Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine.

Von

C. Neubauer und E. Borgmann.

E. Reichardt*) hat bekanntlich die Pasteur'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine in folgender Weise modificirt und vereinfacht: Das durch Abdampfen erhaltene Weinextract versetzt man mit gebranntem und gelöschtem Kalk bis zum schwachen Vorwalten und verdampft darauf vorsichtig zur Trockne, wodurch Bernsteinsäure und Zucker in die in Alkohol unlöslichen Kalkverbindungen übergeführt werden. Kocht man darauf den Trockenrückstand mit 90 procentigem Alkohol aus, so soll nach Reichardt, beim Eindunsten des Filtrats im Wasserbade, das Glycerin völlig rein und fast farblos auch bei Rothweinen zurückbleiben. Gegenversuche ergaben sehr übereinstimmende Resultate, jedoch erhielt Reichardt nach seiner Methode stets mehr Glycerin als Pasteur und zwar bei völlig reinen Weinen 0,978 bis 1,667 %, während Pasteur nur 6—8 g Glycerin im Liter Wein nachweisen konnte.

Reichardt gibt ferner an, dass bei kartoffelzuckerhaltigen Weinen sich in der alkoholischen Lösung gleichzeitig der in Alkohol lösliche dextrinähnliche Körper der käuflichen Kartoffelzucker finde und an der Verdickung des Abdampfrückstandes leicht erkannt werden könne. Durch weitere Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether lässt sich eine Trennung dieser aus dem Kartoffelzucker herrührenden Körper von dem Glycerin leicht bewirken. Unverfälschte Weine dagegen gaben nach Reichardt bei der Behandlung des Abdampfrückstandes mit Kalk und Alkohol reines farbloses Glycerin, welches bei starken, guten, unverfälschten Weinen aus der Rheingegend wie aus Bordeaux 1—1,5 % beträgt.

Die Redaction des »Weinbau«**) bemerkt zu dieser Arbeit Reichardt's Folgendes:

*) Archiv der Pharm. **210**, 408; **211**, 242. Diese Zeitschrift **17**, 109.

**) Weinbau 1877 p. 267.

»Nach Pasteur entstehen aus 100 Th. Traubenzucker 3,2 Th. Glycerin. In einem Moste hört die Gährung auf, sowie der Alkoholgehalt ungefähr 12 Gew. Proc. beträgt. Es können mithin in runder Zahl höchstens nur 24 Th. Zucker zur Vergährung kommen, welchem nach obigen Angaben 0,768 % Glycerin entsprechen. Jene berechnete Zahl würde mit den Pasteur'schen Angaben, wonach der Wein 6—8 p.m. Glycerin enthält, übereinstimmen. Wie Prof. Reichardt zu jenen weit höheren Zahlen kam, ist uns nicht verständlich, vorausgesetzt, dass die von Pasteur angegebenen Zahlen der Zuckerzersetzung richtig sind. Im Dr. Blankenhorn'schen Institut in Carlsruhe ausgeführte Glycerinbestimmungen in Weinen ergaben gleichfalls viel zu hohe Resultate, welche dadurch bedingt waren, dass der als Glycerin gewogene Rückstand der Extraction nicht rein war, sondern, obgleich er ziemlich ungefärbt erschien, eine bis zu 50 % betragende Menge Verunreinigungen enthielt. Sollten die Glycerinmengen in reinen Weinen so bedeutenden Schwankungen unterliegen, so scheint ein Nachweis eines absichtlichen Glycerinzusatzes auf chemisch-analytischem Wege kaum möglich, wenn die zugesetzte Menge keine sehr grosse ist.«

Diese Widersprüche zwischen den Angaben Reichardt's und der Redaction des »Weinbau« veranlassten uns die oben von Reichardt beschriebene einfache und bequeme Methode zur Bestimmung eines der wichtigsten Weinbestandtheile einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, umso mehr da Reichardt den Beweis für die völlige Reinheit seines gewogenen Glycerins schuldig geblieben ist und die Redaction des »Weinbau« nicht angibt, woraus die 50 % Verunreinigungen des aus dem Weine abgeschiedenen Glycerins bestanden.

