

Schwefelsäure zersetzt. Hier entspricht 1 Mol. Kohlensäure $\frac{1}{2}$ Mol. Ca O und, die Druckdifferenz ist deshalb mit 0,28 zu multipliciren. — Ist die Menge der entwickelten Kohlensäure zu gross, als dass sie auf einmal in das Gasbaroskop übergeführt werden könnte, so misst man zuerst die Hauptmenge der Kohlensäure, entfernt diese und die beigemischte Luft aus dem Gasbaroskop und führt für eine zweite Bestimmung auch den Rest in das Gasbaroskop über⁴⁾).

Clausthal, Bergakademie. Juni 1894.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung reducirender Zucker mittels Fehling'scher Lösung.

Von

Dr. C. Killing.

Von den zahlreichen Methoden, welche zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung in den Fachblättern vorgeschlagen worden sind, ist keine so zur Herrschaft gekommen, wie die Märcker-Allihn'sche Methode, welche das Kupferoxydul im Soxhlet'schen Asbestfilter auffängt und dann im Wasserstoffstrom reducirt. Alle übrigen Methoden können sich in Bezug auf Genauigkeit mit der eben erwähnten nicht messen. Solange man eine gewisse Concentration der Flüssigkeiten und eine bestimmte Kochzeit immer einhält, geben die Mengen reducirten Kupferoxyduls ein scharfes Maass für den Zuckergehalt der zu prüfenden Flüssigkeiten, und so lange man erproben, heisser Kalilauge und Salpetersäure widerstehenden Asbest zur Beschickung der Filtrirröhrchen zur Verfügung hat, ist die ganze Methode eine sehr brauchbare. Aber seit einiger Zeit ist nach eingezogenen Erkundigungen nirgends mehr langfaseriger, für diese Zwecke tauglicher Asbest zu haben. Kommt derselbe nicht wieder auf den Markt, so dürfte die sonst so gute Resultate gebende Methode bald wieder aus den Laboratorien verschwinden.

Märcker¹⁾ hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass nicht jeder Asbest zur Filtration des ausgeschiedenen Cu_2O tauge. Er sagt, dass gewisser Asbest durch das Filtriren der alkalischen Fehling'schen Lösung und das Lösen des gesammelten Kupfers mittels Salpetersäure sehr stark an Gewicht

verliere, oft 10 mg und mehr. Ich halte es, da in diesem Augenblick die Frage aus dem vorhin genannten Grunde erhöhtes Interesse beansprucht, nicht für überflüssig, zu der Märcker'schen Beobachtung noch einige eigene Daten hinzuzufügen.

Ein schon sechsmal zur Zuckerbestimmung gebrauchtes, mit etwas Glaswolle und kurzfasrigem Asbest, der durch Glühen, Natron und Säure präparirt war, beschicktes Röhrchen wurde mit heisser Fehling'scher Lösung — nach Allihn bereitet — behandelt. 60 cc Lösung wurden mit 60 cc Wasser verdünnt, zum Sieden gebracht und durch das Asbeströhrchen gesogen. Es wurde dann nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen: das Röhrchen hatte dabei 5,3 mg verloren. Dann wurde es, wie beim Auflösen von Kupfer, mit conc. Salpetersäure begossen, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und dann mit Äther, schliesslich getrocknet und gewogen: es verlor wieder 3,2 mg. Beim weiteren Behandeln mit Fehling'scher Lösung, gerade wie vorher, verlor das Asbestrohr 2,9 mg, und als es dann wieder 2 mal mit je 2 cc Salpetersäure behandelt wurde, verlor es 7,6 mg an Gewicht.

Ein Röhrchen mit feinstem, besonders ausgesuchtem, geglühtem, langfaserigem Asbest, der sonst aber vorher nicht benutzt war, wurde mehrere Mal mit 20 proc. Natronlauge, mit Wasser, dann mit Salpetersäure behandelt, in der üblichen Weise mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, und verlor bei dieser Präparirung 8,6 mg an Gewicht. Es wurden darauf 60 cc Fehling'scher Lösung + 60 cc Wasser heiss filtrirt, wie wenn es sich um eine Cu_2O -Filtration handelte, mit Wasser u. s. w. gewaschen, getrocknet und gewogen, Verlust: 2,0 mg. Bei der folgenden Behandlung mit HNO_3 war der Verlust 3,2 mg, bei der darauf folgenden mit Fehling'scher Lösung 1,1 mg und der dann folgenden mit Salpetersäure war der Gewichtsverlust 3,4 mg. Eine zweite Sorte langfaserigen Asbests verlor in ähnlicher Weise fortwährend an Gewicht, ebenso verhielt sich eine zweite Sorte kurzfasriger, nur mit dem Unterschied, dass dieser trotz längerer Benutzung bedeutend mehr verlor.

