Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 4.

15. August 1910.

20. Band.

Über den Fluorgehalt der Weine.

Von

A. Kickton und W. Behneke.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 5. Juni 1910.]

Die Angaben in der Literatur über das Vorkommen von Fluor im Wein sind sehr verschieden. Es war deshalb für uns von Interesse, durch eigene Versuche uns über einen etwaigen Gehalt von Weinen verschiedenster Art und Herkunft an Fluor zu unterrichten.

Von den zahlreichen in der Literatur angegebenen Verfahren zur qualitativen Prüfung auf Fluorverbindungen, die teils auf der Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure, teils auf Glasätzung durch Fluorwasserstoffsäure sowie auch auf anderen Reaktionen, wie z. B. der Gelbfärbung eines mit Pernambukholzextrakt gefärbten Streifens Filtrierpapier durch Fluorwasserstoffsäure¹⁾ beruhen, wurde die verhältnismäßig leicht und rasch auszuführende Methode von Vandam²⁾ gewählt. Da diese von uns in geringem Maße abgeändert wurde, so möge hier kurz unsere Arbeitsweise mitgeteilt werden:

200 oder 100 ccm Wein wurden in einem Meßzylinder mit 0,5—1 ccm einer 20 0/o-igen Natriumsulfatlösung versetzt, in der Kälte mit 10 ccm einer 10 0/o-igen Bariumacetatlösung kräftig geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und die klare Flüssigkeit abgehebert. Dann wurde mit heißem Wasser wieder auf 100 ccm aufgefüllt und der Niederschlag nochmals absitzen gelassen. Nach dem Abhebern der meist nur noch schwach gefärbten Flüssigkeit, mit der bei zuckerreichen Weinen nunmehr der Zucker zum größten Teil entfernt war, wodurch ein längeres Auswaschen erspart blieb, wurde wiederum auf etwa 50 ccm mit heißem Wasser aufgefüllt und durch ein doppeltes Filter filtriert. War die Flüssigkeit nach dem ersten Auffüllen mit Wasser auch nach längerem Stehen nicht klar geworden, was bei herben Weinen öfters, bei Süßweinen fast nie beobachtet wurde, so wurde sie direkt filtriert.

Der Niederschlag auf dem Filter wurde mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und in einer Platinschale über einem Pilzbrenner bei Dunkelrotglut langsam verascht. Nach dem Befeuchten der Asche mit einigen Tropfen Wassers und Hinzugabe von 3—5 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde sofort ein auf der konvexen Seite mit Paraffin überzogenes und in üblicher Weise mit einem in den Paraffinüberzug geritzten Kreuz und einer Zahl versehenes Uhrglas darüber gedeckt, welches durch Eisstückchen gekühlt wurde. Nach halbstündiger Einwirkung auf dem siedenden Wasserbade wurde das Uhrglas mit heißem Alkohol gewaschen, bis die Paraffinschicht völlig entfernt war, mit Äther nachgewaschen, mit einem Tuche abgerieben und auf eine etwaige Ätzung geprüft. Eine solche tritt, wenn es sich nur um Spuren von Flußsäure handelt, beim Behauchen des Glases deutlicher hervor.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 359.

²⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 617.

Vandam vertritt in seiner Arbeit den Standpunkt, daß auch eine Glasätzung, die erst beim Behauchen des Glases sichtbar wird, als positiv anzusprechen ist, also auf das Vorhandensein von Fluor hindeutet.

Anders urteilen Woodman und Talbot¹⁾, die sich in ihren Ausführungen über die Ätzprobe bei kleinen Mengen von Fluoriden dahin aussprechen, daß der Nachweis von Fluor nur dann als erbracht gelten kann, wenn das Kreuz von beiden Seiten der Glasplatte ohne Behauchen sichtbar ist. Nach unseren Erfahrungen können wir uns dieser Ansicht nicht anschließen, sondern müssen auch Glasätzungen, die erst beim Behauchen sichtbar werden, als positiv ansprechen.

Von wesentlicher Bedeutung für ein deutliches Auftreten der Glasätzung scheint die Art des Glases zu sein, aus dem die verwendeten Uhrgläser hergestellt sind. Im Verlauf der Untersuchungen ergab sich nämlich die Vermutung, daß die zuerst benutzten Uhrgläser aus weicherem bzw. durch Flußsäure leichter angreifbarem Glase bestanden als die später verwendeten; es wurden deshalb Vergleichsätzungen mit 2 Malagaweinen ausgeführt. Während die durch diese Weine hervorgerufenen Ätzungen bei den zuerst verwendeten Uhrgläsern verhältnismäßig tiefe, die Angriffsstellen stark trübende waren, fielen die Reaktionen beider Weine bei den später benutzten Uhrgläsern schwächer und weniger tief aus, wenn sie auch immerhin noch als starke angesprochen werden konnten.

Eine Schätzung der vorhandenen Mengen Fluor aus der Stärke der Glasätzung dürfte somit schon durch die Verschiedenartigkeit des Glases ausgeschlossen sein.

Der Härtegrad bzw. die Zusammensetzung des Glases mag auch darauf einen Einfluß haben, daß Ätzungen, die direkt nur sehr schwach zu erkennen waren, beim Behauchen teils sehr deutlich wurden, teils aber auch nur wenig stärker als vorher erschienen. Ferner wurde beobachtet, daß schwache, erst beim Behauchen erkennbare Ätzungen oft nach 1—2 Tage langem Liegen besser sichtbar wurden, als sofort nach dem Behandeln mit Alkohol und Äther, Abreiben mit einem Tuche und Erkaltenlassen.

Vandam gibt an, daß man aus der Stärke der auftretenden Glasätzung Schlüsse auf die Menge des vorhandenen Fluors ziehen könne. Um diese Angabe nachzuprüfen, wurden von uns Versuche mit bekannten Mengen Fluor angestellt, indem je 100 ccm eines als fluorfrei befundenen Weines bestimmte Mengen einer Fluornatriumlösung, die in 1 ccm 1 mg Fluor enthielt, zugesetzt wurden.

Das verwendete Fluornatrium hatte sich nach vorhergegangener Prüfung als rein erwiesen. Das Ergebnis dieser Versuche war das folgende:

Angewendete Menge Fluor	Fluor-Reaktion	
	direkt sichtbar	erst beim Behauchen sichtbar
0,2 mg	negativ	negativ
0,3 „	„	schwach
0,4 „	„	vorhanden
0,6 „	„	deutlich
0,8 „	vorhanden	—
1,0 „	stark	—
2,0 „	stark	—
3,0 „	deutlich	—
4,0 „	deutlich	—
5,0 „	stark	—
6,0 „	deutlich	—

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 14, 311.

Für die Stärke der Reaktionen wurden hier wie auch bei allen weiteren diesbezüglichen Angaben sowohl für direkt wie für erst beim Behauchen sichtbare Glasätzungen der Reihe nach folgende Bezeichnungen gewählt: stark, deutlich, vorhanden, schwach, sehr schwach.

