wird durch das sich bildende Zinkhydrocarbonat milchig werden. Nachher bildet sich allmählich im Innern eine Schicht derselben Verbindung, die an dem Metall festhaftet und es vor der weiteren Berührung mit dem Wasser schützt. Ebenso verhält es sich mit Bleiröhren, die mit Wasser Bleihydrocarbonat bilden.

Arsen: Sanitäre Bestimmungen haben arsenhaltige Farben für Tapeten und Gegenstände häuslichen Gebrauchs verboten. Arsen findet sich aber in Nahrungs- und Genußmitteln, im Wein, Bier, in der Weinsäure, in komprimierter Kohlensäure, im Glycerin, in der Schwefelsäure, in gewissen Entfärbungskohlen, in Citronensäure u. s. w. So fand ich ¹⁾ in einem Wein einmal 0,135 g Arsenigsäureanhydrid im Liter, zum Glücke konnte dieser Wein sogleich mit Beschlag belegt werden, bevor er noch tödliche Vergiftungen bewirkt haben konnte.

Man trifft heute Wein an, der aus einem anderen Grunde Arsen enthalten kann, wenn nämlich arsenhaltige Mittel zur Bekämpfung schädlicher Insekten beim Weinstock verwendet worden sind. So benutzt man für diesen Zweck bekanntlich Bleiarsenate, Alkaliarsenite und -arsenate, Kupferarseniat u. s. w. Nach Erfahrungen in Frankreich kann ein Wein von derartig behandelten Weinstöcken Arsen enthalten. Die französische Regierung hat auf Grund zahlreicher Analysen und Gutachten verschiedener Forscher am 23. Oktober 1908 die Anwendung derartiger Arseniate zur Bekämpfung von Insekten bei Weinstöcken verboten, auch im Hinblick auf Vergiftungen, die beim Gebrauch der Arseniate bei den sie verwendenden Landleuten eintreten können.

¹⁾ Rev. intern. des falsifications 1906, 19, 84—86.

(Aus dem Italienischen übersetzt von W. Roth.)

Die Bestimmung des Stärkesirups in Pflaumenmarmeladen.

Von

A. Beythien.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

[Eingegangen am 18. Dezember 1910]

Mehrere von Fachgenossen und Fabrikanten an mich gerichtete Anfragen deuten darauf hin, daß bezüglich der Beurteilung von Zwetschen- und Pflaumenmarmeladen die Ansicht herrscht, man müsse vor der Berechnung des Stärkesirupgehaltes von der ermittelten spezifischen Drehung der invertierten Trockensubstanz den Wert 21,5 subtrahieren und erst die der Differenz entsprechende Zahl aus der Juckenack'schen Tabelle entnehmen. Offenbar ist diese Ansicht durch die Tatsache hervorgerufen, daß Juckenack ¹⁾ bei mehreren Proben Pflaumenmus die spezifische Drehung der invertierten Trockensubstanz zu ungefähr 0 fand und selbst in ähnlicher Weise den Stärkesirupgehalt mehrerer verfälschter Pflaumenmuse berechnete ²⁾. Eine einfache Überlegung lehrt aber, daß diese Art der Berechnung zu unrichtigen Werten führen muß.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 32.

²⁾ Daselbst S. 33, Fußnote.

Die spezifische Drehung eines Gemisches aus 2 Stoffen von verschiedenem Drehungsvermögen ist eine Funktion der spezifischen Drehung ihrer Einzelbestandteile, und man kann daher sowohl aus dem Prozentgehalte der Komponenten die spezifische Drehung der Mischung, als auch umgekehrt aus der spezifischen Drehung den Gehalt an den Bestandteilen ableiten.

Die einfachste geometrische Darstellung dieser Gesetzmäßigkeit stellt, wie ich in meiner Abhandlung „Beiträge zur quantitativen Analyse organischer Gemische mit Hilfe des Refraktometers“¹⁾ ausgeführt habe, die gerade Linie dar, deren Endpunkte man erhält, wenn man die spezifische Drehung der Einzelbestandteile als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einzeichnet und als zugehörige Abszisse für den schwächer drehenden Anteil den Nullpunkt des Systems, für den stärker drehenden hingegen den Punkt 100 wählt.

