IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agriculture und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Analyse des Weines. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes combinirt Julius Löwe*) die Methode von Tabarié**) mit der Destillationsmethode. Zu diesem Zweck wird ein mit genau 100 oder 150 cc Wein beschicktes Destillirkölbchen von 300 — 350 cc Inhalt in einem Bade von gesättigter Kochsalzlösung***) allmählich, anfangs auf 75 — 78° C., später zum Sieden erhitzt, †) und die Destillation unterbrochen, sobald $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit übergegangen sind. Sowohl das Destillat als auch der Rückstand im Kölbchen werden bei genau 15° C. auf ein bestimmtes Volumen gebracht und das specifische Gewicht dieser Lösungen bestimmt. Je sorgfältiger man arbeitet und namentlich je genauer man die Temperatur von 15° C. innehält, um so übereinstimmender fallen die einerseits aus dem specifischen Gewicht des Destillates, andererseits die aus der Differenz der specifischen Gewichte des entgeisteten und nicht entgeisteten Weines berechneten Alkoholmengen aus. Stets ist jedoch das auf letzterem Wege erhaltene Resultat um ein Geringes niedriger, als das der Destillationsmethode. Das Mittel beider Resultate soll jedoch nach Löwe der Wahrheit am nächsten kommen. G. Holzner ††) hat die verschiedenen, zur Bestimmung des Alkoholgehaltes gegohrener Flüssigkeiten benutzten Formeln von Korschelt, Reischauer, Otto, Zenneck mathematisch ge-

*) Dingler's pol. Journ. **245**, 219.

) Siehe auch H. Hager diese Zeitschrift **17, 502.

***) Das Kölbchen soll bis zum Uebergehen der Ausbauchung in den Hals sich in der Salzlösung befinden. Der Hals des Kölbchens wird mit etwas Fett bestrichen um das Hinaufziehen von Kochsalz zu vermeiden.

†) Bezüglich des vom Verfasser zur Verhinderung des Ueberschäumens construirten kleinen Apparates kann hier nur auf das Original Bezug genommen werden.

††) Dingler's pol. Journ. **245**, 470.

prüft und den Einfluss derselben auf das zu erhaltende Resultat darlegt; ich begnüge mich, das Original hier zu erwähnen.

Die Bestimmung des Glycerins in Weinen mit geringem Zuckergehalt führt R. Kayser *) nach Muter's **) Vorgang folgendermaassen aus: 100 cc Wein werden mit 100 cc Kalilösung (300 g KOH + 600 cc Wasser) versetzt und durch Umschütteln gemischt. Zu dieser Mischung wird vorsichtig so lange Kupferlösung (im Liter 200 g Kupfervitriol enthaltend) unter kräftigem Umschütteln zugefügt, als das sich zuerst ausscheidende Kupferoxydhydrat noch gelöst wird. Hierauf erwärmt man die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbade (nicht Dampfbad!) am Rückflusskühler und fügt nach vollständigem Erkalten noch so viel Kupferlösung zu, dass von derselben im Ganzen 100 cc verbraucht sind. Alsdann wird filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat auf 1 l gebracht und in 300—400 cc — am besten elektrolytisch ***) — der Kupfergehalt bestimmt.

Für jeden Gramm der im Weine bestimmten Weinsäure müssen 0,151 g Kupfer in Abzug gebracht werden, der Rest entspricht dem durch das Glycerin in Lösung gehaltenen Kupfer, und zwar 1 g metallisches Kupfer = 1,834 g Glycerin (bezw. 0,62 g †) Weinsäure).

Die Beschreibung der nach den bekannten Commissionsbeschlüssen ††) auszuführenden Glycerinbestimmung (Neubauer-Borgmann's Methode) lässt dem Operirenden, insbesondere bezüglich Bemessung einiger Reagentien, nicht unwesentlichen Spielraum. Max Barth †††) hat nun die Ausführung der bezeichneten Methode unter verschiedenen Verhältnissen studirt, und theilt auf Grund der von ihm erhaltenen Resultate mit, dass beim Versetzen des concentrirten Weines mit Kalk grosse Ueberschüsse des letzteren, sowie die Verwendung von viel Sand die Genauigkeit der Bestimmung merklich beeinträchtigen. Man setze so viel Kalkmilch von annähernd bekanntem Gehalt zu, dass auf je 2 g Weinextract 1,3 — 1,5 g Calciumhydroxyd kommen. Der Sandzusatz,

*) Repert. d. analyt. Chemie 2, 145, 353.

**) Diese Zeitschrift 21, 130.

***) Nachdem man das Volumen der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Eindunsten entsprechend verringert hat. Die erste Kupferfällung enthält stets beträchtlich Kupferoxydul, sie muss daher wieder gelöst und das Kupfer nochmals abgeschieden werden.

†) Soll wohl heissen 6,623 g? W. L.

††) Diese Zeitschrift 23, 390.

†††) Pharm. Centralhalle 25, 483; vom Verfasser eingesandt.

welcher hauptsächlich den Zweck hat, das Zerreiben des Rückstandes zu einer feinkörnig breiigen Masse zu erleichtern, betrage bei gewöhnlichen Weinen nicht über 2 g, bei süssen nicht über 5 g; grössere Mengen schaden durch die Vergrösserung des auszuwaschenden Rückstandes mehr, als sie nützen. Bei Anwendung der richtigen Mengen Kalk und Sand ist es ohne wesentlichen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates, ob man den Eindampfrückstand fast oder ganz trocken werden lässt, wenn man nur dafür sorgt, dass derselbe vollständig von der Schale losgelöst und zu einem sehr gleichförmig-feinkörnigen Brei verrieben wird. Der Rückstand auf dem Filter wird in letzterem Falle sogar weniger voluminös und erleichtert das durchwühlende Auswaschen mit heissem Alkohol. Bei Berücksichtigung dieser Punkte erhält man mit 100 cc heissen alkoholischen Filtrates circa 97, mit 150 cc circa 99—99,5 % alles überhaupt bestimmbar Glycerins. Die so erhaltenen Resultate fallen sehr übereinstimmend aus, und kann man einen Wein, dessen ermittelter Glyceringehalt ohne Anbringung einer Correctur weniger als 7 % seines Weingeistgehaltes (letzterer in Gewichtsprocenten ausgedrückt) ergibt, sicher als mit Alkohol versetzt beurtheilen.