Aus dem Ergebnis der Versuche ist ersichtlich, daß man aus der Stärke der Reaktion sichere Schlüsse auf die vorhandenen Mengen Fluor auch mit Vergleichsuhrgläsern nicht ziehen kann, da Mengen von 1 mg Fluor und mehr eine deutliche bis starke Reaktion hervorrufen.

Man darf aber annehmen, daß, wenn eine Reaktion erst beim Behauchen sichtbar wird, sicher unter 1 mg Fluor in der angewendeten Flüssigkeitsmenge vorhanden ist.

Um zu prüfen, ob die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf das Glas bei 24-stündigem Stehenlassen in der Kälte ebenso stark ist wie bei halbstündigem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade, welches letztere V and a m empfiehlt, während andere Chemiker, wie uns bekannt geworden ist, die Reaktion in der erst erwähnten Weise vornehmen, wurden verschiedene Weine auf beide Arten geprüft. Die in beiden Fällen bis zur Ausführung der Glasätzung nach der oben beschriebenen Abänderung von V and a m's Methode behandelten Weine, deren Bezeichnungen (No.) den Nummern der weiter unten mitgeteilten Tabellen über die qualitative Prüfung von 139 Weinen entsprechen, ergaben hierbei die folgenden Resultate:

No. des Weines	Fluor-Reaktion	
	nach 1/2-stündiger Einwirkung auf dem Wasserbade	nach 24-stündiger Einwirkung in der Kälte
No. 31	stark	negativ
„ 38	stark	beim Behauchen sehr schwach
„ 46	beim Behauchen deutlich	desgl.
„ 72	„ „ vorhanden	desgl.
„ 122	„ „ deutlich	negativ

Der Arbeitsweise, die Reaktion in der Wärme auszuführen, auf welche sich unsere weiteren Angaben beziehen, dürfte hiernach wegen ihrer größeren Schärfe und Sicherheit sowie kürzeren Zeitdauer der Vorzug zu geben sein.

Auch einem direkten Veraschen des Weines mit nachfolgender Prüfung auf Fluor ist V and a m's Methode vorzuziehen, da nach Angabe von K. Windisch¹⁾ „beim Veraschen fluorhaltiger organischer Stoffe nach dem gewöhnlichen Verfahren stets Verluste an Fluor eintreten.“ Dies wurde auch durch eine von uns vorgenommene Prüfung bestätigt gefunden, da ein Wein, der nach den Angaben V and a m's untersucht, eine starke Fluorreaktion zeigte, nach dem direkten Veraschen eine nur schwache Glasätzung ergab.

Bevor an die Prüfung der Weine herangetreten wurde, war es erforderlich, festzustellen, ob die verwendeten Reagenzien fluorfrei waren. Das Bariumacetat erwies sich als frei von Fluor, und 2 g Natriumsulfat riefen eine erst beim Behauchen des Glases sichtbar werdende schwache Reaktion hervor, desgleichen die Asche von 15 Filtern. Die wiederholt ausgeführte Prüfung mit den bei der Untersuchung der Weine angewendeten Mengen der Reagenzien hingegen ergab immer ein negatives Resultat, sodaß angenommen werden kann, daß eine auftretende Glasätzung stets nur durch Fluoride des Weines hervorgerufen wurde.

Die Ergebnisse der mit den verschiedenartigsten Weinen ausgeführten Untersuchungen auf ihren Fluorgehalt sind in den nachstehenden Tabellen nach Art und Herkunft der Weine zusammengestellt.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 961.

I. Spanische Weine.

A. Malaga-Weine.

No.	Bezeichnung	Herkunft	Extrakt, g in 100 ccm	Angewen- dete Menge des Weines, ccm	Fluor-Reaktion	
					direkt sichtbar	erst beim Be- hauchen sicht- bar
1	Malaga, dunkelrot	Spanien	41,70	200	deutlich	—
2	Malaga	„	20,47	200	stark	—
3	Malaga	„	22,51	200	negativ	negativ
4	Malaga, dunkel	„	25,36	200	deutlich	—
5	Malaga nach Sherry-Art .	„	11,36	200	stark	—
6	Malaga, dunkel	„	21,67	200	„	—
7	Dunkler Traubenwein, Malaga	„	13,23	200	„	—
8	Malaga, dunkel	„	18,71	200	vorhanden	—
9	Malaga-Muskat	„	29,41	200	deutlich	—
10	Malaga	„	19,18	200	stark	—
11	Malaga	„	20,56	200	„	—
12	Malaga	Jerez	22,62	200	schwach	—
13	Roter süßer Malaga . . .	Spanien	20,91	200	negativ	negativ
14	Malaga	„	19,76	200	stark	—
15	Heller Malaga	„	4,24	200	„	—
16	Malaga	Valencia	23,62	200	deutlich	—
17	Malaga	Spanien	29,36	200	stark	—
18	Heller Malaga	„	14,87	200	„	—
19	Malaga	„	—	{ 100 200	{ deutlich deutlich	{ — —

B. Sogenannte Portweine und Tarragonaweine.

20	Tarragona, rot	Tarragona	11,31	200	negativ	schwach
21	Dunkler Tarragona	„	11,05	200	„	vorhanden
22	Portwein, rot	Valencia	11,18	200	deutlich	—
23	Tarragona-Portwein	Tarragona	14,98	200	vorhanden	—
24	Old Tarragona Port	„	12,74	200	negativ	sehr schwach
25	Tarragona-Portwein	„	11,26	200	sehr schwach	stark
26	Spanischer Portwein	Barcelona	9,70	200	vorhanden	—
27	Tarragona-Portwein	Tarragona	10,74	100	negativ	sehr schwach
28	Weißer Tarragona	„	10,92	100	deutlich	—

C. Sogenannte Madeiraweine.

29	Madeira, dunkel	Spanien	5,97	200	deutlich	—
30	Madeira	Malaga	9,99	100	„	—
31	Madeira, golden	Reus	12,64	100	stark	—

D. Sherry.

32	Sherry	Malaga	3,26	200	vorhanden	—
33	Sherry	Jerez	4,34	200	negativ	vorhanden
34	Sherry	Spanien	—	200	„	schwach
35	Sherry	„	—	200	„	sehr schwach
36	Sherry	Jerez	4,41	100	„	„ „
37	Sherry	Spanien	5,69	100	vorhanden	—
38	Sherry	„	3,34	100	stark	—
39	Sherry	Cadix	4,06	100	vorhanden	—

E. Sonstige spanische Weine.

No.	Bezeichnung	Herkunft	Extrakt, g in 100 cem	Angewen- dete Menge des Weines cem	Fluor-Reaktion	
					direkt sichtbar	erst beim Be- hauchen sicht- bar
40	Stiller Naturwein, Muskateller	Malaga	21,54	200	stark	—
41	Herber Muskat	Barcelona	3,14	200	negativ	negativ
42	Rotwein, süß	Reus	10,43	200	„	vorhanden
43	Roter Wein	Tarragona	9,23	200	„	„
44	Andalusier, hell	Spanien	10,25	200	deutlich	—
45	Roter Rioga	„	2,85	200	negativ	vorhanden
46	Weißer Blanco	„	1,97	200	„	deutlich
47	Weißer Landwein	Bilbao	1,91	200	„	vorhanden
48	Roter Verschnittwein . . .	Valencia	3,42	200	„	schwach
49	Rotwein	„	—	100	„	vorhanden
50	Roter Wein	Reus	11,31	100	„	„
51	Andalusier, rot	Spanien	12,71	100	vorhanden	—

