

Die Paratoluolmonosulfonsäure giebt nur eine Disulfosäure und zwar die α -Säure, gleichgültig, ob sie als Säure, Salz oder Chlorid mit stark rauchender Schwefelsäure bei etwa 160° erhitzt wird oder wenn man sie mit Chlorsulfonsäure behandelt. Die Angabe Fahlberg's können wir somit bestätigen.

Die Toluolorthosulfonsäure wurde als wasserfreies Barytsalz mit rauchender Schwefelsäure bei 160° — 170° 3—4 Stunden behandelt. Das dickflüssige, schwarzbraune Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen. Hieraus wurde zuerst das Calciumsalz und nachher das Kalisalz dargestellt. Die concentrirte, heisse Lösung hiervon wurde mit Spirit versetzt, wodurch das Kalisalz der gebildeten Disulfosäure vollständig gefällt wurde. Nachdem es umkrystallisirt war, wurde es fraktionirt, in das Chlorid und dann in das Amid verwandelt. Die Chloride sämmtlicher Fraktionen schmolzen bei 53° und die Amide bei 185° . Es hatte sich somit nur die α -Toluoldisulfosäure gebildet. Da somit sowohl aus den Para- wie den Orthotoluolmonosulfosäuren ein und dieselbe Disulfosäure gebildet wird, so ist die Constitution dieser mit völliger Sicherheit festgestellt. Die α -Toluoldisulfosäure ist also ein Orthoparaderivat des Toluols.

293. E. A. Grete: Ueber Extraktbestimmung im Wein.

(Eingegangen am 14. Juni; vorgelesen in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Die Mängel der jetzt gebräuchlichen Verfahren zur Weinextraktbestimmung sind so fühlbare, dass sich schon seit lange der Wunsch nach einer exakten Methode zur Bestimmung dieses wichtigen Faktors für die Beurtheilung eines Weines geltend gemacht hat. Der Grund für die abweichenden Resultate bei der Extraktbestimmung liegt hauptsächlich in der Flüchtigkeit des Glycerins bei 100° , die, zwar schon seit lange bekannt, aber von den verschiedenen Methoden mehr oder weniger vernachlässigt wird.

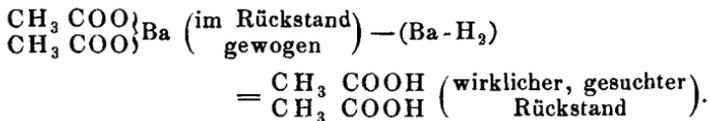
Eine einwurfsfreie Methode wird darauf gerichtet sein müssen, die flüchtigen Bestandtheile des Extractes möglichst zu fesseln. Dieser Forderung hat der Verfasser durch einen entsprechenden Zusatz zu dem zu bestimmenden Wein zu genügen versucht und glaubt in Folgendem kurz die Resultate seiner bisherigen Versuche anführen zu sollen.

Zu 10 ccm Wein werden in einer kleinen Platinschale nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade, um etwa vorhandene Kohlensäure zu verjagen und in der Schale etwas Platz zu gewinnen, 10 ccm—20 ccm

genau titrirten Barytwassers gesetzt, um die Säuren, auch Essigsäure, zu neutralisiren und die flüchtigen Substanzen möglichst zu binden. Das Ganze wird auf dem Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand bildet eine durch Sprünge vielfach getheilte Masse, die dann im Trockenschrank ohne Gefahr bei 110° bis zum constanten Gewicht erhitzt wird. Es ist bemerkenswerth, dass diese Constanz des Gewichts sehr rasch erreicht wird, wobei die Differenz der 3 letzten (2., 3. und 4.) Wägungen mit je ca. zweistündigen Zeitinterwallen selten mehr als 2—3mg beträgt.

Für die Berechnung des Extraktgehaltes aus dem gefundenen Gewicht des Schaleninhaltes ist jedoch dreierlei zu beachten:

1) Ein Theil der zugesetzten Kubikcentimeter Barytlösung wurde durch die im Weine vorhandenen Säuren gebunden. Die Anzahl der hierzu erforderlichen Kubikcentimeter erfährt man durch direkte Titrirung des Weines. Man wird daher ad 1 von dem Gesamtgewicht des Rückstandes für jedes verbrauchte Molekül $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Ba-H_2 abzurechnen haben. Z. B.



2) Ein anderer Theil der zugesetzten Kubikcentimeter Barytlösung ist während des Eindampfens an der Luft in Bariumcarbonat übergegangen und muss als solches ad 2 in Abzug gebracht werden. Dessen Menge findet man durch Subtraction der unter No. 1 und No. 3 gefundenen Kubikcentimeter Barytlösung von dem Gesamtzusatz.