Ueber den Einfluss des Alkohol- und Glyceringehaltes auf die allmähliche Abscheidung des Weinstein hat J. Moritz*) gearbeitet. Ich verfehle nicht auf das Original, welches analytische Methoden nicht enthält, aufmerksam zu machen, da dasselbe bei Beurtheilung analytischer Daten nicht ohne Werth sein dürfte.

Zur Bestimmung freier Weinsäure hat bekanntlich Claus**) früher den zur Syrupconsistenz verdunsteten Wein mit Aether ausgeschüttelt. Die Methode leidet jedoch an verschiedenen Mängeln, vor Allem ist die Weinsäure in Aether sehr schwer löslich. Nach einer neueren Mittheilung von Claus***) erhält man bessere Resultate, wenn der Verdunstungsrückstand des Weines nach dem Trocknen bei 110° C. mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Der alkoholische Auszug liefert beim Eindampfen die Weinsäure, oder besser beim Füllen mit essigsauerm Kali den Weinstein, leicht rein. Die Methode eignet sich jedoch nach den Beobachtungen des Autors keineswegs zur quantitativen Bestimmung. Versuche mit bestimmten Mengen zugesetzter freier Weinsäure zeigten, dass bei verschiedenen

*) Chemiker-Zeitung 7, 745. †

**) Diese Zeitschrift 17, 314.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 16, 1019.

Weinen sehr verschiedene Mengen der ersteren gebunden wurden, d. h. nicht mehr in den alkoholischen Auszug übergangen. Diese Mengen betragen meist mehr als der Ueberführung in Weinstein durch den Kaligehalt der Salze von flüchtigen Säuren entsprochen haben würde. Verfasser vermuthet, dass beim Eindampfen des Weines zunächst die Salze der flüchtigen Säuren durch vorhandene oder zugesetzte freie Weinsäure zersetzt und so ein Theil der letzteren gebunden werde, dass aber ein weiterer Theil mit bestimmten Extractivstoffen des Weines saure Aether bilde, welche zwar in den alkoholischen Auszug des Extractes übergehen, den titrimetrischen Säuregehalt desselben jedoch naturgemäss nicht der erhaltenen Gesamtweinsäure entsprechend, sondern niedriger erscheinen lassen.

Carl Amthor*) hat bekanntlich der Berthelot-Fleurieu'schen Methode zur Bestimmung des Weinstein und der Weinsäure u. A. den Vorwurf gemacht, dass besonders bei gegypsten Weinen durch den Aether-Alkohol saures schwefelsaures Kali mitgefällt werde, welches den alkalimetrischen Weinstein titer der Fällung entsprechend höher erscheinen lasse, als der Wahrheit entspricht. Prospero Ferrari**) dagegen führt die Unsicherheit der genannten Methode nicht auf eine Mitfällung von saurem schwefelsaurem Kali zurück. Nach ihm wird saures schwefelsaures Kali bei der Aetheralkoholfällung in freie Schwefelsäure und neutrales Salz zersetzt, welches letztere sich abscheidet. Franz Musset***) empfiehlt zur Bestimmung des Weinstein und der freien Weinsäure die Aether-Alkoholmethode, obgleich sie für die freie Weinsäure, namentlich bei grossem Citronensäuregehalt, nicht immer genaue Resultate liefert, in folgender Modification:

110 g Wein werden zum Syrup verdunstet und unter heftigem Rühren so lange mit Alkohol versetzt, bis die gummiartige Substanz ausgeschieden und zu grösseren Klümpchen vereinigt ist. Die trübe Flüssigkeit giesst man unter Zurücklassung der Klümpchen ab, löst diese in etwas Wasser, fällt mit Weingeist und wiederholt dies so lange, als die wässrige Lösung des Gummi noch sauer ist. Die Entfernung dieses gummiartigen Stoffes ist nöthig, weil er durch Aetheralkohol als weiche Masse gefällt wird, welche viel Säure mitreisst und sehr schwer auszuwaschen ist. Die vereinigten Lösungen werden in einem tarirten

*) Diese Zeitschrift 21, 195.

**) Landw. Versuchsstationen 29, 353.

***) Pharm. Centralhalle 24, 510.

Gefäß bis zur Verjagung allen Alkohols verdunstet, der Rückstand mit 10 g Wasser erwärmt, nach dem Erkalten auf 11 g gebracht und gut durchgerührt. Von dieser Lösung werden nun 10 g = 100 g Wein in einem Kölbchen mit 25 cc Alkohol und 25 cc Aether gemischt und 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird filtrirt, der Niederschlag mit einer Mischung von 10 cc Wasser, 25 cc Alkohol und 25 cc Aether ausgewaschen (das Waschwasser aber für sich gesammelt) und im Niederschlag der Weinstein mit Kalkwasser bestimmt, welches man auf reinen Weinstein*) gestellt hat. Der so gefundenen Menge Weinstein wird noch die bei Bestimmung der freien Weinsäure genauer angegebene Menge als Correctur zugezählt.