II. Portugiesische Weine.

A. Portwein.

52	Portwein	Portugal	10,14	200	negativ	vorhanden
53	Roter Portwein	„	9,34	200	„	deutlich
54	Portwein	„	10,25	200	„	vorhanden
55	Roter Portwein	Oporto	9,10	200	„	negativ
56	Portwein	„	9,62	200	„	schwach
57	Portwein	„	10,43	100	deutlich	—
58	Roter Portwein	„	9,05	100	negativ	sehr schwach
59	Roter Portwein	Portugal	10,01	100	„	deutlich
60	Roter Portwein	Oporto	10,19	100	„	„

B. Madeira.

61	Madeira	Madeira	7,58	200	negativ	negativ
62	Madeira, dunkel	„	6,49	200	„	„
63	Madeira	„	6,25	200	„	deutlich
64	Madeira	„	7,24	200	„	schwach

III. Italienische Weine.

65	Rotwein	Sorrento	1,94	200	negativ	vorhanden
66	Malvasia	Italien	15,50	200	„	„
67	Roter Landwein	„	2,73	200	„	„
68	Landwein	Turin	2,93	100	„	schwach
69	Marsala	Italien	7,86	100	„	vorhanden
70	Marsala	Palermo	8,12	100	„	schwach
71	Rotwein	Italien	5,58	100	„	vorhanden
72	Wein	„	11,44	100	„	„

IV. Griechische Weine.

No.	Bezeichnung	Herkunft	Extrakt, g in 100 ccm	Angewen- dete Menge des Weines, ccm	Fluor-Reaktion	
					direkt sichtbar	erst beim Be- hauben sicht- bar
73	Muskat	Kephalonia, Lixouri	24,85	200	negativ	schwach
74	Griechischer Samos . . .	Athen	23,35	200	„	vorhanden
75	Roter Verschnittwein . .	Korfu	4,42	200	„	„
76	Dessertwein	Griechenland	16,41	200	„	schwach
77	Griechischer Portwein . .	„	14,38	100	„	negativ
78	Roter Verschnittwein . .	„	3,54	100	„	vorhanden
79	Samos	Samos	24,78	100	„	negativ
80	Griechischer Rotwein . .	Griechenland	3,53	100	„	schwach
81	Blutwein	Nauplia	23,22	100	„	„
82	Wein	Piraeus	23,22	100	„	negativ
83	Weißer herber Wein . . .	Patras	1,94	100	„	sehr schwach
84	Griechischer Weißwein . .	Athen	2,84	100	„	schwach
85	Roter Verschnittwein . .	Griechenland	3,50	100	„	„
86	Griechischer Sherry . . .	„	2,81	100	„	negativ

V. Weine aus der asiatischen Türkei.

87	Samos	Smyrna	24,30	200	negativ	schwach
88	Türkischer Samos	Asiatische Türkei	21,83	200	„	vorhanden
89	Türkischer Wein	„	24,43	200	„	„
90	Stiller Naturwein	Smyrna	18,87	200	„	sehr schwach
91	Samos	Asiatische Türkei	21,44	200	„	negativ

VI. Kapweine.

92	Süßer Kapwein	Kapstadt	29,33	200	negativ	vorhanden
93	Süßer Kapwein	Kapland	24,01	200	„	negativ
94	Kapwein, Marke Helderberg	Kapstadt	11,96	200	„	sehr schwach
95	Kapwein	„	22,80	100	„	negativ
96	Kapwein	„	35,52	100	sehr schwach	—
97	Kapwein	Kapkolonie	24,41	100	negativ	schwach
98	Kapwein	Kapland	3,18	100	„	„
99	Dunkler Kapwein	Kapkolonie	23,27	100	„	deutlich

VII. Weine verschiedener Art und Herkunft.

100	Muskateller, Superior . .	Lissabon	19,79	200	negativ	negativ
101	Ungarwein, herber	Ungarn	1,92	200	„	sehr schwach
102	Offener österreichischer Landwein	{ Österreich- Ungarn	1,53	200	„	„ „
103	Weißer Ungarwein	Ungarn	1,85	100	„	schwach
104	Roter Kaukasus-Wein . .	Kaukasus	22,25	100	„	vorhanden
105	Palästina-Wein, Sarona-weiß	Jaffa	2,23	200	„	sehr schwach
106	{ Palästina-Wein, Perle von Jericho	„	23,43	100	„	schwach
107	Rotwein	{ Vereinigte Staaten von Nord-Amerika	—	100	„	„
108	Portwein	San Franzisko	13,73	200	„	vorhanden
109	Kalifornischer roter Portwein	New York	11,65	200	„	„
110	Wein	{ San Juan (Argentinien,	28,01	200	„	schwach

VIII. Französische Weine.

A. Rotweine.

No.	Bezeichnung	Herkunft	Extrakt g in 100 cem	Angewen- dete Menge des Weines cem	Fluor-Reaktion	
					direkt sichtbar	erst beim Be- hauchen sicht- bar
111	Roter Bordeaux	Bordeaux	2,51	200	negativ	deutlich
112	Roter Bordeaux	"	2,34	200	"	vorhanden
113	Roter Bordeaux	"	—	200	"	stark
114	Roter Bordeaux	"	—	200	"	deutlich
115	Roter Bordeaux	"	—	200	"	"
116	Roter Bordeaux	"	—	200	"	schwach
117	Roter Bordeaux	"	2,53	200	"	vorhanden
118	Rotwein	"	—	200	"	schwach
119	Burgunder, rot	Havre	2,25	100	"	"
120	Burgunder, rot	Frankreich	2,80	200	"	vorhanden

B. Weißweine.

121	Weißer Bordeaux	Frankreich	7,65	200	negativ	deutlich
122	Weißer Bordeaux	"	—	200	"	"
123	Weißer Bordeaux	"	6,77	200	"	schwach
124	Weißer Bordeaux	"	5,79	200	"	vorhanden
125	Weißer Bordeaux	"	2,72	200	"	"
126	Stiller Naturwein, Weißwein aus Bordeaux	"	5,61	200	"	deutlich
127	Cette-Wein	"	4,24	200	"	"

IX. Deutsche Weine.

128	Deutscher Weißwein . . .	Deutschland	—	200	negativ	vorhanden
129	Deutscher Weißwein . . .	"	—	200	"	"
130	Deutsche Rebe	"	—	200	"	"
131	Moselrebe	"	—	200	"	deutlich
132	Moselwein	"	1,95	170	"	vorhanden
133	Neefer	"	1,83	100	"	"
134	Niersteiner	"	—	100	"	"
135	Winninger	"	2,18	100	"	"
136	Weißwein	"	1,72	100	"	schwach
137	Deutscher Weißwein . . .	"	2,00	100	"	vorhanden
138	Deutscher Rotwein . . .	"	2,18	170	"	schwach
139	Feiner roter Tischwein . .	"	—	100	"	"