Auch die Glaswolle, die in den Röhrchen dem Asbest als Unterlage dient, ist nicht unschuldig; 0,8 g Glaswolle wurden in ein Röhrchen gebracht, mit siedendem Wasser, mit Alkohol, dann mit Äther gereinigt und dann so behandelt, als ob es sich um eine Zuckerbestimmung handelte:

Der Verlust nach Filtr. d. Fehling'schen
Lösung war

4,5 mg

⁴⁾ Das Gasbaroskop wird durch die Firma Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller in Bonn hergestellt.

¹⁾ Hdbch. d. Spiritusfabr. 4. Aufl. S. 85.

dann nach Filtr. von etwa 2 cc Salpetersäure 0,3 mg
bei dem folg. Filtr. von Fehling'scher Lösung 6,2 -
und bei dem folg. Filtr. von Salpetersäure 0,0 -

Selbst der schönste langfaserige Asbest, wiewohl besser als der kurzfaserige, ist demnach kein ideales Material für analytische Zwecke; indess gibt es oder vielmehr gab es im Handel wohl Sorten, die nach der Präparierung und nach längerem Gebrauch doch nicht mehr soviel an Gewicht verloren, dass das Resultat dadurch unbrauchbar wurde. Man sieht ferner, dass bei beiden Sorten der Gewichtsverlust des Röhrchens durch die Behandlung mit Salpetersäure grösser ist, als nach dem Filtriren der Fehling'schen Lösung, während die Glaswolle nur von Fehling'scher Lösung, von Salpetersäure aber nicht angegriffen wird.

Aus alledem geht hervor, dass die Methode der Zuckerbestimmung nach Märcker-Allihn-Soxhlet noch brauchbare Resultate gibt, so lange man guten langfasrigen Asbest hat. Wenn es sich um die Zuckerbestimmung im fertigen Wein z. B. handelt, wo die procentale Zahl immer eine niedrige ist, so spielt die besprochene Fehlerquelle keine sehr grosse Rolle, anders aber bei der Untersuchung von Körpern mit hohem Zuckergehalt. Die Frage nach einer anderen scharfen Methode ist also in diesem Augenblick eine brennende.

Wenn man nach Scheibler (Z. Zucker. 9, 820) das Filter mit Kupferoxydul verascht und letzteres im offenen Tiegel durch Glühen in Kupferoxyd überführt, so kann man allerdings gute Resultate erhalten. Allein ohne Anwendung von Salpetersäure zur Oxydation dauert es sehr lange, bis man zur Gewichtsconstanz kommt, und bei Anwendung von Salpetersäure muss man sehr vorsichtig sein, um keinen Verlust zu erleiden, und erhält auch dann trotz grosser Vorsicht oft noch unbrauchbare Resultate. Dies Verfahren, das neuerdings durch Nihoul (Chemztg. 1893, 500; 1894, 881) wieder creditirt und dann von Grünhut (das. 1894, 447) wieder discreditirt wurde, leidet an einer gewissen Unsicherheit.

Das Wägen des Cu_2O auf gewogenem Filter ist immer lästig und auch darum nicht genau, weil vom Filter nicht Cu O , sondern ein Kupfersalz mit grösserem Gewicht festgehalten und eine scharfe Correction durch 2 Paare von Filtern nicht wohl möglich ist. Sonst eignet sich das Cu_2O als solches sehr wohl für die Methode, da es beim Trocknen sich nicht verändert. Nihoul's Beobachtungen in dieser Beziehung kann ich voll

bestätigen, ich fand selbst nach 2stündigem Trocknen bei 120° keine Gewichtsveränderung.