Zunächst war uns bei den von Reichardt gemachten Angaben auffallend, dass nur bei kartoffelzuckerhaltigen Weinen das gefundene Glycerin in einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether zum Theil löslich sein soll, woraus also folgt, dass alle notorisch reinen Weine, nach Reichardt's Methode behandelt, ein Glycerin liefern werden, welches wie jedes chemisch reine Glycerin von einer Alkoholäthermischung klar, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen, gelöst wird. Reichardt spricht dieses auch ganz bestimmt mit folgenden Worten aus »da alle bisher untersuchten ächten Weine stets völlig reines Glycerin schon bei der Behandlung mit starkem Alkohol ergeben hatten.«

Reichardt sagt weiter wiederholt, dass der bei kartoffelzuckerhaltigen Weinen in Aetheralkohol unlösliche, dickschleimige, in Wasser

lösliche Körper sich sehr ähnlich dem Dextrin verhielt und für den unvergärbaren Körper des Kartoffelzuckers gehalten wurde, obgleich derselbe im Polarisationsapparat weder Links- noch Rechtsdrehung bewirkte.

Allein gerade dieses Passivverhalten gegen das polarisirte Licht war uns ein sicherer Beweis, dass die fragliche von Reichardt beobachtete Substanz nicht identisch sein konnte mit jenen unvergärbaren, in Alkohol löslichen, dextrinähnlichen Bestandtheilen der käuflichen Kartoffelzucker, da gerade diese Körper durch eine sehr starke Rechtsdrehung ausgezeichnet sind und durch dieses ihr optisches Verhalten selbst noch nach Jahren in mit Kartoffelzucker versetzten Weinen mit Sicherheit nachgewiesen werden können.*)

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass die von Reichardt beobachteten, das Glycerin begleitenden, in Alkoholäther unlöslichen, sich gegen das polarisirte Licht indifferent verhaltenden Stoffe, in wechselnder Menge normale Weinbestandtheile sind und mithin der Ausspruch Reichardt's, dass alle ächten Weine schon bei der Behandlung mit starkem Alkohol völlig reines Glycerin hinterliessen, als nicht völlig bewiesen anzusehen ist.

Wir richteten daher zunächst unser Augenmerk auf diese das Glycerin begleitenden, in Aetheralkohol unlöslichen Körper, nachdem wir uns zuvor überzeugt hatten, dass 1—2 g chemisch reines syrupdickes Glycerin, in 10 cc absolutem Alkohol gelöst, auf Zusatz von 15 cc Aether nicht die geringste Trübung und Ausscheidung gaben.

Zu den Bestimmungen dienten uns 43 notorisch reine Weine, welche uns aus den Kellern Königl. Domäne zu Wiesbaden, von Herrn Inspector Czéh auf Schloss Johannisberg, Herrn Reichstagsabgeordneten Dr. Buhl in Deidesheim, Herrn Dr. Blankenhorn in Carlsruhe sowie von den Herrn Carl Simmler in Nackenheim und Seb. Balbach in Nierstein bereitwilligst geliefert wurden.

Je 100 cc dieser aus den Jahrgängen 1874, 75 und 76 stammen- den Weine wurden genau nach Reichardt's Methode behandelt. Der nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs hinterbleibende Rückstand, nach Reichardt chemisch reines Glycerin, wurde, je nach seiner Menge in 10—20 cc absolutem Alkohol gelöst und darauf mit 15 bis 30 cc Aether versetzt. In allen Fällen trat bei dieser Behandlung mehr oder weniger starke Trübung und Fällung ein, was bei reinem

*) Diese Zeitschrift 17, 321.