In einer Anzahl von Fällen konnten wegen Mangels an Untersuchungsmaterial nicht 200 cem Wein, entsprechend der Vorschrift Vandam's, sondern nur 100 cem in Arbeit genommen werden. Das Ergebnis der hierbei erhaltenen erst beim Behauchen sichtbaren Reaktionen dürfte sich bei Anwendung von 200 cem etwa um eine Stufe verstärken, also beispielsweise von „beim Behauchen vorhanden“ auf „beim Behauchen deutlich“ und von „beim Behauchen deutlich“ auf „beim Behauchen stark“ hinaufgehen. Das Gesamtbild wird hierdurch kaum verändert.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ergaben fast sämtliche untersuchten Weine mit nur wenigen Ausnahmen eine Reaktion auf Fluorwasserstoffsäure. Es lag nun die Frage nahe, ob sämtlichen Weinen mit positiver Reaktion fluorhaltige Konservierungsmittel zugesetzt waren oder ob den meisten Weinen ein gewisser Fluorgehalt von Natur eigen ist. Als festgestellt kann gelten, daß solche Konservierungsmittel, wie z. B. das von Schaffer¹⁾ angeführte Remarcol oder das von R. Meißner²⁾ erwähnte Antiflorin, eine 94 0/0-ige wasserlösliche Fluorverbindung, sich im Handel befanden und zur Konservierung des Weines benutzt worden sind. Auch Teixeira³⁾ berichtet über Fluorsalze als Weinkonservierungsmittel. K. Windisch gibt ferner an, daß spanische Trauben zum Versand mit einem weißen Pulver, welches Fluoride enthält, bestreut werden, um eine Gärung hintanzuhalten. Trotzdem dürfte aber kaum anzunehmen sein, daß die Behandlung mit derartigen Konservierungsmitteln von der Mehrzahl der Weinproduzenten in den verschiedensten Ländern angewandt wird.

So ist man wohl berechtigt, das sehr verbreitete Vorkommen von Fluor im Wein als ein natürliches anzusehen. Diese Ansicht vertreten unter anderen auch Maurel⁴⁾, der angibt, daß bis zu 0,01 g Fluor im Liter Wein vorkommen können, sowie Schaffer und Treadwell und Koch⁵⁾.

Ottolenghi⁶⁾ führt aus, daß „echte Weine kein Fluor oder höchstens weniger als 1 mg in 100 ccm enthalten, jedenfalls geringere Mengen, als gewöhnlich zur Weinkonservierung benutzt werden. Man wird daher einen Wein, der die Fluorreaktion der Glasätzung zeigt, für einen mit Fluor versetzten erklären müssen. Allerdings wird man, um zu allgemeinen Schlüssen gelangen zu können, Weine aus anderen Provinzen Italiens — es handelte sich im vorliegenden Falle um 25 Proben aus der Provinz Siena — prüfen müssen.“

Nach unseren Ergebnissen dürfte sich der bei der Prüfung von italienischen Weinen gewonnene Standpunkt Ottolenghi's, einen die Fluorreaktion der Glasätzung gebenden Wein als einen mit Fluor versetzten zu erklären, nicht aufrecht erhalten lassen, da schon geringere Mengen als 1 mg in 100 ccm, bis zu welcher Grenze nach Maurel Fluor natürlich im Wein vorkommt, eine ohne Behauchen sichtbare Reaktion ergeben.

Aus den oben tabellarisch zusammengestellten Ergebnissen geht hervor, daß eine stärkere Reaktion, d. h. eine Glasätzung, die ohne Behauchen sichtbar war, mit Ausnahme von 2 Weinen und zwar eines Kapweines (No. 96, direkt sehr schwach) und eines portugiesischen Weines (No. 57, direkt deutlich) nur bei Weinen aus Spanien auftrat. Besonders charakteristisch zeigte sich dies bei den 7 als Madeira bezeichneten Weinen; war ihre Herkunft die Insel Madeira, so war die Reaktion negativ oder erst beim Behauchen bemerkbar, während bei 3 sogenannten Madeira-Weinen spanischer Herkunft deutliche bzw. starke Glasätzungen eingetreten waren. Da kaum anzunehmen sein dürfte, daß im gesamten Weinbaugebiete Spaniens der

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 1015.

²⁾ Weinbau u. Weinhandel 1901, 19, 383.

³⁾ Pharm. Ztg. 1897, 42, 55.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1908, 32, 1177.

⁵⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1904, 43, 469, und diese Zeitschrift 1904, 7, 359.

⁶⁾ Diese Zeitschr. 1907, 14, 429.

Erdboden reicher an Fluoriden ist als in den anderen Weinbau treibenden Ländern und infolge stärkerer Aufnahme von Fluorsalzen durch den Weinstock auch den spanischen Trauben ein größerer Fluorgehalt eigentümlich ist als Trauben anderer Herkunft, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß die spanischen Weine durch irgendeine Behandlungsweise bei der Herstellung des Weines im allgemeinen fluorreicher werden, sei es, daß die verwendete Hefe größere Mengen Fluor enthält oder daß zum Reinigen der Fässer Lösungen von Fluorsalzen benutzt oder die Trauben gleich nach der Lese mit fluorhaltigen Konservierungsmitteln behandelt werden.

Um ein Urteil über das natürliche Vorkommen von Fluoriden in Weintrauben zu gewinnen, wurde eine Probe von etwa 0,5 kg spanischer Trauben der Prüfung auf Fluor unterzogen. Zunächst wurden die Beeren mit destilliertem Wasser gewaschen und das Waschwasser eingedampft und auf Fluor geprüft. Sodann wurden die Kämme für sich verascht, ebenso die Schalen der Weinbeeren, nachdem der Saft ausgepreßt worden war. Der letztere, etwa 320 ccm, wurde, nachdem eine Platinöse voll eines in starker Gärung begriffenen Weines hinzugesetzt worden war, 10 Tage der Gärung überlassen, abfiltriert und 200 ccm des Filtrates nach der Methode von Vandam sowie auch der Rückstand auf dem Filter nach dem Veraschen der Untersuchung auf einen etwaigen Fluorgehalt unterzogen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war folgendes:

	Fluor-Reaktion	
	direkt sichtbar	erst beim Behauchen sichtbar
Waschwasser:	negativ	vorhanden
Kämme:	„	„
Schalen der Weinbeeren:	„	schwach
200 ccm des vergorenen Saftes:	„	deutlich
Rückstand auf dem Filter:	schwach	—

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Trauben mit Fluorsalzen behandelt worden waren, da das Waschwasser eine schwache Glasätzung ergab, wofür eine anderweitige Erklärung fehlt.

