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

Beiträge zur qualitativen Analyse des Weinlaubs.

Von

C. Neubauer.

Seit Jahren mit der qualitativen Analyse des Weinlaubs beschäftigt, verarbeitete ich im letzten Sommer eine Quantität von ca. 50 Kilogramm. junger Rebtriebe nach folgendem Verfahren, das zu einigen nicht uninteressanten Resultaten führte. — Das im Monat Juni 1872 gesammelte frische Reblaub wurde zerschnitten, mit Wasserzusatz zerquetscht und darauf in einer der Kochhitze nahen Temperatur mit Wasser vollständig erschöpft. Die abcolirte Flüssigkeit klärte sich nach Zusatz von Eiweiss in der Siedehitze vollständig, so dass nach beendigter Coagulation, die sonst so langsam verlaufende Filtration mit grösster Leichtigkeit von Statten ging. Die klare, dunkel weingelb gefärbte Flüssigkeit wurde über Gasöfen verdunstet und nach genügender Concentration längere Zeit zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Es schieden sich hierbei neben ganz bedeutenden Mengen weinsaurer Salze (Weinstein und weinsaurer Kalk) auch geringe Mengen von Gyps aus. Im Mittel von 6 quantitativ mit je 500 Grm. Reblaub ausgeführten Bestimmungen, wurden auf diese Weise durch einfaches Auskrystallisiren 5,5 Grm. roher Weinstein gewonnen; 1 Kilogr. frisches Reblaub liefert also durchschnittlich 11 Grm. Weinstein und da ein Morgen Weinberg, nach meinen Bestimmungen auf dem Neroberge bei Wiesbaden, durchschnittlich 1986 Kilo sog. Gipfeln im Monat August liefert, so beträgt mithin die Weinsteinmenge pro Morgen 21,85 Kilogramm., welche allein in den abgeschnittenen Gipfeln enthalten sind und durch einfaches Auslaugen und Krystallisirenlassen gewonnen werden können.

1. Behandlung der Mutterlauge mit Aether.

Zur weiteren Behandlung wurde die von den Krystallisationen abgegossene Mutterlauge mässig mit Wasser verdünnt und darauf in einer geräumigen Stöpselflasche mit grossen Mengen von Aether (10 bis 12 Pfd.) nach und nach ausgeschüttelt. Bei dieser Operation bildet der Aether mit

der Extractlösung meistens eine emulsionsartige Masse, aus welcher sich der Aether nur sehr langsam und schwierig wieder ausscheidet. Setzt man jedoch der Mischung eine gewisse, durch einen Versuch im Kleinen zuvor annähernd bestimmte Menge von Alkohol zu, so erfolgt sehr bald nahezu vollständige Trennung beider Flüssigkeiten, so dass der Aether jetzt leicht und ziemlich vollständig von der Extractlösung mit einem Heber abgezogen werden kann.

Von der goldgelb gefärbten aetherischen Lösung wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und schon während dieser Operation scheiden sich bräunlich gefärbte rhombische Kryställchen als Krystallmehl in ziemlich erheblicher Menge aus. Ich bezeichne diesen Körper mit A.

Ueberlässt man darauf die Mutterlauge in flachen Glasschalen der Selbstverdunstung, so vermehrt sich die Krystallisation bald und neben den eben genannten grösseren, bräunlich gefärbten Krystallen scheidet sich eine eigelbe Masse aus, die aus haarfeinen, gelben mikroskopischen Nadeln besteht, die nicht selten zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Ich bezeichne diesen Körper mit B. Endlich bemerkt man nach längerer Zeit einen dritten Körper, der sich in grösseren runden, aus dickeren Krystallnadeln bestehenden Drusen in ziemlicher Menge ausscheidet und den ich mit C bezeichnen will. Die Gesamtmenge dieser krystallisirten Körper ist jedoch nur sehr gering, im Ganzen wurden aus 50 Kilogr. frischen Weinlaubs höchstens 1—1,5 Grm. erhalten.

Sämmtliche Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und nachdem die braune Mutterlauge abgelaufen ist, mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen. Behandelt man die Krystallmasse darauf mit starkem kaltem Alkohol, so lösen sich die Krystalle B und C auf, während das sich zuerst ausscheidende bräunliche Krystallmehl in dem Alkohol unlöslich zurückbleibt.

Dieser Körper A ist in Wasser und Alkohol selbst bei der Siedehitze unlöslich und auch Aether nimmt ihn in dieser krystallinischen Form nur spurenweise auf. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Beim Erhitzen im Proberöhrchen entwickelten sich sauer reagirende Dämpfe und zurück blieb eine ziemlich feste Kohle, die auf dem Platinblech weiter erhitzt, schliesslich vollständig verbrannte. In verdünnter Natronlauge ist der Körper löslich und scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure wieder krystallinisch aus. Der geringen mir bis jetzt zu Gebote stehenden Menge wegen, habe ich die weitere Untersuchung desselben noch verschoben, bis ich durch die Verarbeitung von

weiteren grösseren Mengen von Reblaub in Besitz einer genügenden Quantität gelangt sein werde.