Glycerin, wie schon erwähnt, durchaus nicht der Fall ist. Sobald sich diese Alkoholätherlösung vollständig geklärt hatte, wurde dieselbe von der der Glaswandung mehr oder weniger fest anhaftenden Fällung abgegossen, in einem leichten Stöpselglase mit weiter Oeffnung verdunstet, getrocknet und gewogen. Ebenso wurde das Gewicht der durch Alkohol und Aether bewirkten Fällung nach dem Trocknen bestimmt.

Zum Vergleich wurden sodann von demselben Weine je 100 cc genau nach Reichardt's Methode behandelt, jedoch die Behandlung mit Alkohol und Aether unterlassen. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Glycerin nach Reichardt's Methode.	Glycerin aus dem Alkoholäther-Auszug erhalten.	In Aetheralkohol unlösliche dem Glycerin beigemischte Stoffe.
	Proc.	Proc.	Proc.
1.	1,222	1,031	0,252
2.	1,092	0,946	0,047
3.	1,397	1,164	0,225
4.	1,285	1,074	0,201
5.	1,039	0,930	0,067
6.	0,841	0,771	0,035
7.	1,306	0,895	0,205
8.	—	1,149	0,155
9.	—	0,874	0,286
10.	—	0,921	0,150
11.	—	0,719	0,186

Es ergibt sich aus dieser Zusammenstellung, dass in allen Fällen das fraglich reine Glycerin durch mehr oder weniger Stoffe verunreinigt war, die sich von einem chemisch reinen Glycerin durch ihre Unlöslichkeit in Alkoholäther auf das Bestimmteste unterscheiden.

Bei den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Glycerinbestimmungen wurde daher jedesmal der nach dem Verdunsten des Alkoholauszugs gebliebene Rückstand der angegebenen Behandlung mit Alkohol und Aether unterworfen und das nach dem Verdunsten der Alkoholätherlösung zurückbleibende Glycerin nach dem Trocknen gewogen. In 43 notorisch reinen Weinen wurden nach diesem Verfahren folgende Glycerinmengen gefunden:

Königliche Domäne zu Wiesbaden.		Proc.			Proc.
Steinberger 1876		1,180	Deidesheimer 1875		0,680
Neroburger 1876		0,851	" 1874		0,917
Markobrunner 1876		1,283	Dürkheimer 1874		0,811
Rüdesheimer 1876		0,755	Dr. A. Blankenhorn Carlsruhe.		
Graefenberger 1876		1,344	Markgräfler 1876		0,782
Assmannshäuser 1876		1,001	" 1875		0,704
Steinberger 1875		1,066	" 1874		0,769
Neroburger 1875		0,883	C. Simmler Nacken- heim.		
Markobrunner 1875		0,943	Nackenheimer 1876		1,069
Rüdesheimer 1875		0,833	" 1875		0,922
Graefenberger 1875		0,907	" 1874		1,050
Assmannshäuser 1875		0,667	Schloss Johannisberg.		
Steinberger 1874		1,058	Johannisberger 1876		1,152
Neroburger 1874		0,880	" 1875		1,103
Markobrunner 1874		1,331	" 1874		1,088
Rüdesheimer 1874		0,764	Seb. Balbach Nier- stein.		
Hochheimer 1874		0,935	Niersteiner		1,149
" 1875		1,000	"		0,874
" 1876		1,429	"		0,921
Dr. A. Buhl Deides- heim.			"		1,031
Deidesheimer 1876		0,805	"		0,946
" 1876		0,700	"		1,164
Königsbacher 1875		0,795			
Deidesheimer 1875		1,032			
Forster 1875		0,961			
Königsbacher 1875		0,754			

Durch diese Untersuchungsreihe hatten wir eine genügende Menge des nach angegebener Methode aus dem Wein abgeschiedenen Glycerins erhalten, um dasselbe einer weiteren Prüfung auf Reinheit unterwerfen zu können.