3) Der dritte Theil der zugesetzten Kubikcentimeter Barytlösung ist in dem gewogenen Rückstand in Form von BaO mit einigen Extraktbestandtheilen zu einer Molekularverbindung vereinigt, die mit Wasser angerührt wieder in ihre Componenten zerfällt. Man ermittelt daher nach Auflöfung des Gesamtextractes in Wasser durch vorsichtige aber vollständige Titration die Menge des vorhandenen kaustischen Baryts und bringt diesen ad 3 als BaO in Abrechnung.

Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

I. 10 ccm Wein werden mit 10 ccm einer titrirten Barytlösung versetzt.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm Barytlösung entspricht} &= 0.022285 \text{ g Ba CO}_3 \\ &= 0.01730 \text{ - Ba O} \\ &= 0.01527 \text{ - Ba-H}_2. \end{aligned}$$

Gefundener Abdampfrückstand = 0.412 -.

1) Durch Säuren in 10 ccm Wein wurden neutralisirt
 $4.2 \text{ ccm Barytlösg.} \times 0.01527 \text{ g (Ba-H}_2) = 0.064134 \text{ g.}$

3) Nach dem Auflösen des Rückstandes in Wasser zurücktitrirt, entsprechend . $4.2 \text{ ccm Barytlösg.} \times 0.01730 \text{ g (Ba O)} = 0.072660 \text{ g.}$

Summe = 8.4 ccm.

Gesamtt-zusatz = 10.0 ccm.

2) In Bariumcarbonat verwandelt $1.6 \text{ ccm Barytlösg.} \times 0.022285 \text{ g (Ba CO}_3) = 0.035656 \text{ g.}$
 Gesamtabzug = 0.172450 g.

Gefunden = 0.412

Abzug = 0.17245

Extrakt für 10 ccm Wein = $0.23955 = 2.39 \text{ pCt.}$

II. In ähnlicher Weise wurden 10 ccm Wein mit 15 ccm derselben Barytlösung behandelt:

Gefundener Rückstand = 0.501 g.

Abzug: 1) für die Säuren wie früher: $4.2 \text{ ccm Barytlösung} = 0.064134 \text{ g}$

3) zurücktitrirt Menge, entsprechend: $8.6 \text{ ccm} = 0.148780 \text{ g}$

2) Rest für Bariumcarbonat: $2.2 \text{ ccm} = 0.049020 \text{ g}$

Gesamttzusatz 15.0 ccm nach Abzug von = 0.261934 g.

Gefunden = 0.5010

Abzug = 0.2619

$0.2391 = 2.39 \text{ pCt.}$

III. Ebenso 10 ccm Wein mit 20 ccm derselben Barytlösung eingedampft:

Gefundener Rückstand = 0.589 g.

Abzug: 1) für die Säuren wie früher: $4.2 \text{ ccm Barytlösung} = 0.064134 \text{ g}$

3) zurücktitrirt Menge, entsprechend: $13.9 \text{ ccm} = 0.240470 \text{ g}$

2) Rest für Bariumcarbonat: $1.9 \text{ ccm} = 0.042340 \text{ g}$

Gesamttzusatz 20.0 ccm nach Abzug von = 0.346944 g.

Gefunden = 0.5890

Abzug = 0.3469

Extrakt für 10 ccm Wein = $0.2421 = 2.42 \text{ pCt.}$

Ohne an dieser Stelle auf eine ausführliche Beweisführung für die Richtigkeit des in obigen Analysen gemachten Abzuges eingehen

zu können, möge an die vorstehend mitgetheilten Zahlen folgende kurze Begründung angereicht werden:

a) Die unter No. 1 und 2 gemachten Abzüge von dem direkten Wägungsergebnisse bedürfen keiner weitem Erläuterung, da die entstehenden Barytsalze wasserfrei sind. Der Abzug des Baryts in den betreffenden gefundenen Kubikcentimetern in der Form von $(\text{Ba}-\text{H}_2)$ und BaCO_3 ist demnach richtig.

b) Der Gesamtabzug von jedem der 3 erhaltenen Wägungsergebnisse hinterliess eine fast genau übereinstimmende Extraktmenge (I 2.59; II 2.39; III 2.42). Es waren aber zu derselben Menge Wein (10ccm) verschiedene Mengen Barytlösung (10ccm, 15ccm, 20ccm) gesetzt worden. Demnach konnte in den 3 Versuchen die in 10ccm Wein enthaltene gleiche Extraktmenge nur dann richtig gefunden werden, wenn die Form, als welche der verschiedenen hohe Zusatz in Abrechnung gestellt wurde, genau derjenigen Form entsprach, als welche er in den Verdampfungsrückständen gewogen wurde. Die durch Zurücktitriren mit Schwefelsäure in jedem Beispiel experimentell gefundene Anzahl von Kubikcentimeter Barytlösung wurde aber in der Form von BaO in Abzug gebracht (No. 3), folglich war mit Hinzuziehung des unter a) gesagten der unter 3 erwähnte Abzug als BaO der richtige.