Versetzt man die tief gelb bis gelbbraun gefärbte alkoholische Lösung, welche von dem Körper A abfiltrirt wurde, mit dem etwa gleichen Volum Wasser, so tritt sehr bald Trübung ein und der Körper B krystallisirt jetzt in feinen mikroskopischen Nadeln und Nadelgruppen massenhaft heraus. Auf dem Filter, am besten mit der Bunsen'schen Pumpe gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, stellt der Körper in trockenem Zustande eine schön gelbe, glänzende, zusammenhängende, sich in Lappen vom Papier leicht ablösende, aus feinen Krystallnadeln und Nadelgruppen bestehende Masse dar, die sich in Alkohol mit grösster Leichtigkeit löst und aus dieser Lösung durch Wasserzusatz stets wieder krystallinisch gefällt wird. Die concentrirte Lösung des Körpers in Alkohol ist bräunlich, die verdünnte dagegen goldgelb gefärbt, beide reagiren vollständig neutral. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ebenfalls ein negatives Resultat. In kaltem Wasser ist der Körper kaum, in heissem auch nur spurenweise löslich. Alkohol löst ihn dagegen leicht, weniger leicht Aether. Beim raschen Erhitzen schmilzt er bei etwa 250°C . und die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bleizucker bewirkt in der alkoholischen Lösung einen orangerothern, dem Goldschwefel nicht unähnlichen Niederschlag. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so färbt sich die Mischung im Moment blutroth, bald tritt Trübung ein und in kürzester Zeit scheidet sich graues metallisches Silber massenhaft aus. Mit derselben Leichtigkeit wird Kupferoxyd reducirt; versetzt man eine alkalische Lösung des Körpers mit einigen Tropfen einer verdünnten Kupfervitriollösung, so scheidet sich beim Erhitzen rothes Kupferoxydul aus. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine dunkelgrün bräunliche Färbung. Concentrirte Salpetersäure löst den Körper mit blutrother Farbe, beim Erwärmen erfolgt heftige Oxydation unter Bildung von Oxalsäure. In Alkalien ist der Körper sehr leicht löslich, die Lösungen zeigen je nach der Concentration eine gold- oder braungelbe Farbe. Nach diesen chemischen Eigenschaften, und namentlich nach dem durchaus charakteristischen Verhalten zu Bleizucker wie zu salpetersaurem Silberoxyd, kann der fragliche Körper kein anderer als Quercetin sein.

Die alkoholische Mutterlauge, aus welcher sich das Quercetin ausgeschieden hat, scheidet auf weiteren Zusatz von Wasser grössere kugelförmige Krystalldrusen aus, die aus grösseren und dickeren Krystallen

des Körpers C bestehen. Zu seiner Gewinnung erhitzt man die alkoholische Mutterlauge, aus welcher sich das Quercetin ausgeschieden hat, nachdem dieselbe mit Thierkohle behandelt ist, bis zur Entfernung des Alkohols, filtrirt darauf und überlässt das Filtrat der Ruhe, worauf bald der Körper C in reiner Form herauskrystallisirt. Die grünlich gelben Krystalle desselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich in heissem; die gelben Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In Alkohol löst sich der Körper leicht, schwerer in Aether. Bei ca. 170°C . schmilzt derselbe und die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten harzartig. Die wässerige sowie die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt. Salpetersaures Silberoxyd wird in der alkoholischen Lösung schon in der Kälte reducirt, obgleich ungleich langsamer wie durch das Quercetin und ausserdem tritt die für das Quercetin so überaus charakteristische Rothfärbung beim Zusatz der Silberlösung hier nicht ein. Essigsäures Bleioxyd fällt den Körper in der Form eines gelben, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlags. Versetzt man die kochende wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und erhält längere Zeit bei einer der Siedehitz nahen Temperatur, so scheiden sich bald aus der heissen Flüssigkeit lebhaft gelb gefärbte Krystallnadeln aus, die sich fortwährend vermehren, während gleichzeitig die ursprünglich gelbe Lösung blasser wird und endlich nach dem Erkalten kaum noch einen Stich ins Gelbliche zeigt. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle zeigen, nach gründlichem Auswaschen, alle Eigenschaften des Quercetins, die alkoholische Lösung wird jetzt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd blutroth gefärbt und bald beginnt die Ausscheidung von metallischem Silber und ebenso, wie bei einer Lösung von Quercetin, gibt Bleizucker den charakteristischen orangerothen Niederschlag. Befreit man die von dem auskrystallisirten Quercetin abfiltrirte Flüssigkeit von der Schwefelsäure durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und prüft nach genügender Concentration mit Fehling'scher Lösung, so lässt sich der abgespaltene Zucker leicht nachweisen. Es unterliegt mithin wohl keinem Zweifel, dass der Körper C aus Quercitrin besteht.