Zur Bestimmung der freien Weinsäure versetzt man das Filtrat vom Weinsteinniederschlag tropfenweise mit einer concentrirten Lösung von essigsäurem Kali bis eine bleibende milchige Trübung entsteht. Dieselbe wird durch Ausscheidung einer wässrigen Lösung von citronensäurem Kali bewirkt und ist leicht von einer früher durch ausgeschiedene Salze entstehenden pulvrigen Trübung zu unterscheiden. Man fügt nun das für sich gesammelte Waschwasser des Weinsteinniederschlages zu, wodurch die milchige Trübung wieder verschwindet. Man ist so sicher alle vorhandene Weinsäure an Kali gebunden zu haben. Nach 48 Stunden filtrirt man ab, wäscht aus, bestimmt den Weinstein wie oben und berechnet ihn auf Weinsäure.

Zum Filtriren der ätheralkoholischen Flüssigkeiten bedient man sich eines ausgezogenen Glasrohres von 1 cm Weite, in dessen Spitze man etwas Sand legt.

Auch Wein, welcher keine freie Weinsäure enthält, kann bei dieser Methode 4—6 mg Weinstein abscheiden, welcher als freie Weinsäure berechnet werden müsste; diese Menge wird nämlich durch die freie Citronensäure in Lösung erhalten und scheidet sich aus, nachdem die Citronensäure an Kali gebunden wurde. Man kann daher bei einer Ausscheidung von 2—6 mg (bei der zweiten Weinsteinfällung) nicht auf freie Weinsäure schliessen, sondern hat dieselben zuzüglich 2 mg, welche in Lösung bleiben, dem Weinsteingehalt des Weines als Correctur zuzuzählen. In einem an Citronensäure armen Weine würde diese

*) Derselbe muss aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt sein, denn der reinste Weinstein des Handels enthält oft bis 10% neutrales weinsaures Kali, von welchem er durch Umkrystallisiren aus reinem Wasser nicht getrennt werden kann.

Ausscheidung allerdings von freier Weinsäure herrühren. Will man daher ein genaueres Resultat erzielen, so muss man die Citronensäure bestimmen und hiernach das Resultat corrigiren. Nach Musset's Erfahrungen hält 0,1 g Citronensäure 0,002 g Weinstein in Lösung (abgesehen von der in den Waschwassern verbleibenden Menge von 2 mg); der Einfluss der Aepfelsäure konnte nicht festgestellt werden.

Die ätheralkoholischen Filtrate werden von Aether und Alkohol befreit, mit reinem Aetzkalk*) gesättigt, dann mit 100 cc Kalkwasser in einem gewogenen Becherglase siedend auf 15 g verdampft, mit 100 cc siedendem, nicht filtrirtem Kalkwasser versetzt, bei lose bedecktem Glase 15 Minuten unter öfterem Umrühren in gelindem Sieden erhalten und siedend durch ein kleines Saugfilterchen filtrirt. Der Rückstand wird 3—4 mal mit siedendem Kalkwasser ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Diese Lösung enthält die Citronensäure und die Phosphorsäure. Letztere wird durch Ammoniak aus der verdünnten Lösung gefällt, abfiltrirt, wieder in Säure gelöst, gefällt, und diese Fällung so oft wiederholt als das Filtrat beim Ueberschichten mit starkem Alkohol nach einer Stunde noch einen weisslichen Ring zeigt. Alle Filtrate werden vereinigt, nach Verdunstung des Ammoniaks mit Salzsäure angesäuert, in einem gewogenen Becherglase auf 10 g verdampft und allmählich mit 200 g Alkohol (0,823 spec. Gew.) versetzt. Hierbei scheiden sich Salze aus. Sollte aber citronensaurer Kalk mit gefällt werden, so muss noch Salzsäure zugefügt werden. Nach 24 stündigem Stehen wird durch ein Saugfilter**) filtrirt, ohne den Niederschlag aufzurühren, welcher mit 2—3 Tropfen Salzsäure angerieben und mit Alkohol ausgewaschen wird. Aus dieser alkoholischen Lösung wird nun der citronensaure Kalk nach Zusatz von etwas Lackmustinctur***) durch starkes kohlenstoffsaurefreies Ammoniak niedergeschlagen, mit Alkohol erst durch Decantiren, dann auf dem Filter ausgewaschen und geglüht. Zu dem Gewicht des kohlen-sauren Kalkes werden 10 mg addirt (entsprechend 14 mg Citronensäure, welche in Lösung bleiben) und die Citronensäure berechnet. Das Ammoniak wird nur tropfenweise bis zur entschieden alkalischen Reaction zugesetzt, weil auf 1 Th. salmiakhaltiger wässriger

*) Derselbe wird durch starkes Glühen von kohlen-saurem Kalk oder durch Sieden von Kalkwasser erhalten.

**) Dasselbe muss erst im Trichter getrocknet werden, da es sonst unter Alkohol aufspringt.

***) Aus reinem aschefreien Lackmusfarbstoff.

Lösung 20 Th. Alkohol (0,823 spec. Gew.) kommen müssen, wenn die Fällung des citronensauren Kalkes vollständig sein soll.

Die vom unreinen citronensauren Kalke abfiltrirte Kalkwasserlösung enthält die Aepfelsäure. Sie wird mit Salzsäure angesäuert, im gewogenen Becherglase auf 10 g verdampft und mit 350 g absolutem Alkohol nach und nach vermischt. Hierbei scheiden sich noch anwesende Salze des Weines aus. Sollte aber äpfelsaurer Kalk mitfallen, was man dem Niederschlag leicht ansieht, so muss noch etwas Salzsäure tropfenweise zugesetzt werden. Man stellt nun das Becherglas 24 Stunden unter eine Glocke, filtrirt ohne den Niederschlag aufzurühren, versetzt letzteren mit 2 Tropfen Salzsäure, wäscht ihn mit absolutem Alkohol aus, fällt mit Ammoniak wie beim citronensauren Kalk, glüht und berechnet schliesslich den kohlensauren Kalk auf Aepfelsäure, nachdem man 10 mg für beigemengte Citronensäure und ausserdem den noch zu ermittelnden Betrag für mitgefällten bernsteinsauren Kalk abgezogen hat.