Es zeigte sich zunächst, dass selbst das durch Aetheralkohol gewonnene Glycerin nicht aschenfrei ist, im Durchschnitt vielmehr etwas über 2 % Mineralbestandtheile enthält.

Das aus 9 verschiedenen Weinen mit Aetheralkohol abgeschiedene Glycerin ergab folgende Aschenmengen:

	Mit Alkohol abgesehiedenes Glycerin.	Aschenmenge desselben.	Aschenprocente.
	g	g	
1.	1,031	0,025	2,42
2.	0,946	0,021	2,21
3.	1,164	0,030	2,56
4.	0,895	0,022	2,45
5.	1,097	0,031	2,82
6.	0,739	0,015	2,03
7.	0,796	0,021	2,63
8.	0,795	0,019	2,38
9.	0,796	0,022	2,76

Die Prüfung dieses Weinglycerins auf Traubenzucker ergab in allen Fällen ein negatives Resultat und ebensowenig konnte eine Drehung der Polarisationssebene, weder nach Rechts noch nach Links, constatirt werden. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelte dieses Glycerin dagegen ziemlich erhebliche Mengen von Ammoniak und ferner bewirkte Tanninlösung eine nicht ganz unbedeutende Trübung und Fällung.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts wurde das Glycerin mit Natronkalk verbrannt und das gebildete Ammoniak in $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen und durch Titration bestimmt.

2,9244 g syrupdickes Weinglycerin ergaben hierbei 0,0084 g Stickstoff; entsprechend 0,287 % Stickstoff.

2,5464 g von einer anderen Darstellung ergaben 0,01134 g Stickstoff; entsprechend 0,445 %.

Eine grössere Menge des Weinglycerins wurde darauf in Wasser gelöst und mit reiner Tanninlösung vollständig ausgefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde derselbe auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das trockne Präparat diente ebenfalls zur Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp's Methode.

I. 0,1386 g gaben 0,021 g Stickstoff; entsprechend 1,51 % Stickstoff.

II. 0,3036 g, aus einem anderen Glycerin gefällt, gaben 0,070 g Stickstoff; entsprechend 2,305 % Stickstoff.

Die von der Tanninfällung abfiltrirte Glycerinlösung war jedoch, wie der Versuch zeigte, keineswegs stickstofffrei. Das Filtrat wurde daher wieder zum dicken Syrup eingedampft und der rückständige Gehalt an Stickstoff wie oben bestimmt.

2,3940 g von der Tanninfällung I. ergaben 0,007 g Stickstoff; entsprechend 0,292 % Stickstoff.

2,3148 g von der Tanninfällung II. ergaben 0,0098 g Stickstoff; entsprechend 0,4233 % Stickstoff.

3,4010 g ebenfalls von der Tanninfällung II. gaben 0,0143 g Stickstoff; entsprechend 0,420 % Stickstoff.

Somit enthält das nach Reichardt's Methode aus reinen Weinen abgeschiedene, mit Aetheralkohol behandelte Glycerin nicht unerhebliche Mengen vor der Hand unbekannter Stickstoffverbindungen, die jedoch sicherlich verschiedenen Körperklassen angehören, da sich ein Theil dieser stickstoffhaltigen Stoffe durch Tannin fällen lässt, während ein anderer Theil derselben bei dieser Behandlung in Lösung bleibt.

Wir wissen über die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Weins bis jetzt so viel wie Nichts und sicherlich würde eine genaue Durchforschung des Weinextractes auf die hier in Frage kommenden Stickstoffverbindungen zu ähnlichen interessanten Resultaten führen wie sie z. B. bei der Analyse der Rübenmelasse erhalten wurden. Die Rückstände der Cognacdestillation würden hierzu wohl das geeignete Material liefern.