In der Gleichung der geraden Linie:

$$y = ax + b;$$

$$x = \frac{y - b}{a}$$

bedeutet hier die Ordinate y die spezifische Drehung und die Abszisse x den Prozentgehalt der Mischung an dem stärker drehenden Anteil. a ist die Tangente des Winkels (α) zwischen der Geraden und der Abszissen-Achse, b der Abstand zwischen dem Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinaten-Achse und dem Nullpunkte des Systems. Bezeichnet man die spezifische Drehung des schwächer drehenden Bestandteils mit d_2 und diejenige des stärker drehenden mit d_1 , so nehmen die Gleichungen nach der früher gegebenen Ableitung folgende Form an:

$$y = \frac{d_1 - d_2}{100} \cdot x + d_2$$

$$x = \frac{100}{d_1 - d_2} (y - d_2).$$

Habe ich also die spezifische Drehung einer Mischung (D) bestimmt, so brauche ich den Wert D nur für y einzusetzen und erhalte den Prozentgehalt des stärker drehenden Bestandteils zu:

$$x = \frac{100}{d_1 - d_2} (D - d_2)$$

Bei der Ableitung seiner Tabelle ging nun Juckenack von der Annahme aus, daß die invertierte Trockensubstanz der meisten Früchte die gleiche spezifische Drehung wie der Invertzucker, nämlich $-21,5$, besitzt, während er für den Stärkesirup eine spezifische Drehung von $+134,1$ zugrunde legt. Unter dieser Voraussetzung ist also für d der Wert $+134,1$ und für d_2 der Wert $-21,5$ einzusetzen, und die Gleichung für x nimmt folgende Form an:

$$x = \frac{100}{134,1 + 21,5} (D + 21,5) = \frac{100}{155,6} (D + 21,5).$$

Für reinen Stärkesirup wird $D = +134,1$ und $x = 100$; für reinen Invertzucker wird $D = -21,5$ und $x = 0$.

Die Gerade zeigt dann folgenden Verlauf (Linie I):

¹⁾ A. Beythien und R. Hennicke, Pharm. Zentralhalle 1907, 48, 1005.

Aus D berechnet man nach den vorstehend besprochenen Methoden den Gehalt an Stärkesirup:

a) Nach der Juckenack'schen oder nach der von mir und Simmich mitgeteilten Tabelle entspricht der spezifischen Drehung $D = +73,85$ ein Gehalt des invertierten Extraktes an wasserhaltigem Stärkesirup von 74,85 %

$$\begin{aligned} 100 \text{ g Extrakt enthalten} & \dots\dots\dots 74,85 \text{ g} \\ 74,45 \text{ g „ oder 100 g der Mischung enthalten} & 74,85 \times 0,7445 \text{ g} \\ & = 55,73 \% \text{ Stärkesirup.} \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist um 5,73 % zu hoch!

b) Subtrahiert man von der spezifischen Drehung den Wert 21,5, so entspricht der Differenz $73,85 - 21,50 = 52,35$ nach der Juckenack'schen Tabelle ein Stärkesirupgehalt (wasserhaltig) von 57,88 %.

$$\begin{aligned} 100 \text{ g Extrakt enthalten} & \dots\dots\dots 57,88 \text{ g} \\ 74,45 \text{ g „ oder 100 g der Mischung enthalten} & 57,88 \times 0,7445 \text{ g} \\ & = 43,09 \% \text{ Stärkesirup.} \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist um 6,91 % zu niedrig!

c) Nach der Gleichung $x = \frac{100}{134,1} \times D$ ergibt sich der Gehalt des Extraktes an wasserfreiem Stärkesirup zu $\frac{100}{134,1} \times 73,85 = 55,07 \%$

$$\begin{aligned} 100 \text{ g Extrakt enthalten} & \dots\dots\dots 55,07 \text{ g} \\ 74,45 \text{ g „ oder 100 g der Mischung enthalten} & 55,07 \times 0,7445 \\ & = 41 \% \text{ wasserfreien oder } 50 \% \text{ wasserhaltigen Stärkesirup.} \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist richtig!