Zur Trennung der Bernsteinsäure von der Aepfelsäure begnügte sich Musset nach vielen missglückten Versuchen mit folgendem Verfahren: 1100 g Wein verdampft man unter Zusatz einer dem Schwefelsäuregehalt entsprechenden Menge Chlorcalcium zum Syrup, setzt Sand zu bis die Masse bröcklich wird und dann auf einmal etwa 250 g käuflichen Alkohol, verrührt das Gemenge zart und füllt es in einen Trichter, in dessen Spitze ein kleines Filter steckt und dessen Rohr mit Schlauch und Quetschhahn versehen ist. Nachdem sich der Sand abgesetzt hat, lässt man den Alkohol abfliessen, giesst neuen Alkohol auf, lässt denselben nach einigen Stunden ebenfalls ab und wiederholt dies so lange, als der Alkohol gefärbt und sauer abläuft. Der filtrirte Auszug wird zum Syrup verdampft, in 100 g käuflichem Alkohol gelöst und cubikcentimeterweise unter starkem Rühren mit einer Lösung von Aetzkali in käuflichem Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit Curcumapapier augenblicklich stark bräunt. *) Man lässt absitzen, giesst die noch trübe Flüssigkeit in ein anderes Gefäss, löst den Niederschlag in 10 g Wasser, fällt mit 90 g käuflichem Alkohol, den man unter starkem Rühren auf einmal zusetzt, lässt absitzen, giesst die noch trübe Flüssigkeit zu der

*) Nachdem die Säure gesättigt ist, wird Ammoniak frei und Curcuma färbt sich rothbraun. Ein weiterer Kalizusatz fällt den Zucker und nun erst tritt am Curcumapapier augenblicklich die kastanienbraune Farbe auf. 1—2 cc zu viel schaden nicht.

ersten und wiederholt dieses Lösen und Füllen noch einmal. Die vereinigten Auszüge werden mit Essigsäure entschieden sauer gemacht, und der Rückstand im Wasserbade stundenlang getrocknet. Nachdem Essigsäure und Wasser verjagt sind, fügt man so genau wie möglich 10,5 *g* Wasser zu, löst vollständig auf und fällt mit 99,5 *g* Alkohol (spec. Gew. 0,797), welche man vorher abgewogen hat und unter starkem Rühren auf einmal zusetzt. Das Becherglas wird nun unter eine Glocke gestellt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, worauf man durch etwas Sand, dessen Lage nicht zu dick ist (damit die Flüssigkeit rasch durchgeht) filtrirt. Vom Filtrat wiegt man 100 *g* ab — entsprechend 1000 *g* Wein — verdampft in einem gewogenen geräumigen Becherglase auf 5 *g*, fügt 1 *g* Chlorcalciumlösung (1:2) und 0,5 *g* Ammoniakflüssigkeit zu und fällt mit 230 *g* Alkohol von 0,797 spec. Gew.

Das Becherglas wird, mit einer Glasplatte bedeckt, mehrere Tage lang bei Seite gestellt, da sich der Niederschlag allmählich vermehrt und die Ausscheidung durch den entstehenden kohlensauren Kalk begünstigt wird. Nun wird der Niederschlag, welcher aus bernsteinsaurem, äpfelsaurem, citronensaurem, weinsaurem, kohlensaurem, phosphorsaurem Kalk und Chlorkalium besteht, abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und auf dem Filter mit Wasser behandelt, wobei kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk ungelöst bleiben. Man wäscht vollständig aus, verdunstet die Lösung der Kalksalze, versetzt mit überschüssiger Schwefelsäure und fällt mit Alkohol. Nach 12 Stunden wird filtrirt,*)

*) Will man in der Flüssigkeit die Bernsteinsäure qualitativ nachweisen, so verdunstet man den Weingeist, bringt mit Wasser auf 50 *g*, fällt siedend mit Bleizucker im Ueberschuss, filtrirt heiss, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure bis auf einige Tropfen. Diese Lösung, welche die gesamte Bernsteinsäure enthält, gibt gleichwohl die Eisenreaction nicht, weil sie noch einen Extractivstoff enthält, welcher die Fällung des Eisens durch Bernsteinsäure und Alkalien verhindert. Um denselben zu zerstören mischt man den geringen Verdunstungsrückstand mit einigen Messerspitzen Sand, trocknet scharf aus, füllt die Mischung in ein enges Reagensglas, spannt letzteres fast horizontal ein und erhitzt die am Boden befindliche Sandmischung durch ein ganz kleines Flämmchen bis brenzliche Dämpfe sich nicht mehr entwickeln. Die Bernsteinsäure wird hierdurch nicht verändert, höchstens zum Theil sublimirt (falls nicht zu stark erhitzt war), der störende Begleiter derselben aber zersetzt. Nach dem Erkalten zieht man die kohlige Masse mit verdünntem Ammoniak in der Wärme aus, filtrirt, verjagt das freie Ammoniak und erhält nun nach Zusatz von 20 Tropfen essigsaurem Ammoniak und 1 Tropfen basischem Eisenchlorid die bekannte Fällung.

ausgewaschen, der schwefelsaure Kalk auf dem Filter in Wasser gelöst, die Lösung eingedampft und mit oxalsaurem Ammon gefällt. Der oxalsaure Kalk wird in kohlensauren Kalk übergeführt, von dessen Gewicht 0,028 g abgezogen und der Rest auf Bernsteinsäure berechnet. 0,028 g ist nämlich die Menge des kohlensauren Kalkes, welcher erhalten wird, wenn man aepfelsaures, citronensaures und weinsaures Kali mit Alkohol von 90 Gewichts-Procent mehrere Tage schüttelt, von der Lösung 100 g abfiltrirt, mit Chlorcalcium fällt und den Niederschlag glüht. Bei der Fällung des bernsteinsauren Kalkes bleiben etwa 5 mg Bernsteinsäure in Lösung, welche als Correctur zugezählt werden müssen.