Der Beweis, daß in den Weintrauben kleine Mengen Fluor vorkommen, konnte durch diese Versuche nicht als erbracht angesehen werden, da es nicht ausgeschlossen erscheint, daß bei möglicherweise stattgefundener Behandlung der Trauben mit Fluorsalzen die letzteren in geringen Mengen auch in die Pflanzenteile eingedrungen sein und die schwachen positiven Reaktionen der Traubenanteile mit Einschluß des vergorenen und filtrierten Saftes bedingt haben können. Jedenfalls aber waren die erhaltenen Reaktionen ganz erheblich schwächer als bei den spanischen Weinen.

F. Leperre¹⁾ hat in Trauben von Malaga und Kleinasien äußerst geringe Spuren von Fluor gefunden.

Daß sehr geringe Mengen Fluors überall im Pflanzenreiche verbreitet sein können, erscheint K. Windisch nicht unmöglich und dürfte nach dem Eintreten der Fluorreaktion bei rund 90 % der von uns untersuchten 139 Weinproben jedenfalls für Wein anzunehmen sein. Es möge hier nebenbei erwähnt werden, daß auch

¹⁾ Diese Zeitschrift 1910, 19, 394.

in der Asche einer Zigarre Spuren von Fluor durch Glasätzung festgestellt wurden, die erst beim Behauchen des Glases als vorhanden erkennbar waren.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist durch die qualitative Prüfung nicht mit Gewißheit festzustellen, ob ein Wein einen Zusatz von Fluorsalzen erhalten hat oder nicht, da die Stärke der Reaktion, abgesehen von schwachen, erst beim Behauchen sichtbaren Glasätzungen, bei denen auf weniger als 1 mg Fluor in 100 ccm Flüssigkeit geschlossen werden kann, auch an der Hand von Vergleichsuhrgläsern eine Entscheidung über die Höhe des Fluorgehaltes des untersuchten Weines nicht treffen läßt. Ob ein Zusatz von Fluorsalzen stattgefunden hat, dürfte somit beim Eintreten einer direkt sichtbaren Glasätzung nur durch eine quantitative Bestimmung des Fluorgehaltes zu ermitteln sein, vorausgesetzt, daß eine Methode existiert, die genaue Werte ergibt.

Von den in der Literatur angegebenen Verfahren wurde die Methode von Treadwell und Koch¹⁾ gewählt, da sie, ohne eine komplizierte Apparatur zu erfordern, eine einfache und schnelle Ausführbarkeit bei richtigen Ergebnissen versprach. Diese Annahme wurde jedoch nicht bestätigt gefunden.

Es möge hier kurz auf die Methode eingegangen werden:

100 ccm des zu prüfenden Weines werden mit Natronlauge — durch Natriumcarbonatlösung würde nach Angabe von Treadwell und Koch durch die freigemachte Kohlensäure Fluorwasserstoffsäure mitgerissen werden — schwach alkalisch gemacht, mit Silbernitratlösung zwecks Entfernung der Phosphate (sowie des Farbstoffes) versetzt, auf 250 ccm gebracht und filtriert. In 200 ccm des Filtrats wird das überschüssige Silbernitrat durch Zusatz von Chlornatriumlösung gefällt, auf 250 ccm aufgefüllt und in 175 ccm des Filtrats, entsprechend 56 ccm Wein, nach dem Zusatz von 3—4 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Natriumcarbonatlösung das Fluor durch Calciumchloridlösung in großem Überschuß heiß als Fluorcalcium gefällt.

Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Glühen des Niederschlages bei Dunkelrotglut während 10 bis 20 Minuten wird derselbe, der neben Fluorcalcium mehr oder weniger bedeutende Mengen kohlen-sauren Kalkes bzw. Calciumoxyd enthält, nach Treadwell und Koch in folgender Weise weiterbehandelt: „Man fügt 2—4 ccm $\frac{3}{2}$ N.-Essigsäure (je nach der Menge des zu extrahierenden Kalkes) hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und läßt in der Kälte stehen, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. Hierauf erhitzt man mit aufgedecktem Uhrglase etwa 40 Minuten im Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit den Niederschlag mittels eines Platinspatels oder Glasstabes zerdrückt. Jetzt entfernt man das Uhrglas und verdampft zur Trockne, befeuchtet mit 2 Tropfen Essigsäure, behandelt mit Wasser und dekantiert sorgfältig durch ein kleines Filter, sodaß die Hauptmenge des Niederschlages im Tiegel verbleibt und nur ein kleiner Teil desselben auf das Filter gelangt. Das Auswaschen durch Dekantation wird solange fortgesetzt, bis das Filtrat nur noch eine sehr geringe Trübung mit Ammoniumoxalat gibt. Das Filter wird getrocknet und von dem daran haftenden Niederschlag soviel wie möglich zur Hauptmenge in den Tiegel gebracht, den man unterdessen ebenfalls getrocknet hat. Man äschert das Filter in der Platinspirale ein und bringt die Asche in den Tiegel, glüht einige Minuten bei Rotglut, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Nach dem Wägen wiederholt man die Behandlung mit Essigsäure, Extrahieren mit Wasser, Filtrieren, Trocknen und

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1904, 43, 469 und diese Zeitschrift 1904, 7, 359.

Wägen so oft, bis keine größere Gewichtsabnahme als 0,0005 g stattfindet, und benutzt die vorhergehende Wägung zur Berechnung des Fluors“.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode nachzuprüfen, wurden verschiedenen Weinen, welche negative oder beim Behauchen der Uhrgläser nur sehr schwach sichtbare Reaktionen auf Fluor ergaben, bekannte Mengen gelösten Fluornatriums zugesetzt und versucht, diese durch die quantitative Bestimmung wieder zu ermitteln. Da Treadwell und Koch mitteilen, ihre Methode ergebe bei einem Gehalt von über 5 mg Fluor in 100 ccm Wein annähernd richtige Werte, während sie bei einem Gehalt des Weines von weniger als 5 mg in 100 ccm mit erheblichen Fehlern behaftet sei, so wurden bei den Versuchen größere Mengen Fluor (6—25 mg auf 100 ccm Wein) in Anwendung gebracht. Doch auch hierbei konnten selbst nur annähernd richtige Ergebnisse meistens nicht erzielt werden, sodaß diese quantitative Bestimmung des Fluors einer Verbesserung bedarf, wenn sie in allen Fällen, in denen es sich darum handelt, festzustellen, ob ein Wein mit Fluorsalzen behandelt ist oder nicht, soll ausschlaggebend sein können.

In der mitgeteilten Methode wurden einige unzureichende Angaben gefunden, sodaß von uns verschiedene Abänderungen in der Arbeitsweise versucht werden mußten. So z. B. wäre es wünschenswert gewesen, wenn über den Zusatz der Chlorcalciumlösung zur Fällung des Fluors genauere Vorschriften gemacht worden wären und zwar sowohl bezüglich der Konzentration wie über die annähernde Anzahl der anzuwendenden Kubikzentimeter der Lösung. Ferner erwähnen Treadwell und Koch an dieser Stelle nicht, ob bei dem Befeuchten des Glührückstandes mit 2 Tropfen Essigsäure die $\frac{3}{2}$ -normale oder konzentriertere Säure zur Anwendung kam. Weiterhin ist nicht zu ersehen, ob bei dem wiederholten Behandeln mit Essigsäure mit dem Zusatz von 2—4 ccm Essigsäure begonnen, darauf eingedampft, mit 2 Tropfen Essigsäure versetzt und extrahiert werden soll, oder ob die erstere Behandlung in Fortfall kommt, sodaß der wiederholt geglühte Niederschlag direkt der Behandlung mit 2 Tropfen Essigsäure, Extrahieren mit Wasser u. s. w. unterworfen wird.