Bei der Beurteilung von Pflaumen-Marmeladen ist nun zu berücksichtigen, daß diese weit weniger Obstbestandteile enthalten als das eben besprochene Gemisch von Pflaumenmus und Stärkesirup. Bei diesen tritt also die spezifische Drehung des Pflaumenextraktes hinter derjenigen des Stärkesirups zurück, und das Juckenack'sche Verfahren wird daher der Wahrheit näher kommende, das unter b) angeführte aber noch stärker abweichende Werte ergeben.

Auch diese Tatsache möge durch ein praktisches Beispiel näher illustriert werden.

Angenommen, ich verkoche 100 Teile frische Pflaumen (Zwetschen) und 100 Teile Stärkesirup zu Marmelade, deren Wassergehalt 25 % beträgt.

Die Pflaumen mögen nach der Analyse 4 von E. Hotter¹⁾ 83,17 % Wasser, 16,83 % Trockensubstanz und 16,22 % löslichen Extrakt enthalten. Die spezifische Drehung des invertierten Pflaumenextraktes sei ± 0 .

Die Zusammensetzung der fertigen Marmelade ergibt sich aus folgendem Ansatz:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ Teile Pflaumen mit } 16,83 \text{ g Trockensubstanz und} \\ 100 \text{ Teile Stärkesirup mit } 82,00 \text{ g „} \end{array}$$

im ganzen 200 Teile Mischung mit 98,83 g Trockensubstanz ergeben x Teile Marmelade mit 75 % oder mit $\frac{75 \times x}{100}$ g Trockensubstanz

$$\begin{aligned} \frac{75x}{100} &= 98,83 \\ x &= 131,8 \text{ g.} \end{aligned}$$

¹⁾ Mitteilung der Landw.-chem. Versuchsstation Graz 1906, 38.

Um eine Marmelade von 25 % Wassergehalt zu erzielen, muß man also die 200 g Gemisch bis auf 131,8 g einkochen.

131,8 g Marmelade enthalten dann 100 g wasserhaltigen Stärkesirup mit 82 g Extrakt und 16,22 g Extrakt aus Pflaumen;

100 g Marmelade enthalten also 75,87 g wasserhaltigen Stärkesirup mit 62,21 g Extrakt und 12,31 g Extrakt aus Pflaumen, im Ganzen also 74,52 g Extrakt.

Die spezifische Drehung des Marmeladenextraktes D berechne ich wie bei dem vorigen Beispiel:

100 Teile	Extrakt aus Stärkesirup,	zu 100 ccm gelöst, drehen	+ 134,1°
62,21 "	" " " "	" 100 " " "	+ 83,42°
12,31 "	" " " Pflaumen	" 100 " " "	± 0
<hr/>			
74,52 Teile	Extrakt der Marmelade	zu 100 ccm gelöst, drehen	+ 83,42°
100 "	" " " "	" 100 " " "	+ $\frac{83,42 \times 100}{74,52}$

$$D = 111,94^\circ.$$

Berechnet man aus D wieder nach den drei angeführten Methoden den Gehalt an Stärkesirup, so ergibt sich folgendes Bild:

a) Nach der Tabelle von Juckenack entspricht der spezifischen Drehung +111,94° ein Gehalt des invertierten Extraktes von 104,55 % wasserhaltigem Stärkesirup.

100 g Extrakt enthalten 104,55 g
74,52 g „ oder 100 g Marmelade enthalten $104,55 \times 0,7452$ g
= 77,91 % Stärkesirup.