Hätte man nach dieser Methode die Säuren bestimmt und ein erhebliches Mehr im Vergleich zur Bestimmung der Gesamtmenge der freien Säuren gefunden, so müssten noch gebundene Säuren zugegen sein, wie dies in entsäuerten Weinen, namentlich wenn Kali tartaricum verwendet wurde, der Fall ist.

Gegenüber den Einwendungen von C. Schmitt und C. Hiepe*) gegen die von ihm angegebene Methode zur Bestimmung der Aepfelsäure und der Bernsteinsäure im Wein bemerkt R. Kayser,**) dass eine Zersetzung der Aepfelsäure beim Eindunsten mit Salzsäure nur eintritt, wenn letztere in grossem Ueberschuss vorhanden ist; der Fehler, welchen die Löslichkeit des weinsauren Baryts bedinge, sei nur gering. Bei Fällung der Bernsteinsäure müsse genügend Eisenlösung zugesetzt werden um den Einfluss der die Abscheidung beeinträchtigenden Weinbestandtheile aufzuheben.

Als bestes Mittel zum Ausschütteln der Salicylsäure aus Wein empfiehlt Malenfant***) das Chloroform: 50 cc Wein werden mit 20 cc desselben gelinde geschüttelt und zum weiteren Nachweis, bezw. zur colorimetrischen Bestimmung, in bekannter Weise verfahren.

Bei Prüfung des Weines auf Kartoffelzucker nach Nessler und Barth†) muss man die gegebenen Vorschriften genau inne halten. V. Egger††) hat nämlich beobachtet, dass die in einem Weine vorhandenen unvergärbaren Stärkezuckerreste ihre Löslichkeit in Alkohol theilweise verlieren, wenn man den Wein zur Extractdicke abdampft;

*) Diese Zeitschrift **21**, 534.

) Repert. d. analyt. Chemie **2, 342.

***) Journ. de Pharm. et de Chim.; Pharm. Centralhalle **24**, 405.

†) Diese Zeitschrift **21**, 53.

††) Archiv für Hygiene, im Separatabdruck eingesandt.

derselbe darf eben nur zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet werden.

Beiträge zur Frage des Extractgehaltes der Weine, speciell der Tyroler Weine, von E. Mach,*) sowie solche über Extract- und Farbstoffgehalt der Weine von K. Portele,**) können hier nur erwähnt werden, da sie höchstens bei Beurtheilung analytischer Resultate einmal Werth haben dürften.

Der Farbstoff des Rothweines löst sich nach Versuchen von F. Gantter***) hauptsächlich durch Vermittelung der Säure des Mostes, ohne wesentliche Mitwirkung der übrigen Mostbestandtheile, wobei die Concentration der Säure bei mittlerer Temperatur von Einfluss auf die Menge des gelösten Farbstoffs ist; bei höheren Temperaturen (50—100 °) nimmt mit steigendem Säuregehalt die Menge des Farbstoffs nicht mehr zu. Die Menge des in Lösung gehenden Farbstoffes ist bei gleichbleibendem Säuregehalt abhängig von der Temperatur. Den Farbstoff des kaukasischen Rothweins hat Marquis†) isolirt, untersucht und bestimmt. Ich verfehle nicht, auf diese interessante aber im Auszuge nicht gut verwertbare Arbeit aufmerksam zu machen.

Nachweis fremder Farbstoffe. Behandelt man echten Wein mit Kalkmilch im Ueberschuss, so ist der entstandene Niederschlag meist grünlichgelb, bei Gegenwart von Campechefarbstoff dagegen bläulich. Man rührt nun nach D. Boni††) den abfiltrirten Niederschlag mit etwas Wasser an und versetzt tropfenweise mit so viel verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit wieder eine rothe Farbe anzunehmen beginnt; dann wird absoluter Alkohol zugesetzt und von neuem filtrirt. Das Filtrat färbt sich nun bei Gegenwart von Campeche auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniummolybdat purpurroth, während es bei echtem Wein unverändert bleibt. E. Geissler†††) hat diese Reaction bestätigt.

*) Weinlaube 14, 278 u. f.

**) Weinlaube 15, 361.

***) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 16, 1701; vom Verfasser eingesandt.

†) Pharm. Zeitschr. f. Russland 23, 7 u. f. Siehe auch desselben Autors Arbeit „Ueber die Zersetzung des isolirten Pigments des kaukasischen Rothweins“ (ebendasselbst 23, 186).

††) Ann di Chim.; durch Pharm. Centralhalle 23, 593.

†††) Ebendasselbst.

Mit Orseille gefärbter Rothwein soll nach Cotton*) durch folgendes Verfahren rasch und sicher erkannt werden: Der Wein wird mit einem Bleiessigüberschuss gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Das Filter nebst Inhalt zerschneidet man in kleine Stücke und wirft diese in eine Mischung von 10 Theilen Salmiakgeist und 90 Alkohol. War der Wein mit Orseille gefärbt, so wird jetzt derén rothviolette Farbe sofort der Flüssigkeit mitgetheilt. Kein einziger der anderen, sonst benutzten, animalischen, vegetabilischen oder Theerfarbstoffe zeigt ein analoges Verhalten. Entweder wird der ammoniakalische Weingeist dann gar nicht, oder erst nach Stunden, oder in anderer Weise gefärbt.