Auch die Angabe von Treadwell und Koch hinsichtlich des Glühens des Niederschlages (10—20 Minuten bei Dunkelrotglut) konnten wir auf Grund folgender Beobachtungen nicht für ausreichend erachten: Der Glührückstand besaß meistens eine grauschwarze Farbe. Beim schwachen Glühen wurde die den Boden des Tiegels bedeckende Schicht rötlichgelb bis gelb, die darüber befindliche Menge des Rückstandes behielt jedoch ihre dunkle Farbe bei, sodaß hiernach in den unteren Schichten die organische Substanz völlig zerstört war, während dies bei der oberen nicht der Fall war. Je nach der Menge des Rückstandes war die Farbe desselben nach 10 bis 20 Minuten dauerndem Glühen heller oder dunkler. Der als Endresultat zur Wägung gebrachte Rückstand war in den meisten Fällen braun bis schwarzbraun gefärbt. Genauere Angaben über die erforderliche Beschaffenheit des Glührückstandes wären daher bei einer so diffizilen Bestimmung sehr erwünscht gewesen.

Bei etwa 25 Versuchen, die erwähnten Mengen zugesetzten Fluors im Wein zu bestimmen, wurden Abänderungen der Methode in der Weise getroffen, 1. daß bei verschiedenen Versuchen verschiedene Mengen einer 20%-igen Chlorcalciumlösung zur Fällung verwendet wurden, oder 2. daß beim Behandeln des Glührückstandes mit Essigsäure variiert wurde, indem zum Extrahieren konzentriertere oder $\frac{3}{2}$ N.-Essigsäure verwendet und mit der Menge der Essigsäure von 0,5 ccm bis herunter zu zwei

Tropfen gewechselt oder 3. nach dem Befeuchten mit den vorgeschriebenen 2 Tropfen Essigsäure direkt mit Wasser behandelt oder erst zur Trockne eingedampft und dann erst mit Wasser extrahiert wurde, ferner 4. daß kaltes oder heißes Wasser zum Extrahieren benutzt wurde, oder 5. daß endlich der Rückstand mehr oder weniger scharf geglüht wurde. Bei fast allen diesen Versuchen wurden sowohl bei Verwendung herber wie süßer Weine sehr ungenaue Ergebnisse erhalten, die zur Beurteilung der tatsächlich vorhandenen Mengen des Fluors keinen Anhalt geben konnten, da die gewogenen Mengen des Fluorcalciums gewöhnlich erheblich geringer waren, als sie nach den vorhandenen Mengen des Fluors hätten gefunden werden müssen, und häufiger selbst noch nicht die Hälfte des berechneten Wertes erreichten.

Diese ungünstigen Ergebnisse wurden von Dr. J. Angerhausen, der die Methode auf unsere Veranlassung ebenfalls bei 3 fluorfreien Weinproben mit 5, 10 und 20 mg Fluor entsprechenden Zusätzen von Fluornatrium auf je 100 ccm Wein nachprüfte, bestätigt gefunden. In allen 3 Fällen wurde nur annähernd die Hälfte des zugesetzten Fluors wiedergefunden.

Es wurden allerdings auch bei den geringsten angewandten Zusätzen von Fluornatrium, welche 5, 6 und 8 mg Fluor in 100 ccm Wein entsprachen, in der vorletzten Wägung noch Mengen des Glührückstandes erhalten, aus denen sich mindestens noch mehrere mg Fluor in 100 ccm Wein berechneten. Bei entsprechenden Ergebnissen bei einem Wein mit starker qualitativer Reaktion auf Fluor dürfte deshalb unter Berücksichtigung der Angabe Maurel's, daß Fluor im Wein bis zu 0,01 g im Liter natürlich vorkommt, auf einen Zusatz von Fluorverbindungen zu schließen sein.

Zwecks Feststellung, ob aus einer wässerigen Fluornatriumlösung durch Chlorcalcium das Fluor quantitativ als Fluorcalcium ausgefällt wird und nach Behandeln mit Essigsäure als solches zur Wägung gebracht werden kann, wurden 20 ccm der oben erwähnten Fluornatriumlösung, entsprechend 20 mg Fluor, mit Natriumcarbonatlösung und Chlorcalciumlösung versetzt und nach Vorschrift weiter behandelt. Nach zweimaligem Behandeln mit $\frac{3}{2}$ N.-Essigsäure wurden 39 mg Glührückstand als Endresultat gewogen, welche 18,98 mg Fluor entsprachen.

In einigen Fällen wurde der im wesentlichen aus Fluorcalcium bestehende Glührückstand der letzten Wägung von uns nach dem Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Glühen gewogen, welche Bestimmung auch von Treadwell und Koch ausgeführt worden ist. Es wurden hierbei mit der unter Annahme der Glührückstände als reines Fluorcalcium berechneten Menge schwefelsauren Kalkes nur annähernd übereinstimmende, stets etwas zu niedrige Werte erhalten, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist:

No. des Weines	Zusatz von Fluornatrium, entsprechend Fluor in 100 ccm	Gewogener Glührückstand	Nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen gewogen	Calciumsulfat (CaSO_4) berechnet
No. 22	—	0,0047 g	0,0079 g	0,0082 g
„ 108	0,0090 g	0,0076 „	0,0114 „	0,0132 „
„ 108	0,0060 „	0,0073 „	0,0117 „	0,0127 „
Versuch mit Fluor in wässriger Lösung	0,0200 „	0,0387 „	0,0655 „	0,0673 „

Die besonders bei den beiden Versuchen mit dem Wein No. 108 verhältnismäßig großen Differenzen zwischen dem gefundenen Glührückstand nach dem Ab-

rauchen mit Schwefelsäure und dem berechneten schwefelsauren Kalk dürften vornehmlich durch Verunreinigungen der Rückstände, z. B. durch Eisenoxyd zu erklären sein, die aus dem Wein herstammten und in den Glührückständen verblieben sind. Auf den Eisengehalt der Glührückstände kommen wir später noch zurück.