Obgleich das nach Reichardt's Methode aus dem Wein abgeschiedene Glycerin nach dem Mitgetheilten keineswegs chemisch rein ist, vielmehr noch mancherlei fremde Beimischungen enthält, so führten wir doch noch eine Reihe von Bestimmungen aus, um festzustellen mit welcher Genauigkeit dem Wein zugesetzte Glycerinmengen sich nach dieser Methode wiederfinden lassen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Glycerin war wasserhell, asche-frei, syrupdick und in Aetheralkohol absolut klar löslich. Vor der Verwendung wurde es jedesmal noch längere Zeit im Luftstrom bei 100° getrocknet und sodann abgewogene Mengen von 0,6—2,5 g zu je 100 cc Wein, dessen ursprünglicher Glyceringehalt zuvor durch doppelte Bestimmung festgestellt war, gegeben.

Wir erhielten hierbei die folgenden, immerhin befriedigenden Resultate:

Glyceringehalt des Weins.	Zugesetzte Glycerinmenge.	Wiedergefundene Glycerinmenge.	Differenz.
1,0690	2,087	1,887	— 0,200
1,0690	1,313	1,133	— 0,180
1,0690	0,771	0,636	— 0,135
1,027	2,449	2,348	— 0,101
1,027	0,628	0,603	— 0,025
0,8668	2,0944	2,0762	— 0,0182
0,8668	1,0693	0,9012	— 0,1681
0,8668	0,5660	0,5182	— 0,0478
0,6739	2,4236	2,4511	+ 0,0275
0,6739	1,2814	1,1891	— 0,0923
0,6739	0,8910	0,8791	— 0,0119
0,9143	2,1348	2,1577	+ 0,0229
0,9143	1,2406	1,1709	— 0,0697
0,9143	0,7928	0,8359	+ 0,0431

Wir sehen aus diesen Resultaten, dass Glycerinzusätze zum Wein, sobald dieselben nicht allzugering sind, nach der Methode von Reichardt mit ziemlicher Genauigkeit wiedergefunden werden können und mithin sogenannte scheelisirte Weine, zu deren Herstellung ein Zusatz von 1—3 % Glycerin empfohlen wird, sich in vielen Fällen der Entdeckung nicht entziehen werden.

Ebenso sind wir berechtigt, Weine mit einem Glyceringehalt von nur 0,07—0,08 %, wie uns solche mehrfach vorgekommen sind, zu beanstanden. Diese sogenannten Façonweine hatten folgende Zusammensetzung:

Alkohol	4,5—5 %
Freie Säure	0,38—0,5 %
Gesamt-Extract	0,6—0,8 %
Mineralstoffe	0,03—0,04 %
Glycerin	0,077—0,081 %.

Dasselbe gilt von jenen Kunstgemischen, die von Hamburg aus als Sherry verkauft werden, und die bei 16—17 % Alkohol nur 0,12 % Mineralstoffe und 0,299 % Glycerin enthalten. Derartige Flüssigkeiten sind durch Gährung von reinem Traubenmost nicht entstanden.

Was schliesslich den normalen Gehalt der reinen Weine an Glycerin betrifft, so ist diese Frage durch die Arbeiten Pasteur's, durch die Untersuchungen Reichardt's und unsere eigenen Bestimmungen keineswegs endgültig entschieden, da die angewandten Methoden

keine volle Garantie für die absolute Reinheit des abgeschiedenen und gewogenen Glycerins bieten. Soviel steht fest, dass kein alkoholischer Gährungsact verlaufen wird, bei dem nicht Glycerin und Bernsteinsäure entstehen, wie schon Pasteur dieses durch mehr denn hundert Gährungsanalysen mit voller Sicherheit bewiesen hat. Nach Pasteur's Untersuchungen liefern 105,26 g Traubenzucker, entsprechend 100 g Rohrzucker, ungefähr folgende Mengen bei der alkoholischen Gährung:

Alkohol	51,11
Kohlensäure	49,42
Bernsteinsäure	0,67
Glycerin	3,16
Zur Hefe getreten	1,00
	<hr/>
	105,26.