Der tatsächliche Gehalt ist 75,87 % und das Resultat ist sonach um 2,04 % zu hoch!

b) Subtrahiert man von der spezifischen Drehung den Wert 21,5, so entspricht der Differenz 111,94—21,5 = 90,44 nach der Juckenack'schen Tabelle ein Gehalt von 87,75 % wasserhaltigem Stärkesirup, d. h.

100 g Extrakt enthalten 87,75 g
74,52 g „ oder 100 g Marmelade enthalten $87,75 \times 0,7452$ g
= 65,39 % Stärkesirup.

Das Ergebnis ist um 10,52 % zu niedrig!

c) Nach der Gleichung $x = \frac{100}{134,1} \times D$ ergibt sich der Gehalt des Extraktes an wasserfreiem Stärkesirup zu $\frac{100}{134,1} \times 111,94 = 83,48$ %.

100 g Extrakt enthalten 83,48 g
74,52 g „ oder 100 g Marmelade enthalten $83,48 \times 0,7452$ g
= 62,21 % wasserfreien oder 75,87 % wasserhaltigen Stärkesirup.

Das Ergebnis ist richtig!

Für Marmeladen aus Frucht, Zucker und Stärkesirup läßt sich nur dann eine exakte Gleichung aufstellen, wenn die spezifische Drehung des invertierten Obstextraktes gleich derjenigen des Invertzuckers, nämlich gleich — 21,5° ist. Sobald aber die spezifische Drehung des Obstextraktes einen anderen Wert annimmt, entfällt diese Möglichkeit, weil zurzeit kein Mittel besteht, den Obstgehalt zu bestimmen, und man muß sich daher in solchen Fällen mit einer annähernden Bestimmung begnügen.

Daß hierzu, auch für Pflaumenmarmelade, die vereinbarte Methode nach Juckenack völlig ausreicht, steht schon auf Grund des vorigen Beispiels zweifellos fest. Durch eine nochmalige Rechnung möge aber veranschaulicht werden, daß bei Gegenwart von Invertzucker auch nach der vereinbarten Methode fast absolut richtige Werte erhalten werden.

Angenommen ich verkoche 100 Teile frische Zwetschen mit 16,83 % Trockensubstanz und 16,22 % löslichem Extrakt, ferner 50 Teile Invertzucker und 50 Teile Stärkesirup zu einer Marmelade, deren Wassergehalt 25 % beträgt, so ergibt sich der Grad der Einkochung und die Zusammensetzung der fertigen Marmelade nach folgendem Ansatz:

100 Teile Zwetschen	mit 16,83 g Trockensubstanz
+ 50 „ Invertzucker	„ 50,00 g „
+ 50 „ Stärkesirup	„ 41,00 g „

im ganzen 200 Teile Mischung mit 107,83 g Trockensubstanz

ergeben x Teile Marmelade mit 75 % oder $\frac{75x}{100}$ g Trockensubstanz.

$$\frac{75x}{100} = 107,83$$

$$x = 143,77 \text{ g.}$$

Um eine Marmelade von 25 % Wassergehalt zu erzielen, muß man also die 200 g Mischung bis auf 143,77 g einkochen.

143,77 g Marmelade enthalten dann 50 g Invertzucker, 50 g wasserhaltigen Stärkesirup mit 41 g Extrakt und 16,22 g Extrakt aus Pflaumen.

100 g Marmelade enthalten also 34,77 g Invertzucker, 34,77 g wasserhaltigen Stärkesirup mit 28,53 g Extrakt und 11,28 g Extrakt aus Pflaumen, in Summa 74,58 g Extrakt.

Die spezifische Drehung des invertierten Marmeladenextraktes D berechnet sich unter der Annahme, daß die spezifische Drehung des Pflaumenextraktes ± 0 sei, in folgender Weise:

Zu 100 cem gelöst, drehen:

100 Teile Invertzucker		— 21,5°
34,77 „ „		— 21,5 × 0,3477 = — 7,48°
100 „ Extrakt aus Stärkesirup		+ 134,1°
28,53 „ „ „		+ 134,1 × 0,2853 = + 38,26°
11,28 „ Extrakt aus Pflaumen		± 0.
74,58 Teile Extrakt aus Marmelade		+ 30,78°
100 „ „ „		+ 30,78 × 100
		74,58

$$D = + 41,27^\circ.$$

Dieser spezifischen Drehung entspricht in der Tabelle von Juckenack ein Gehalt des invertierten Extraktes an wasserhaltigem Stärkesirup von 49,22 %.