Ich kann also weder Grünhut's Urtheil, „dass einzig und allein die Filtration über Asbeströhren mit nachfolgender Reduction im Wasserstoffstrome die Gewähr für richtige Resultate bietet und zugleich die bequemste und am schnellsten ausführbare Methode ist“, unterschreiben, noch scheinen mir Nihoul's Vorschläge acceptabel. Allein ich glaube in der folgenden Arbeitsweise ein Verfahren zu haben, das scharfe Resultate gibt und leicht zu handhaben ist.

Man drückt das mit Cu_2O beladene, bei 100° getrocknete Filter soviel als möglich aus und bringt das Cu_2O in einen gewogenen Tiegel, lässt im Exsiccator erkalten, wägt ohne Weiteres und berechnet aus dem Gewicht durch Anwendung des Factors 0,888 das Cu . Während das Cu_2O im Exsiccator erkaltet, verascht man das von Cu_2O soviel als möglich befreite Filter in einer offenen Schale; ich benutze dazu flache Porzellanschalen, die ich von Ströhlein & Co., Düsseldorf, beziehe und die das nachfolgende Glühen selbst über dem Gebläse sehr gut vertragen. Das von Cu_2O -Klumpchen befreite Filter verascht sehr leicht und das daran hängende fein vertheilte Cu_2O geht schnell in Cu O über; schon nach 3 bis 4 Minuten Glühzeit, besonders wenn man noch einen Augenblick das Gebläse benutzt, hat man Gewichtsconstanz. Es sind eben die Cu_2O -Klumpchen, die sich bei der Scheibler'schen Arbeitsweise trotz Nachhelfen mit Platinspaten so schwer in Cu O verwandeln. Von dem Gewicht des Cu O hat man selbstverständlich Filterasche vom Filter + zurückgehaltenes Cu O abzuziehen. Diesen Subtrahend habe ich für meine (schwedischen) Filter von 4 cm Radius ein für alle Mal bestimmt, indem ich 60 cc Fehling'scher Lösung + 60 cc Wasser + 25 cc einer 1 proc. Dextroselösung in der bekannten Weise über der offenen Flamme 2 Minuten kochte, abfiltrirte und das heisse Filtrat durch ein 4 cm-Filter schickte. Ich erhielt an Asche + Cu O 1 mg, 0,8—0,9—0,9 mg, im Durchschnitt von 4 Bestimmungen demnach 0,9 mg. Das nach Abzug von Asche und zurückgehaltenem Cu O restirende Cu O wird durch Multiplication mit dem bekannten Factor 0,7986 oder — wobei man keinen in Betracht kommenden Fehler macht — 0,8 in Cu umgerechnet. Für die Summe der beiden Cu -Zahlen aus Cu_2O und Cu O sieht man dann in der Allihn'schen Tabelle die betreffende Dextrosezahl nach.

Was die organische Substanz betrifft, die vom Cu_2O zurückgehalten wird, so berück-

sichtige ich dieselbe weiter nicht, da die Menge zu gering ist: 0,4641 g Cu₂O sollten liefern 0,4120 g Cu und lieferten bei der Reduction durch Wasserstoff im Rose'schen Tiegel nach vorhergehendem Glühen 0,4117.

Zum Schluss gebe ich noch einen Vergleich der Zahlen, wie sie aus je 25 cc einer etwa 1 proc. Dextroselösung erhalten wurden — ceteris paribus — bei Anwendung von Filtrirröhrchen mit kurzfasrigem Asbest, mit langfasrigem und bei meiner Arbeitsweise. Ich bemerke dabei, dass die Röhrchen, besonders das mit kurzfasrigem Asbest beschickte, öfters gebraucht waren.

Rohr m. kurzfasrigem Asb. ergab 0,4542 g Cu, Rohr vor der Filtr. gewogen

Rohr m. kurzfasrigem Asb. ergab 0,4591 g Cu, Rohr nach Behandl. mit Salpeters. gew.

Rohr m. langfasrigem Asb. ergab 0,4548 g Cu, Rohr vor der Filtr. gew.

Rohr m. langfasrigem Asb. ergab 0,4588 g Cu, Rohr nach Behandl. mit Salpeters. gew.

Bei meiner Arbeitsweise erhielt ich aus derselben Lösung

0,4568 g Cu

0,4558 - -

0,4572 - -

im Mittel von 3 Analysen also 0,4566 Cu.