Nach C. H. Wolff**) eignet sich die bekannte Stearinprobe***) vortrefflich zum Nachweise des gewöhnlichen basischen Fuchsin, besonders wenn man die erkaltete gefärbte Stearinschicht abhebt, trocknet, in Amylalkohol löst und spektroskopisch prüft; dagegen färbt Fuchsin (Säurefuchsin, rosanilinsulfosaures Natron) nur in neutraler Lösung das Stearin blaviolett, eine saure Lösung, wie sie im Wein vorliegt, lässt das Stearin ungefärbt.

Seinen früheren Angaben über den Nachweis von Bordeauxroth†) im Weine fügt Ch. Thomas††) noch zu, dass die in dem betreffenden Weine ausgefärbte und sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschene Seide bei Behandlung mit siedendem Wasser eine Lösung erzielen lässt, welche folgende beiden charakteristischen Reactionen geben soll: 1. Schwefelsäure, tropfenweise in grossem Ueberschuss zugesetzt, bewirkt einen Uebergang der Farbe in Violett, 2. Ammoniak bewirkt einen Uebergang in Kastanienbraun. Bei ungefärbtem Naturwein erhält man eine kaum gefärbte Wasserlösung, welche durch Ammoniak grün gefärbt wird.

Bei Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat in mit Bordeauxroth gefärbtem Weine hält der entstehende Niederschlag hartnäckig den rothen Farbstoff zurück; glüht man den Niederschlag bei sehr allmählich gesteigerter Temperatur, so entwickelt der verbrennende rothe Niederschlag einen aromatischen, zugleich an Naphtalin und Nitrobenzol er-

*) Bull. de Pharm. de Lyon; durch Pharm. Ztg. 29, 221.

**) Rept. der analyt. Chemie 2, 194.

***) Diese Zeitschrift 19, 226.

†) Rosanilinsulfosaures Natron; siehe diese Zeitschrift 21, 431; 22, 122.

††) Rept. de Pharm. 10, 497; Archiv d. Pharm. 221, 305.

innernden Geruch. Aluminiumsulfat und Ammoniumcarbonat geben bei Färbung mit Bordeauxroth einen schön violetten Lack, dagegen wird bei der Reaction mit Tannin und Gelatine solcher Wein wie Naturwein entfärbt, falls eine ausreichende Menge Gelatine zugesetzt war.

Ein anderes, gleichfalls unter dem Namen Bordeauxroth in den Handel kommendes Weinfärbemittel, das Rouge végétal, ist von Guichard*) als Naphtalinfarbstoff**) erkannt worden. Derselbe ist mit tief rother Farbe löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und Amylalkohol, unlöslich in Aether. Schwefelsäure färbt die verdünnte Lösung violettroth, die concentrirte blauviolett, letztere nimmt beim Verdünnen die ursprüngliche rothe Farbe an. Ammoniak ändert die Farbe nicht, Kali und Natron bräunen sie. Nach Ch. Thomas***) erkennt man den Farbstoff (bis 20 cg im Liter) sicher, wenn man unappretirte Flockseide in bekannter Weise†) ausfärbt, abpresst und trocknet. Echter Wein färbt die Seide mehr oder weniger tief violettlila und die Farbe geht auf Zusatz von Ammoniak in eine grüne Nüance über (jedenfalls zeigt die abtropfende Flüssigkeit die grüne Farbe). Das Rouge végétal schlägt sich dagegen granatroth auf der Seide nieder, die Färbung wird durch Ammoniak in Braun übergeführt. Bei einem Gehalte von nur 5 cg im Liter soll die Färbung für ein geübtes Auge noch deutlich erkennbar sein. Alaunhaltige Kreide wird durch Naturwein violettgrau, durch solchen gefärbten Wein roth gefleckt. Carl Amthor††) empfiehlt zum Nachweis desselben Farbstoffes den entgeisteten und eventuell concentrirten Wein†††) mit Schwefelsäure stark anzusäuern, mit Aether auszuschütteln und den ätherischen Auszug über einem Wollfaden verdunsten zu lassen. Letzterer wird bei Gegenwart des Farbstoffs ziegelroth, durch Ammoniak in Violett, dann in Missfarbig übergehend. Nimmt man statt des Aethers Essigäther, so wird der Faden schön rosaroth, durch Ammoniak violett. Schüttelt man 100 cc eines Weines, in wel-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 5, 517; durch Pharm. Centralhalle 23, 280.

**) Reactionsproduct von Diazonaphtalinchlorid auf eine alkalische Lösung von Naphtolsulfosäure. Bezüglich Nachweisung von Naphtalinfarbstoffen vergleiche auch die Angaben von F. König in Asti und von R. Portele (Weinlaube 16, 176).

***) Répert. de Pharm.; durch Pharm. Centralhalle 23, 280.

†) 20 cg Seide und 20 cc Wein werden 6–8 Minuten bei Wasserbadwärme in einer Porzellanschale stehen gelassen.

††) Repert. der analyt. Chemie; vom Verfasser eingesandt.