100 g Extrakt enthalten 49,22 g

74,58 „ „ oder 100 g Marmelade enthalten $49,22 \times 0,7458$
= 36,70 % Stärkesirup.

Dieser Wert weicht von den tatsächlich vorhandenen 34,77 % nur um 1,93 % ab. Subtrahiert man hingegen von der spezifischen Drehung der Marmelade den

Wert 21,5, so entspricht der Differenz $41,27 - 21,5 = 19,77^0$ nach der Juckenack'schen Tabelle ein Gehalt von 32,32 % und für die Marmelade ergibt sich ein Stärkesirupgehalt von $32,32 \times 0,7458 = 24,10\%$. Dieser Wert ist aber um 10,67 % zu niedrig!

Noch günstiger stellt sich die Sachlage für die Juckenack'sche Methode, wenn man berücksichtigt, daß die spezifische Drehung des Zwetschenextraktes in der Regel nicht Null, sondern ziemlich stark negativ ist. Lediglich im Pflaumenmus, welches durch sehr starkes Einkochen der Früchte gewonnen wird, kann durch teilweise Zerstörung der Fructose eine Verminderung der Linksdrehung bis auf 0 verursacht werden. In den Marmeladen wird hingegen meist die unveränderte Drehung des Pflaumenextraktes mit ungefähr -10^0 zur Geltung gelangen. Es besteht daher kein Bedenken, die Juckenack'sche Methode auch für Pflaumenmarmelade in Anwendung zu bringen, um so mehr als die beobachteten Abweichungen durchaus innerhalb der vereinbarten Fehlergrenzen liegen.

Aus vorstehenden Darlegungen sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Es ist nicht richtig, bei der Bestimmung des Stärkesirupgehaltes in Pflaumenmus und Pflaumenmarmeladen von der ermittelten spezifischen Drehung des invertierten Extraktes den Wert 21,5 zu subtrahieren und dann die Juckenack'sche Tabelle zu benutzen.
2. Bei der Untersuchung von Pflaumenmus ohne Zusatz von Rohrzucker muß man vielmehr die Formel $x = \frac{100}{134,1} \times D$ anwenden, in welcher x den prozentischen Gehalt des invertierten Extraktes an wasserfreiem Stärkesirup und D die spezifische Drehung des Extraktes darstellt.
3. Zur Bestimmung des Stärkesirupgehaltes in Pflaumenmarmeladen empfiehlt es sich, die Juckenack'sche Methode unverändert beizubehalten.

Um die vorstehenden Deduktionen auf ihre Berechtigung prüfen zu können, habe ich eine hiesige angesehene Fabrik von Obstkonserven gebeten, in meinem Beisein einige Proben Pflaumenmarmelade herzustellen. Als Ausgangsmaterial für die mit größter Bereitwilligkeit angestellten Versuche diente ein Pflaumenmark, von dem 240 kg mit 160 kg Zucker zu 298 kg Marmelade eingekocht wurden. Die von Herrn Dr. Simmich ausgeführte Analyse des Pflaumenmarks und der fertigen Marmelade ergab folgende Werte, neben welchen des Vergleichs halber die durch Berechnung aus den Einzelbestandteilen erhaltenen angeführt sein mögen:

Ausgeführte Bestimmungen	Pflaumenmark	Pflaumenmarmelade	
		Analytisch bestimmte Werte	Berechnete Werte
Unlösliche Stoffe	1,70 %	1,06 %	1,37 %
Invertiertes Extrakt	15,20 „	64,90 „	68,75 „
Spezifische Drehung desselben	± 0	$-13,67^0$	$-15,11^0$
Scheinbarer Gehalt an Stärkesirup	2,56 %	4,17 %	3,58 %

