatoren sind bei so hochgradiger Verdünnung zu wenig empfindlich. — Um uns über den quantitativen Verlauf der Devardaschen Nitratreduktion Gewißheit zu verschaffen, wurden Kontrollanalysen mit normalen Kaliumnitratlösungen ausgeführt; das Na_2O_2 wurde hierbei durch die entsprechende Menge Natronlauge ersetzt, im übrigen aber ganz wie oben verfahren; ausnahmslos fanden wir die theoretischen Stickstoffmengen. — Um uns weiterhin zu überzeugen, ob das Na_2O_2 nicht nitrathaltig sei, und ob nicht bei den Na_2O_2 -Verbrennungen — unter Mitwirkung des Luftstickstoffs — Nitrat gebildet werden könnte, haben wir reine Weinsäure mit derselben Menge Peroxyd verbrannt und den Versuch regelrecht zu Ende geführt. Die vorgelegten 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure verbrauchten beim Zurückmessen 25.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, was einem Gehalte von 0.0004 g an Stickstoff entsprechen würde; es ist also so gut wie sicher, daß weder das Peroxyd als solches wägbare Mengen Nitrat enthält, noch daß bei der Verbrennung aus dem Luftstickstoff Nitrat gebildet wird.

Nach diesem neuen Natriumperoxydverfahren ausgeführten Mehl-Stickstoff-, und Proteinbestimmungen wurden nach der alten Kjeldahlmethode kontrolliert. Zum Zerstören der organ. Substanz verwandten wir konz. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid und Quecksilber. Das Ammoniak wurde gleichfalls an $\frac{1}{10}$ -n. Säure gebunden, als Indikator benutzten wir ebenfalls Kongorot.

Mehl-Sorte	Stickstoffgehalt in % nach Kjeldahl.	Stickstoffgehalt, in % mit Natrium- umperoxyd best
H.O.s.	1,440	1,470
H.5.s.	1,774	1,736
H.7.s.	1,846	1,848
T.O.	1,711	1,694
T.3.	1,852	1,862
T.5.	1,918	1,946

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß unter solchen Umständen die Natriumperoxyd-Stickstoffbestimmungsmethode einwandfreie Resultate liefert, und da das Verfahren rascher und auch billiger ist, wie das Kjeldahlsche, so mögen es in der Mehlanalyse zur Stickstoff- und Proteinbestimmung empfohlen sein. Indem wir das tun, können wir jedoch nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, daß die Methode nur bei strenger Innehaltung unserer Angaben richtige Resultate gibt; denn will man beispielsweise — abweichend von obiger Vorschrift — 1 g Mehl auf einmal in einen Zylinder mit der doppelten Menge Na_2O_2 verbrennen, so ergibt sich bereits ein wesentliches Manko im Stickstoffgehalte. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß sich ein Gramm nicht so innig mit dem Peroxyde vermengen läßt, als wie ein halbes. —

Es dürfte nicht uninteressant sein, Aminoamidstickstoff enthaltende organische Verbindungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Vielleicht gelingt es, deren N mit Na_2O_2 quantitativ in Salpetersäure überzuführen, wenn sie durch indifferente organische Körper in dem Maße „verdünnt“ werden, daß ihr Stickstoffgehalt ungefähr demjenigen der Mehle gleichkommt. Versuche in dieser Richtung sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Neue Strahlen in Harzen?

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik Dr. L. C. Marquart, Beuel-Bonn a./Rh.

Von A. KUFFERATH und W. MERCKENS.

In Nr. 23 referiert das Chemische Centralblatt auf Seite 1512 über eine Arbeit von Edmond van Aubel (Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 961–63.): „Einwirkung gewisser Stoffe auf die photographische Platte.“ In diesem Referat wird die photographische Einwirkung von Kolophonium, Abietinsäure, Kopalharz, Mastix und alkoholischer Phenollösung besprochen.

Auf Grund einer Reihe von Versuchen, mit denen wir uns seit einiger Zeit beschäftigt haben, müssen wir eine photographische Einwirkung jener Stoffe auf die lichtempfindliche Platte in Abrede stellen. Man erhält wohl bei Durchführung der van Aubelschen Versuchsanordnung, beim Entwickeln der Platte eine deutliche Schwärzung an dem vom Kupferblech nicht bedeckten Plattenteil; (vergl. Fig. 1) eine Schwärzung, die durch schwarzes Papier allerdings sehr vermindert wird (vergl. Fig. 2) aber immerhin noch stark genug ist, um einen klaren Abdruck der Kupferstreifen zu geben; trotzdem