Würde man in vorstehenden 3 Beispielen die auf No. 3 entfallenden Kubikcentimeter Barytlösung nicht als BaO abziehen, sondern z. B. als $\text{Ba}-\text{H}_2$, so erhielte man für I. 2.48 pCt., II. 2.56 pCt., III. 2.70 pCt. Extrakt; bei einem Abzuge als $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aber für I. 2.31 pCt., II. 2.216 pC., III. 2.139 pCt., also ganz verschiedene Zahlen für dieselben 10ccm Wein, was unstatthaft ist.

Die Richtigkeit vorstehender Auseinandersetzung soll noch für alle Bestandtheile des Weinextraktes einzeln experimentell bestätigt werden, wie es schon für die hauptsächlichsten geschehen ist.

Der Verfasser ist sich der mannigfachen Einwände gegen seine Methode wohl bewusst, die die Bestimmung des so complicirt zusammengesetzten Weinextraktes bezweckt. Die unbestritten theoretisch berechtigten Einwände haben jedoch bei normalen Weinen keine praktische Folgen, da z. B. durch die Einwirkung des Baryts auf vorhandene stickstoffhaltige Stoffe etc. das Endresultat nur um Hundertstel von Procenten verändert wird. Nur bei Anwesenheit von grösseren Mengen Traubenzucker und ähnlichen Körpern muss dieser bestimmt werden und eine Correktion eintreten.

So viel steht indessen fest, dass bei den Hunderten von Controlbestimmungen immer constante Zahlen erhalten wurden.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass zur Erreichung desselben Zweckes noch andere chemisch ähnliche Zusätze (MgO , PbO etc.)

geeignet erscheinen; titrirtes Barytwasser wurde der bequemen Handhabung wegen gewählt.

Die Einzelheiten der Methode sollen andern Orts (Journal für Landwirthschaft von Henneberg) ausführlich veröffentlicht werden.

Zürich, Juni 1880.

294. R. Anschütz und Amé Pictet: Verfahren zur Herstellung der Weinsäure- und der Traubensäureäther.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der eine von uns hatte früher ¹⁾ die Absicht ausgesprochen, die Aether der beiden isomeren Dibrombernsteinsäuren in die entsprechenden Aether der Dioxybernsteinsäuren überzuführen, um die zu erhaltenden Körper mit den Aethern der verschiedenen Weinsäuren zu vergleichen. Unsere Versuche aus dem Diäthyläther der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure den Aethyläther einer Dioxybernsteinsäure zu gewinnen, waren vorläufig trotz mannigfacher Anläufe nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, meist wurde vorzugsweise Bromwasserstoffabspaltung statt Bromersatz beobachtet. Vor Allem schien es daher nöthig, die wenig bekannten Aether der Weinsäure und Traubensäure darzustellen, da man mit der genauen Kenntniss der Eigenschaften jener Körper vertraut, eher hoffen durfte, auch kleine, etwa entstehende Mengen derselben bei den Umsetzungen der Dibrombernsteinsäureäther aufzufinden.

Von dem Aethyläther der gewöhnlichen Weinsäure, dem einzigen, einigermaassen bekannten, hierher gehörigen Körper wird angegeben, dass er sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt, während sich nach Landolt ²⁾ die Reinigung durch Destillation im luftverdünnten Raum starken Stossens halber verbietet. Nach unseren Erfahrungen vertragen die reinen Aether die Destillation bei gewöhnlichem Druck unter nur geringfügiger Zersetzung ganz gut, unter vermindertem Druck dagegen lassen sie sich vollkommen unzersetzt verflüchtigen. Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung der Wein- und Traubensäureäther beruht in der Eigenschaft dieser Körper, in Berührung mit Wasser partiell verseift zu werden, was es uns unmöglich machte, nach einer der empfohlenen Methoden säurefreie, neutrale Weinsäureäther zu gewinnen. Nun kann man allerdings mit Hülfe der Silbersalze diese Schwierigkeit umgehen und wir erhielten aus dem Silbersalz der gewöhnlichen Weinsäure mit Jodäthyl den

¹⁾ Diese Berichte XI, 1645.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 324.