†††) 100 cc.

chem man Fuchsin oder Rouge végétal constatiren will, mit Amylalkohol, so wird letzterer bei Anwesenheit beider Farbstoffe roth gefärbt. Die rothe Lösung wird, falls Fuchsin vorliegt, durch gelindes Erwärmen mit Ammoniak gänzlich entfärbt; Essigsäure ruft die Färbung wieder hervor. Ist Rouge végétal zugegen, so färbt Ammoniak vorübergehend violett, beim Schütteln und gelinden Erwärmen wird der Farbstoff dem Amylalkohol durch die Ammoniakflüssigkeit völlig entzogen, letztere färbt sich braunroth bis dunkel feuerroth. Setzt man nun Essigsäure zu, so wird die Flüssigkeit im Gegensatz zur Fuchsinlösung fast gänzlich entfärbt. Die rothe Amylalkohollösung hinterlässt beim Verdunsten einen schön rothen Rückstand, welcher durch Ammoniakdämpfe vorübergehend violett wird.

Teinte bordelaise, ein gleichfalls aus Frankreich eingeführtes Weinfärbemittel, ist nach Amthor nichts weiter als eingedickter und vergohrener Heidelbeersaft. Bezüglich der Untersuchung der Teinte gros noir oder Cleve'sches Pulver kann hier nur auf die Angaben von F. König*) (Asti) und Comboni*) verwiesen werden.

A. Dupré hatte früher**) eine Methode zur Untersuchung des Weines auf fremde Farbstoffe angegeben, welche darauf beruhte, dass Weinfarbstoff in einen Leinwürfel von 5 % Gelatinegehalt nur schwer eindringt, während die zur künstlichen Weinfärbung verwendeten Farbstoffe leicht in den Gelatinewürfel eindringen. Der Verfasser trägt nach,***) dass er in neuerer Zeit die Würfel aus einer Gallerte von 10 g trockner Gelatine und 90 g Wasser†) schneide, weil sie in diesem Verhältniss auch im Sommer nicht so zum Zerfließen geneigt seien. Nur Alkannaroth (in den früheren Publicationen irrthümlich Ratanhiaroth bezeichnet) dringt ebensowenig in den Gelatinewürfel ein, wie Weinfarbstoff, unterscheidet sich von demselben jedoch durch sein Absorptionsspectrum und das bekannte Verhalten gegen Ammoniak. Dringt ein Farbstoff in den Gelatinewürfel ein, so wird die spectroscopische Untersuchung einer aus der Mitte des Würfels geschnittenen Scheibe,

*) Weinlaube 15, 559. Bei der bekannten Methode des Nachweises von Fuchsin nach F. König (diese Zeitschrift 20, 459) stören die Naphtalinfarbstoffe nicht.

**) Siehe diese Zeitschrift 18, 497; 21, 430.

***) Journal of the Chem. Soc. 37, 572. — Chemical News 41, 269.

†) In einigen Fällen erwies sich eine 10 % Glycerin enthaltende Gallerte zweckmässig; dieselbe besitzt den Vortheil grösserer Haltbarkeit.

in welcher die einzelnen Farbentöne sehr rein auftreten, bessere Resultate geben, als die spectroscopische Untersuchung des Weines selbst. Den früher aufgezählten Farbstoffen, welche leicht in den Gelatinewürfel diffundiren, fügt Verfasser jetzt noch zu: Die Farbstoffe von *Althaea rosea*, *Dianthus Caryophyllus*, Heidelbeeren, rothen sauren Kirschen und schwarzen Kirschen, *Clematis*, Preisselbeeren, rothen Johannisbeeren, schwarzen Johannisbeeren, Hollunderbeeren, Himbeeren, Klatschrosen, *Ratanhiawurzel*, *Saffran*, Erdbeeren.

Eine Bestimmung des Oenolins und Oenotannins bewirkt F. Jean*) mit Hülfe der von ihm früher angegebenen Jodmethode,**) bezüglich deren praktischer Anwendung hier jedoch nur auf das sehr ausführliche Original Bezug genommen werden kann.

Zur Bestimmung der gerbstoffartigen Substanzen im Wein verwendet Aimé Girard***) gewaschene und gebleichte, aber noch nicht mit Oel polirte Darmsaiten †) (am besten Violin-D-Saiten erster Güte). Nachdem man in einer Probe von circa 1 g die Trockensubstanz bestimmt hat, werden für Rothweine ††) 5 g, für Weissweine 3 g genau abgewogen, 4 bis 5 Stunden in Wasser quellen gelassen, aufgedreht und das Bündel der einzelnen Fäden mit 100 cc Wein 24—48 Stunden lang macerirt. Nach dieser Zeit ist aller Gerb- und Farbstoff des Weines an die thierische Membran abgegeben, der Wein erscheint in Folge dessen farblos und gibt mit Eisenchlorid keine Reaction. Die gegerbten und gefärbten Saiten werden alsdann 2—3 mal mit Wasser gewaschen, erst bei 30—40°, schliesslich bei 100—102° getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der Menge der vorhanden gewesenen gerbstoffartigen Substanzen. Schliesslich dürfte hier noch die Arbeit von Marquis †††) über die quantitative Bestimmung der Weingerbsäure und ihre chemischen Reactionen verglichen mit denen der Galläpfelgerbsäure im Rothwein zu erwähnen sein, welche schätzbares Material enthält, ohne jedoch direct verwertbar zu sein.

Dasselbe gilt von den Beiträgen über das Gypsen der Weine

*) Comptes rendus **93**, 966. Bezüglich eines abgekürzten Verfahrens desselben Autors siehe daselbst **94**, 735.

) Vergleiche diese Zeitschrift **16, 123.

***) Comptes rendus **95**, 185; siehe auch Pharm. Centralhalle **23**, 587.

†) bezogen von Thibouville-Lamy.

††) bei hohem Gerbstoffgehalt muss der Wein mit Wasser verdünnt werden.

†††) Pharm. Zeitschr. f. Russland **22**, 641.

von P. Pichard, *) Bérard, **) Magnier de la Source ***) und Carles, †) welch' letzterer auch das Entgypsen der Weine mit den bekanntlich giftigen Barytsalzen zur Sprache bringt. Entgypste Weine sind fast stets barythaltig.