Hieraus ergibt sich, daß bei der Untersuchung dieser reinen Marmelade nach dem Verfahren von Juckenack ein scheinbarer Gehalt an Stärkesirup von 4,17 % gefunden wurde. Daß dieser Gehalt etwas größer ist als die rechnerisch ermittelte Zahl, erklärte sich aus dem Umstande, daß der Extrakt anscheinend durch Zersetzungen

beim Kochen zurückgeht, und daß gleichzeitig die Linksdrehung der invertierten Lösung wegen der größeren Empfindlichkeit der Fructose eine Verringerung erfährt. Die Abnahme der unlöslichen Stoffe dürfte mit der von uns regelmäßig beobachteten Zunahme der löslichen Pektinstoffe zusammenhängen, welche einer liebenswürdigen privaten Mitteilung von Herrn Professor Rosenthaler zufolge auf der Löslichkeit der Pektinstoffe in Zuckerlösungen beruht¹⁾.

Beim Vermischen der oben analysierten reinen Pflaumenmarmelade mit Stärkesirup von mittlerer Zusammensetzung ergeben sich folgende Werte:

Bestimmungen	100 g Marmelade + 100 g Stärkesirup	100 g Marmelade + 50 g Stärkesirup	100 g Marmelade + 33,33 g Stärkesirup	100 g Marmelade + 25 g Stärkesirup
Invertiertes Extrakt	73,45 %	70,60 %	69,18 %	68,32 %
Spezifische Drehung	+68,74°	+43,50°	+30,10°	+21,78°
= Stärkesirup (mit 18 % Wasser) . .	51,93 %	36,06 %	23,00 %	23,17 %
Spezifische Drehung minus 21,5° . .	+47,24°	+22,00°	+8,60°	+0,28°
= Stärkesirup (mit 18 % Wasser) . .	39,59 %	24,07 %	16,31 %	11,69 %
Stärkesirup, tatsächlich vorhanden .	50,00 „	33,33 „	25,00 „	20,00 „

Hiernach liegt der durch Anwendung der Juckenack'schen Methode bedingte Fehler auch bei Pflaumenmarmelade innerhalb der vereinbarten Latitüde, während nach Abzug von 21,5 von der spezifischen Drehung viel zu niedrige Werte erhalten werden.

Nachtrag.

Auf S. 168 ff. des laufenden Bandes dieser Zeitschrift lassen die Herren Härtel und Sölling der von Simmich und mir veröffentlichten Abhandlung über die Untersuchung und Beurteilung von Marmeladen²⁾ die Ehre einer Besprechung zuteil werden, welche mich zu einer kurzen Entgegnung zwingt. Denn wenn wir auch bei Anfügung des hier seit langen Jahren erprobten Analysenganges der Überzeugung Ausdruck verliehen haben, daß sich an demselben noch manche zweckmäßige Änderung und Verbesserung anbringen lassen wird, so glaube ich doch nicht, daß hierzu gerade die von Härtel und Sölling gemachten Vorschläge geeignet sind, da sie zwar Abänderungen aber nichts weniger als Verbesserungen darstellen.

Daß die Herstellung der Grundlösung durch Auffüllen der abgewogenen Marmelade zu einem bestimmten Volumen theoretisch nicht richtig ist, bedurfte keines Beweises; der durch das Volumen der unlöslichen Stoffe verursachte Fehler ist jedoch so gering, daß er im Vergleich zu den zahlreichen übrigen Fehlerquellen gar nicht in Betracht kommt. Will man ihn aber vermeiden, so braucht man nur nach dem Vorschlage von Juckenack die unlöslichen Stoffe auszuwaschen und das Filtrat aufzufüllen. Weshalb Härtel und Sölling dieser allgemein üblichen Arbeitsweise gegenüber zu dem überaus umständlichen und zeitraubenden Verfahren greifen, daß sie die wässrige Lösung nicht zu einem bestimmten Volumen, sondern zu einem bestimmten Gewichte, beispielsweise 1009,97 g oder 527,035 g, auffüllen und dann für jede einzelne Bestimmung aliquote Teile abwägen, ist nicht recht

¹⁾ Vergl. Tschirch, Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 1907, 17, 237.