Demnach werden von 100 Th. Rohrzucker etwa 95 Th. zu den der bekannten Gay-Lussac'schen Gährungsgleichung entsprechenden Producten verwendet, 4 Th. gehen in Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure über, 1 Th. endlich tritt an die neugebildete Hefe.

Pasteur hat für die Spaltung dieser 4 Gew.-Th. Zucker in Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure allerdings eine chemische Formel aufgestellt, die später von Monoyer vereinfacht wurde. Allein Pasteur selbst behauptet nicht, dass diese seine Gleichung der genaue mathematische Ausdruck der Reaction ist, sondern will nur damit die numerischen Werthe der Analyse ganz annähernd vor Augen stellen.

Wenn daher die Redaction des »Weinbau« aus Pasteur's Analysen den Glyceringehalt normaler Weine zu höchstens 0,768% berechnet, so hat sie dabei vergessen, dass die aus derselben Menge Zucker entstehenden Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure nach Pasteur's eigenen Erfahrungen keineswegs in einem ganz constanten Verhältnisse zu dem gebildeten Alkohol stehen. Auch sind wir nicht berechtigt, wie es R. Stierlin*) angibt, aus dem Alkoholgehalt eines Weins den Gehalt an Glycerin und Bernsteinsäure zu berechnen und durch die quantitative Bestimmung zu controliren.

P. Schützenberger**) kommt auf Grund der Pasteur'schen Untersuchungen, in Betreff der bei der Gährung sich bildenden Glycerin- und Bernsteinsäuremengen denn auch zu folgendem Ausspruch:

*) Weinfälschung etc. Bern bei E. Magron 1877, p. 30.

**) Gährungserscheinungen. Leipzig bei F. A. Brockhaus 1876, p. 24.

»Aus Pasteur's Untersuchungen erhellt, dass die aus der nämlichen Gewichtsmenge Zucker erhaltenen Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure keineswegs in einem ganz constanten Verhältnisse zu dem gebildeten Alkohole stehen.«

»Glycerin und Bernsteinsäure nehmen zu und es wird weniger Alkohol erhalten, wenn die Gährung lange anhält, wenn sie durch eine erschöpfte, weniger reine Hefe, die nur ungenügendes, die Vermehrung der Zellen nicht recht förderndes Nährmaterial hatte, angeregt wurde. Wird die Gährung durch Einsaat eingeleitet und fehlt es an eiweissartigen Körpern und an solchen mineralischen Substanzen, die der Natur der Hefenkörperchen zusagend sind, dann wird mehr Alkohol, dagegen weniger Glycerin und Bernsteinsäure gebildet.«

»Ist die Flüssigkeit schwach säuerlich, dann scheinen die beiden secundären Producte ebenfalls in geringerer Menge aufzutreten; das Umgekehrte zeigt sich bei neutralen Flüssigkeiten. Indessen gibt Pasteur selbst an, dass in den Weinen meistens reichliche Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure vorkommen, unerachtet die Gährung des Traubenmostes in einem säuerlichen Medium, das mit eiweissartigen Körpern und ziemlich viel mineralischen Substanzen erfüllt ist, vor sich geht.«

Die Ursachen dieser Variationen, sowie die Bearbeitung einer schärferen Bestimmungsmethode für das Glycerin als die von Pasteur und Reichardt angegebenen, müssen vor allem anderen zuerst Gegenstand der Forschung sein, bevor die Frage über den normalen Glyceringehalt reiner Traubenweine endgültig entschieden werden kann.

Ueber die Zusammensetzung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks (*Ammonium carbonicum purum*) und seines Verwitterungsproductes.

Von

H. Vogler.

Die abweichenden Angaben, welche über die Zusammensetzung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks gemacht werden und der Umstand, dass der Wassergehalt desselben noch nie direct bestimmt worden ist,