Wird Schwefelsäure dem Weine zugefügt, so dass die Menge derselben nur gerade ausreichend ist zur Zersetzung des im Weine vorhandenen Weinstein, so bleibt nach Versuchen und Erwägungen von A. und D. Gibertini ††) ein Theil der Schwefelsäure stets frei. Die Verfasser schliessen hieraus, dass ein Wein, in welchem freie Schwefelsäure nicht nachweisbar ist, überhaupt keinen Zusatz von solcher erhalten hat. Zur Prüfung von Wein (oder Essig) auf freie Schwefelsäure lässt E. Pollacci †††) die Flüssigkeit nach Art der bekannten Nessler'schen Probe durch Filtrirpapierstreifen aufsaugen, trennt nach 24—36 Stunden die oberen Enden der Streifen, an welchen eine Concentration der Flüssigkeit durch Verdunstung stattgefunden hat, ab und extrahirt mit Aether. Der Verdunstungsrückstand des letzteren ist dann weiter zu prüfen.

Der Merkwürdigkeit halber mag erwähnt werden, dass A. Barthélemy §) in dem Weine eines Winzers Arsen gefunden hat, welches durch die zum Auswaschen (Reinigen) der leeren Fässer verwendete Schwefelsäure in den Wein gekommen sein soll.

Ueber Rübenwein haben A. Brin §§) und J. Lefort §§§) gearbeitet, doch enthalten diese Arbeiten nichts direct Analytisches. Analysen von Beeren-Obstweinen, welche J. Moritz *†) ausgeführt hat, sowie ein Vortrag von E. List **†) über Süssweine und die von Ber-

*) Comptes rendus **96**, 792; Moniteur scientifique [3. série] **13**, 406.

) Chemical News **48, 22.

***) Moniteur scientifique [3. série] **14**, 203.

†) Journ. de Pharm. et Chim.; durch Journ. of the Chemical Society **42**, 1336; Répert. de Pharm. **10**, 257; durch Arch. d. Pharm. **220**, 776.

††) Annali di Chimica appl. alla Farm. ed alla Medic. **77**, 16; Archiv d. Pharm. **221**, 861.

†††) Deutsch-amerikan. Apotheker-Zeitung **4**, 445.

§) Comptes rendus **97**, 752; Moniteur scientifique [3. série] **13**, 1062.

§§) Dingler's polyt. Journ. **248**, 293.

§§§) Journ. de Pharm. et Chim. [5. série] **5**, 581; durch Journ. of the Chem. Society **42**, 1336.

*†) Chemiker-Zeitung **7**, 1009.

**†) Süssweine, Hamburg, Voss, 1884; vom Verfasser eingesandt.

thelot*) ausgeführten Untersuchungen einiger sehr alter Weine können hier ebenfalls nur erwähnt werden, da sie neue Untersuchungsmethoden nicht bringen. Das Gleiche gilt bezüglich der Aufsätze von H. Fleck**) über die Analyse des Weines in ihrer Bedeutung für die Weinindustrie und von Nessler***) über die Beurtheilung von Wein auf Grund analytischer Daten.

Bestimmung der Härte des Wassers. Bei Ausführung zahlreicher Härtebestimmungen mit Seifenlösung wird das erforderliche Schütteln lästig. G. Loges†) vermeidet dasselbe, indem er durch ein am Ende zur vielfach und fein durchlöcherten Kugel††) sich erweiterndes Messingrohr von circa 4 mm lichter Weite und 15 cm Länge, welches oben einen rechtwinkligen Ansatz von circa 5 cm Länge trägt, einen kräftigen, möglichst gleichmässigen Luftstrom treibt. Lässt man nun den Luftstrom durch das zu untersuchende Wasser treten und tröpfelt gleichzeitig die Seifenlösung zu, so verräth sich ein Ueberschuss an letzterer sofort durch ein plötzliches Steigen des Schaumes bis über den Rand des das Untersuchungsobject enthaltenden Becherglases.†††) Entfernt man die Kugel aus dem Wasser, so sinkt der Schaum sofort zusammen; wird durch ein zweites Anblasen wieder der hochsteigende Schaum erzeugt, so ist die Reaction als beendet anzusehen. Man kann die Seifenlösung rasch zufließen lassen, da man bei einiger Uebung genau erkennt, ob die Reaction sich ihrem Ende nähert. Diese Blase-methode gibt bei Bestimmung der Gesammthärte etwas niedrigere Resultate als die Schüttelmethode, wahrscheinlich weil bei letzterer der Seife zersetzende Kohlensäuregehalt des Wassers voll zur Wirkung kommt, während bei ersterer die Kohlensäure durch den Luftstrom entfernt wird. Bei Bestimmung der bleibenden Härte fallen denn auch die Resultate der Schüttelmethode und der Blasemethode gleich aus.

Ueber die Untersuchung von Soldatenbrod hat W. Lenz§) seine Erfahrungen mitgetheilt. Da die Abhandlung analytisch Neues nicht bringt, kann hier nur auf dieselbe verwiesen werden.

*) Annales de Chimie et de Physique [5. série] **12**, 413; **18**, 390.

) Repert. für analyt. Chemie **2, 260.

***) ebendas. **4**, 33.

†) Chemiker-Zeitung **8**, 69.

††) Der Durchmesser der Kugel beträgt etwa 10 mm; dieselbe besitzt in gleichmässiger Vertheilung etwa 30 äusserst feine Bohrungen.

†††) Verfasser arbeitet nach Boutron und Boudet mit 40 g Untersuchungsobject; die Flüssigkeitsschicht soll in dem Becherglase 2—3 cm hoch sein.

§) Chemiker-Zeitung **8**, 322.