²⁾ Diese Zeitschrift 1910, 20, 241.

ersichtlich, denn der angegebene Grund: Abneigung gegen das Abpipettieren von Zuckerlösung und mangelhafte Übereinstimmung der geeichten Meßgeräte hat bislang noch keinen Chemiker abgehalten, sich der Vorteile des Abmessens und der Maßanalyse überhaupt zu bedienen. Auch Härtel und Sölling nicht! Nach ihrer eigenen Angabe auf S. 172—173 wägen sie zwar für die Zuckerbestimmung 50 g der Grundlösung ab, füllen dann aber ruhig zu einem bestimmten Volumen (1000 ccm) auf (Meßkolben!) und verwenden nachher 25 ccm (doch wohl mit der Pipette gemessen?) zur Behandlung mit Fehling'scher Lösung. Auch auf Seite 175 steht zu lesen, daß die abgewogene Menge Grundlösung in einem 200 ccm-Kolben aufgefüllt wird, und so geht es durch die ganze Arbeit. Also überall Meßkolben und Pipetten, warum dann zu Anfang die umständliche Wägerei!

Bei der Zuckerbestimmung nehmen Härtel und Sölling Anstoß an der Verwendung der Tierkohle, die ja in der Tat manche Nachteile hat. Über Bleiessig und Tierkohle sind schon Bände geschrieben, und es dürfte nur wenige Fachgenossen geben, denen über dieses Thema noch etwas Neues berichtet werden kann. Aber die Behandlung mit Tierkohle ist nun einmal ein integrierender Bestandteil der vereinbarten Juckenack'schen Methode, und ich möchte doch dringend warnen, schon jetzt an dieser Abänderungen zu treffen, deren Wert sich zurzeit noch nicht übersehen läßt. Was will der Einfluß der Tierkohle besagen gegenüber den bekannten Fehlern, welche die Übertragung der Invertzuckerbestimmung auf Gemische von Saccharose, Invertzucker, Glykose und Dextrin im Gefolge hat und welche nur durch Anwendung der Kjeldahl'schen Methode verringert werden könnten.

In bezug auf die Bestimmung der spezifischen Drehung des invertierten Extraktes stimmen Härtel und Sölling unserer Auffassung bei, daß diese Drehung auf die Menge des invertierten Extraktes bezogen werden muß, und das war gerade der springende Punkt unserer Arbeit. Sie ziehen es allerdings vor, die Menge des invertierten Extraktes statt aus dem spezifischen Gewichte der invertierten Lösung aus dem gesondert bestimmten Saccharosegehalt abzuleiten, und ich gebe gern zu, daß man auch auf diese Weise richtige Werte erlangen kann, allerdings auf umständlicherem Wege als nach unserem Vorschlage, weil eine Polarisation oder Zuckerbestimmung mehr ausgeführt werden muß. Hingegen kann ich den gegen unser Verfahren erhobenen Einwand, daß man das spezifische Gewicht der Salzsäure jedesmal von neuem bestimmen müsse, nicht als stichhaltig anerkennen, vorausgesetzt, daß man die rauchende Salzsäure nicht gerade in einer offenen Porzellanschale aufbewahrt. Nach Versuchen von Simmich sank das spezifische Gewicht einer in offenem Zylinder befindlichen Salzsäure während 14-tägiger Aufbewahrung von 1,1870 auf 1,1550; wenn man die Flasche hingegen geschlossen hielt und nur zum täglichen Gebrauche öffnete, so betrug das spezifische Gewicht nach 14 Tagen noch 1,1858, und das spezifische Gewicht der Verdünnung 5:100 ging dementsprechend in der gleichen Zeit von 1,0110 nur auf 1,0109 zurück. Wie Härtel und Sölling zu ihren Abweichungen von 5 Einheiten in der 4. Dezimale gekommen sind, ist aus ihrer Arbeit nicht recht ersichtlich. Möglicherweise haben sie mit verschiedenen Proben rauchender Salzsäure gearbeitet, die natürlich verschiedene Werte ergeben müssen. Bei Benutzung derselben Salzsäure genügt es, alle 14 Tage das spezifische Gewicht der Verdünnung neu zu bestimmen.