Wo die hauptsächlichste Fehlerquelle der Methode von Treadwell und Koch zur quantitativen Bestimmung des Fluors zu suchen ist, darüber kann unsererseits ein sicheres Urteil nicht abgegeben werden. Wahrscheinlich ist, daß verschiedene Umstände zusammenwirken, um so große Differenzen zwischen der zugesetzten und wiedergefundenen Menge Fluor, wie die von uns erhaltenen zu verursachen, so z. B. eine nicht vollständige Ausfällung des Fluors durch Chlorcalcium bei Anwesenheit der organischen Stoffe des Weines, was auch K. Windisch in seiner Abhandlung über fluorhaltige Weine und Moste auf Grund seiner Untersuchungen und Bestätigung von anderer Seite für erwiesen hält, ferner die schwache Löslichkeit des Fluorcalciums in Essigsäure und Wasser, die Treadwell und Koch in ihrer Arbeit nachgewiesen haben, sowie der Verlust an Fluor beim Glühen des Niederschlages bei Gegenwart organischer Stoffe, die in Form von Filterkohle im Rückstand noch vorhanden sind. Möglicherweise kommt auch noch ein weiterer Verlust an Fluor beim Behandeln des Glührückstandes mit Essigsäure infolge der Entwicklung von Kohlensäure in Frage. Ein Fortgehen von freier Fluorwasserstoffsäure hierbei konnten jedoch weder wir noch Dr. Angerhausen mittels aufgedeckten Uhrglases durch Ätzung des Glases nachweisen.

Hingegen konnte durch Versuche festgestellt werden, daß in den Waschwässern, welche beim wiederholten Extrahieren des Rückstandes und Filtrieren der Flüssigkeit erhalten und von denen 6—8 vereinigt wurden, nach dem Eindampfen mit oder ohne Zusatz von Alkali, wobei sich oft Flocken von Eisenhydroxyd abschieden, stets Fluor durch die Reaktion der Glasätzung, meist direkt deutlich bis stark, zuweilen schwächer und erst beim Behauchen sichtbar, nachzuweisen war. Selbst bei nur 2 und 3 vereinigten Waschwässern, die zum Schlusse der Untersuchung zusammen gegeben wurden, traten nach dem Eindampfen zur Trockne bei der Prüfung auf Fluor ohne Behauchen deutlich sichtbare Glasätzungen ein.

Hierdurch dürfte erwiesen sein, daß beim Extrahieren des Rückstandes Fluor verloren gehen kann. Daß hierbei Verluste eintreten können, scheint von Treadwell und Koch außer an anderen Stellen ihrer Arbeit auch dadurch anerkannt zu sein, daß sie nicht das Ergebnis der letzten Wägung, sondern dasjenige der vorhergehenden als das maßgebende annehmen, welches um 0,5 mg höher liegen kann. Hiernach kann angenommen werden, daß bis zu 0,5 mg Fluorcalcium bei jeder Auswaschung gelöst werden können. Hat man die Auswaschungen bis zu etwa 20-mal vorzunehmen, wie es bei unseren Versuchen beim Befeuchten des Rückstandes mit nur 2 Tropfen Essigsäure vorkam, um eine Gewichtsabnahme von höchstens 0,5 mg zu erreichen, so erhellt, daß hierbei eine recht beträchtliche Menge von Fluorcalcium für die Wägung verloren gehen kann.

Außerdem ist zu beachten, daß der zur letzten Wägung gekommene Glührückstand nicht aus reinem Fluorcalcium bestand, sondern daß demselben noch Eisenoxyd beigemengt war, das häufig schon am Aussehen des Rückstandes erkannt werden konnte und sich durch Rhodankalium deutlich nachweisen ließ. Wenn auch das im Wein vorhandene Eisen, welches durch Kochen mit kohlensaurem Natrium ausgefällt wird und in den Niederschlag gelangt, zum Teil wieder durch die Behandlung mit

Essigsäure gelöst wurde, was sich beim Eindampfen der Waschwässer durch Abscheidung von Flocken von Eisenhydroxyd ergab, so enthält der Glührückstand gewöhnlich doch noch soviel Eisenoxyd, daß dieses bei dem Resultat kaum vernachlässigt werden kann, sondern quantitativ bestimmt und in Abrechnung gebracht werden mußte.

Diese Bestimmung, welche durch Abrauchen des Glührückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure, Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Reduktion und Titration mit $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung erfolgte, wurde bei 4 Weinen ausgeführt, bei denen der Glührückstand die charakteristische bräunliche Farbe beigemengten Eisenoxyds zeigte. Es wurden die in der folgenden Zusammenstellung mitgeteilten Werte erhalten:

Wein	Zusatz von Fluor- natrium, ent- sprechend Fluor in 100 cem	Gewogener Glührückstand	Gefunden Eisenoxyd	Gefunden Fluor in 100 cem
No. 22	0	5,0 mg	1,3 mg	3,2 mg
„ 40	0	4,0 „	0,9 „	2,7 „
„ 86	10 mg	8,1 „	0,8 „	6,4 „
„ 86	20 „	12,6 „	0,6 „	10,4 „

Hiernach ergibt z. B. der Wein No. 22, bei dem 5 mg Glührückstand gewogen wurden, welche als reines Fluorcalcium angenommen, 4,3 mg Fluor in 100 cem entsprechen würden, nach Abzug der 1,3 mg Eisenoxyd nur 3,2 mg Fluor in 100 cem. Das ist ein Unterschied, der bei solchen geringen Mengen schon wesentlich in Betracht kommt.

Schließlich wollen wir nicht unerwähnt lassen, daß die Ausführung dieser Bestimmung des Fluors gewöhnlich außerordentlich zeitraubend war, besonders wenn das Befeuchten des Glührückstandes mit nur 2 Tropfen Essigsäure vorgenommen wurde. In den meisten Fällen wurden über 10 Wägungen notwendig. Da in 7 Stunden nur etwa 5 Wägungen mit den dazwischenliegenden Vorbereitungen ausgeführt werden konnten, so ergibt sich, daß, falls etwa 20 Wägungen bis zur annähernden Gewichtskonstanz erforderlich werden, unter Umständen ungefähr eine Woche gebraucht werden kann, um eine Bestimmung zu Ende zu führen.

Obwohl, wie aus unseren Ausführungen hervorgehen dürfte, ein annähernd genaues Ergebnis nach der Methode von Treadwell und Koch nicht zu erwarten ist, wurde doch die Fluorbestimmung nach diesem Untersuchungsgange in einigen aus den Weinen, die eine deutliche bis starke Reaktion ergeben hatten, beliebig ausgewählten Proben ausgeführt, um wenigstens einigermaßen ein Bild von der Höhe ihres Fluorgehaltes zu gewinnen. Bei diesen Bestimmungen wurden zur Fällung des Fluors 6—8 cem der 20%igen Chlorcalciumlösung und zum Lösen des Kalkes $\frac{3}{2}$ N.-Essigsäure verwendet und zwar je nach der Menge des Glührückstandes 0,5 cem bis herunter zu 2 Tropfen. Betrug beispielsweise die Menge des Rückstandes annähernd 200 mg, so wurden 0,5 cem, bei 100 mg Rückstand 0,3—0,4 cem, bei 50 mg 4 Tropfen und bei 30 mg und weniger bis zur annähernden Gewichtskonstanz 2 Tropfen der verdünnten Essigsäure angewendet. Hierdurch kamen wir etwas schneller zum Ziele und vermieden das allzuhäufige Extrahieren.