Wird demnach das für das Rohr abziehende Gewicht vor der Filtration bestimmt, so erhält man zu wenig Cu, und zu viel, wenn man das Gewicht des Rohres nach dem Auflösen des Cu in HNO₃ bestimmt. Der Fehler, der bei langfasrigen Asbest kleiner ist als bei kurzfasrigen, lässt sich nicht corrigiren, da er, wie aus obigen Untersuchungen ersichtlich, sehr ungleich ist.

Die neue Arbeitsweise lässt an Genauigkeit und Leichtigkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig und wird noch besonders denen willkommen sein, die für einen fortwährend bereit zu haltenden Wasserstoffapparat keinen Raum haben oder denselben aus irgend einem Grunde nicht mögen.

Düsseldorf, Chem.-techn. Labor., 28. Juni 1894.

Zur Beurtheilung der Medicinalsüssweine.

Von

Dr. J. Pinette.

Die Beurtheilung der Medicinalsüssweine ist noch ein Gebiet der analytischen Chemie, das noch auf recht schwachen Stützen ruht. Hauptsächlich liegt das daran, dass die Erfahrung auf diesem Gebiete noch eine geringe ist, und dieses wiederum rührt daher, dass

eigentlich noch bis vor Kurzem ein Bedürfniss nach Untersuchung und Beurtheilung von Medicinalsüssweinen nicht vorlag. Der Tokayer allein kam als Wein für die Kranken in Betracht und liess sich dieses Privileg dementsprechend theuer bezahlen. Die Krankenpflege fing allmählich an, auch für die minder begüterten Kreise nach solchen Weinen zu fahnden, die, ähnlich den Ungarweinen zusammengesetzt, ähnliche Wirkungen auf den Organismus ausüben, so die spanischen Weine, die griechischen Süssweine und neuerdings die californischen Portweine. Dieser unerwarteten Concurrenz gegenüber wiederum mussten die ungarischen Winzer auf Vermehrung und Verbilligung ihres Traubensaftes sinnen. So wurde allmählich eine unlautere künstliche Fabrikation von Süsswein grossgezogen, die nun nicht mehr so leicht aus der Welt zu schaffen war, der aber auch die Chemiker nicht ruhig zusehen konnten. Die Analysen von Süssweinen schossen wie Pilze empor, und bald begann man auf Grund der gesammelten Erfahrungen Normen zur Beurtheilung der Süssweine aufzustellen. Rührig war in dieser Beziehung besonders der Verein schweizer. analyt. Chemiker, der im vorigen Jahre Grenzzahlen für den Gehalt an einzelnen Bestandtheilen in Medicinalsüssweinen feststellte. Von wesentlicher Bedeutung sind:

1. Der Alkoholgehalt soll nicht unter 13 und nicht über 20 Vol.-Proc. betragen.

2. Der zuckerfreie Extract soll bei Tokayer und anderen sogenannten Ausbruchweinen nicht unter 4 g, bei braunem Malaga nicht unter 3 g, bei gelbem Malaga, Marsala und allen anderen Medicinalsüssweinen nicht unter 2 g pro 100 cc Wein betragen.

3. Die Menge der Mineralstoffe soll sich wenigstens auf 0,2 g in 100 cc Wein belaufen.

4. Medicinalsüssweine dürfen nicht mehr Sulfat enthalten, als 0,2 g Kaliumsulfat pro 100 cc Wein entsprechen.

5. Der Phosphorsäuregehalt der Medicinalsüssweine im Allgemeinen soll nicht weniger als 0,02 g in 100 cc Wein, bei solchen von österreichisch-ungarischer Herkunft (Tokayer u. dgl.) nicht weniger als 0,04 g in 100 cc betragen.

Ich habe im Laufe der Jahre Gelegenheit gehabt, eine grosse Anzahl von Analysen von Süssweinen der verschiedensten Herkunft auszuführen. Ich stelle sie in Folgendem zusammen und zwar nur in Bezug auf die oben genannten Bestandtheile. In den Schlussfolgerungen, die ich daraus ziehen werde, wird man die Abweichungen von den Vereinbarungen der schweizer. analyt. Chemiker erkennen. Für den Alkoholgehalt hielt ich es nicht für richtig, eine obere Grenzzahl festzusetzen. Die Pro-