Für die Berechnung des Stärkesirups schlagen Härtel und Sölling vor, den einen Grenzwert der Juckenack'schen Tabelle — 21,5⁰ durch die Zahl

— 20,42° zu ersetzen, welche sie auf Grund dreier Versuche als die richtige spezifische Drehung des Invertzuckers ansehen. Diese Auffassung stimmt mit den Ergebnissen unserer Bestimmungen (l. c. S. 255) und mit den Angaben der älteren Autoren nicht überein, vielmehr ergibt sich die spezifische Drehung des Invertzuckers bei 20° sowohl nach den Arbeiten v. Lippmann's als auch nach der Clerget-Formel zu — 21,5°. Die bekannten Einflüsse verschiedener Faktoren, wie der Konzentration und Reaktion der Lösung, sind noch zu wenig klargestellt, als daß sie die Abänderung dieser grundlegenden Zahl wünschenswert erscheinen ließen.

Wenn ich dann zum Schlusse noch die komplizierte, jeden Mathematiker mit Grauen erfüllende Formel auf S. 178 ins Auge fasse, die abgesehen von ihrer Unförmlichkeit noch mehrere Fehler enthält, so möchte ich bezweifeln, daß viele Fachgenossen sich den Vorschlägen Härtel's und Sölling's anschließen werden, sondern viel eher meinen, daß sie bei der altgewohnten Arbeitsweise, die wir lediglich in ein paar Sätze zusammengefaßt haben, verharren werden.

Zum Nachweis von Fuselöl in Trinkbranntwein.

Von

Eduard Herzog, k. k. Assistent.

Mitteilung aus der K.-k. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in
Czernowitz.

[Eingegangen am 21. Dezember 1910.]

Eine einfache und dabei zuverlässige Methode zum Nachweis von Fuselöl in Trinkbranntwein ist trotz der vielen in Vorschlag gebrachten Reaktionen bisher nicht bekannt geworden. In letzter Zeit wurden einige Farbenreaktionen zum Nachweise von Amylalkohol empfohlen, über welche in dieser Zeitschrift¹⁾ berichtet wurde.

Eine neue Farbenreaktion, welche angeblich in einfacher Weise den Nachweis von Amylalkohol ermöglicht, gab Hugo Holländer²⁾ bekannt; sein Verfahren ist folgendes:

„25 ccm des zu prüfenden Branntweins werden mit 1 ccm Normalkalilauge versetzt und in den Destillierkolben gebracht. Nach Abdampfung der ganzen Flüssigkeitsmenge wird zu etwa 5 ccm des Destillates ebensoviel konzentrierte Essigsäure in einem Reagensglas hinzugesetzt, die Mischung durch Erhitzen bis zum Sieden gebracht und etwa 1 Minute lang weitergekocht. Sodann wird dem Gemisch ein einziger Tropfen Phenylhydrazinum purum (Merck) beigegeben, die klare Lösung wieder aufgeköcht und dann durch Abkühlung auf Eis oder in fließendem Wasser auf Normaltemperatur gebracht. Dasselbe kann auch durch ruhiges Stehenlassen bewirkt werden.

¹⁾ Vergl. Komarowsky, diese Zeitschrift 1904, 7, 563 und P. Tokahashi, diese Zeitschrift 1906, 11, 353.

²⁾ Münch. m.-d. Wochenschr. 1910, 57, 82—83; Chem. Zentralbl. 1910, I, 671.