Der bei derselben Behandlungsweise bei 5 untersuchten spanischen Süd-Weinen zuerst erhaltene Glührückstand fiel sehr verschieden groß aus. Es wurden für denselben der Reihe nach folgende Werte erhalten: 229 mg, 183 mg, 26 mg, 153 mg und 18 mg. Eine Erklärung für diese Erscheinung konnte bislang nicht gefunden werden.

Der gefundene Fluorgehalt dieser Weine geht aus der folgenden Tabelle hervor:

No.	Bezeichnung	Extrakt in 100 ccm	Fluor- Reaktion, direkt sicht- bar	Fluor, in 100 ccm	Fluor, als Fluorna- trium in 100 ccm
7	Malaga	13,23 g	stark	5,0 mg	11,1 mg
14	Malaga	19,76 „	stark	3,9 „	8,6 „
22	Spanischer Portwein	11,18 „	deutlich	3,2 „	7,1 „
38	Sherry	3,34 „	stark	2,1 „	4,6 „
40	Muskateller aus Malaga . . .	21,54 „	stark	2,7 „	5,6 „

Bei den Proben No. 22 und 40 wurde, wie oben erwähnt, der Gehalt des Glührückstandes an Eisenoxyd ermittelt und bei der Berechnung des Fluorgehaltes berücksichtigt.

Da die erhaltenen Werte für den Fluorgehalt der von uns in dieser Hinsicht quantitativ untersuchten Weine wahrscheinlich zu niedrig ausgefallen sind, so dürfte damit zu rechnen sein, daß diese Weine noch größere Mengen Fluor enthielten, als 4,6 g bis 11 g Fluornatrium auf ein Hektoliter entspricht. Daß Fluor in solchen Mengen von Natur im Weine vorkommt, dürfte kaum anzunehmen sein, vielmehr wird für spanische Weine ein Zusatz von fluorhaltigen Konservierungsmitteln in Frage kommen, wie schon bei der Besprechung der qualitativen Ergebnisse erwähnt wurde.

Auch 9 weitere von Dr. Angerhausen nach Treadwell und Koch auf ihren Fluorgehalt untersuchte spanische Weine vom Charakter der Südweine mit direkt sichtbarer deutlicher bzw. starker Reaktion ergaben durchweg höhere Werte als 1 mg Fluor in 100 ccm. Bei diesen Proben wurden 1,2 mg, 1,4 mg, 1,7 mg, 1,8 mg, 1,8 mg, 2,0 mg, 2,1 mg, 2,4 mg und 2,5 mg Fluor in 100 ccm Wein gefunden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Unsere Ergebnisse lassen sich im wesentlichen zusammenfassen, wie folgt:

1. Die qualitative Prüfung der Weine auf einen Fluorgehalt nach Vandam erwies sich als sehr brauchbar.

2. Die Stärke der Glasätzung läßt bei einem Gehalt von 1 mg und mehr Fluor in der angewendeten Menge des Weines nicht auf die Menge des vorhandenen Fluors schließen. Bei schwachen Reaktionen jedoch, die bei Anwendung von mindestens 100 ccm Wein erst beim Behauchen des Glases sichtbar werden, kann auf weniger als 1 mg Fluor in 100 ccm des Weines geschlossen werden, Mengen, die als Zusatz von Fluorverbindungen nicht in Betracht kommen dürften.

3. Fluor wurde in den meisten untersuchten Weinen verschiedenster Art und Herkunft gefunden. Da die erhaltenen Reaktionen, abgesehen von einem portugiesischen und etwa der Hälfte der untersuchten spanischen Weine, welche deutliche bis starke Glasätzungen ergaben, so schwach waren, daß auf einen Zusatz von fluorhaltigen Konservierungsmitteln nicht geschlossen werden konnte, so muß ein sehr verbreitetes natürliches Vorkommen von Fluor im Weine angenommen werden.

4. Die Methode zur quantitativen Bestimmung des Fluors im Wein nach Treadwell und Koch weist erhebliche Fehlerquellen auf, welche gewöhnlich ein

wesentlich zu niedriges Resultat erhalten lassen; sie kann daher als ein quantitativer Untersuchungsgang in ihrer bisherigen Form nach unseren Ergebnissen nicht angesehen werden. Die von uns nach dieser Arbeitsweise bei den beliebig ausgewählten deutlich fluorhaltigen spanischen Südweinen gewonnenen Resultate lassen jedoch auf einen wesentlich höheren als den natürlichen Fluorgehalt in diesen Weinen schließen. Hiernach sowie wegen der fast ausschließlich bei spanischen Südweinen beobachteten deutlichen bis starken Fluorreaktion erscheint die Annahme berechtigt, daß die Südweine in Spanien vielfach einen Zusatz von fluorhaltigen Substanzen erfahren, oder daß dort durch unsorgfältiges Arbeiten bei der Herstellung oder durch Einfüllen der Weine in mit Lösungen von Fluorsalzen gereinigte Fässer, aus denen die Fluorsalze nicht genügend entfernt waren, oder auf ähnliche Weise häufig verhältnismäßig größere Mengen von Fluorsalzen in den Wein gelangen.

Über das Vorkommen von Formaldehyd in Zuckerfabrikserzeugnissen.

Von

P. A. Yoder und W. G. Taggart.

Mitteilung aus der Louisiana Sugar Experiment-Station in Audubon Park,
New Orleans.

[Eingegangen am 13. Mai 1910.]

In den warmen Ländern der Rohrzuckererzeugung besteht für den frischen Zuckersaft die Gefahr, sehr leicht in Gärung überzugehen. Wenn daher in den Zuckerfabriken die Klärung und Kochung aus irgend einem Grunde unterbrochen wird, so kann in verhältnismäßig kurzer Zeit eine so starke Zersetzung eintreten, daß beträchtliche Verluste an Saccharose verursacht werden; ja es ist sogar möglich, daß dadurch der Saft für die Fabrikation von Zucker überhaupt untauglich wird. Dies kann durch einen angemessenen Zusatz von Formaldehyd leicht vermieden werden. Auch für einen anderen Zweck ist die Verwendung von Formaldehyd in der Zuckerfabrikation vorgeschlagen worden, nämlich als Klärungsmittel.

Man nimmt nun allgemein an, daß dieser Zusatz von Formaldehyd bei der Eindickung des Zuckersaftes fortgekocht wird. Unseres Wissens ist indessen diese Behauptung bisher durch exakte Versuche weder bestätigt noch widerlegt worden. Wir haben es daher unternommen, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand auszuführen, die zwar nicht erschöpfend sind, deren Ergebnisse jedoch für Zuckerfabrikanten und Nahrungsmittelchemiker von Interesse sein dürften.

Für die Ausarbeitung der Einzelheiten der zur Bestimmung des Formaldehyds angewendeten Methode, wie auch für die aus den Ergebnissen gezogenen Schlüsse und für die Abfassung dieses Berichts ist der erstere von uns allein verantwortlich.

Unsere Arbeit wurde durch einige kürzlich erschienenen Veröffentlichungen einigermaßen kompliziert, nach denen bei der Caramelisierung von Zucker, ja sogar schon beim Kochen von Zuckerlösungen Formaldehyd gebildet wird. In diesem Sinne berichten