Die braune Mutterlauge, aus welcher sich der Körper A sowie das Quercetin und Quercitrin ausgeschieden hatten, reagirte stark sauer, sie hatte einen intensiv herben Geschmack und gab mit Leimlösung versetzt eine dicke Fällung. Der Gerbstoff wurde darauf mit eingeweichter Blösse herausgefällt, das Filtrat concentrirt, mit Kalkmilch vorsichtig

neutralisirt und darauf der Ruhe überlassen. Es hatten sich nach längerem Stehen einzelne Krystalle ausgeschieden, die in der Form sowie in ihrem chemischen Verhalten mit dem weinsauern Kalk übereinstimmten. Die erhaltene Menge von weinsauerm Kalk war nur gering und in der That es war ein weiteres Kalksalz in Lösung, welches auf Zusatz von Alkohol in ziemlich erheblicher Menge niedertief. Die flockige Masse wurde abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und darauf mit geringen Wassermengen in der Wärme behufs der Lösung behandelt. Hierbei löste sich ein Theil, während die grössere Menge zu einer harzartigen Masse zusammenballte, die nach längerem Erwärmen zu einem Krystallpulver zerfiel. So aber verhält sich mit Alkohol aus wässriger Lösung gefällter äpfelsaurer Kalk, wenn derselbe in der Hitze mit Wasser behandelt wird; ein in jeder Beziehung charakteristisches Verhalten. Der so erhaltene äpfelsaure Kalk wurde darauf in heisser Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure 10 Th. Wasser) gelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation befördert, wobei bald der saure äpfelsaure Kalk in seinen charakteristischen Krystallen rein herauskrystallisirte und an seinem chemischen Verhalten erkannt werden konnte. Die Ausbeute an äpfelsauerm Kalk war ungleich bedeutender als die an weinsauerm.

Eine noch bedeutendere Menge von Weinlaub habe ich augenblicklich in Arbeit. Ich werde bei dieser mein Augenmerk hauptsächlich auch darauf lenken, ob das von Gorup-Besanez*) in den Blättern des wilden Weines gefundene Brenzcatechin, ebenso wie etwa vorhandene Glycolsäure in der ätherischen Lösung neben den genannten Körpern enthalten sind. Ich hoffe nach Beendigung dieser Arbeit auch genügendes Material des Körpers A, sowie von Quercetin und Quercitrin zu haben um die noch fehlenden Elementaranalysen liefern zu können.

2. Behandlung mit Alkohol und Fällung mit neutralem essigsaurem Blei.

Nachdem das mit Aether ausgeschüttelte Extract zunächst auf dem Wasserbade wieder concentrirt war, wurde dasselbe zur vollständigen Ausfällung mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzt und darauf 24 Stunden der Ruhe überlassen. Die Fällung bestand aus einem braunen amorphen Körper, weinsauerm Kalk, phosphorsaurem Kalk, Gyps und einer nicht unerheblichen Menge einer gummiartigen Masse, die ich

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 225.

jedoch vor der Hand nicht weiter untersuchte. Nachdem von dem Filtrat der Alkohol abdestillirt war, wurde dasselbe mit einer genügenden Menge Wasser verdünnt und darauf mit einer Lösung von Bleizucker ausgefällt. Nach 24 Stunden wurde der massenhafte Niederschlag auf mehreren Filtern gesammelt, ausgewaschen, in Wasser suspendirt und darauf durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nachdem das Filtrat von Schwefelwasserstoff durch Erhitzen befreit und darauf ziemlich concentrirt war, wurde dasselbe mit Kalkmilch vorsichtig neutralisirt, wobei ein braungefärbter, ziemlich schleimiger Niederschlag entstand, der nur geringe Mengen von weinsaurem Kalk enthielt. Eine Grün- und dann Braunfärbung beim Zusatz der Kalkmilch, wie sie v. Gorup-Besanez bei der Untersuchung von wilden Weinblättern erhielt und die durch die Anwesenheit von Brenzcatechin verursacht wurde, konnte ich nicht wahrnehmen und auch als die mit Kalk neutralisirte, von der Fällung abfiltrirte, Flüssigkeit über freiem Feuer weiter concentrirt wurde, trat keine irgendwie auffallende Nachdunkelung ein.

Als endlich die genügend concentrirte Lauge der Ruhe überlassen wurde, hatte sich nach 24 stündigem Stehen eine ziemlich erhebliche Menge harter, kugelförmiger Krystallkörner ausgeschieden, die zum Theil der Schalenwand fest adhärirten. In kochendem Wasser waren die Krystalle unlöslich, wurden jedoch von Säuren leicht aufgenommen. Die Krystalle wurden darauf auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, zerrieben und nun in heisser verdünnter Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure und 10 Th. Wasser) kochend gelöst. Die heisse Lösung wurde mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtriren zur Krystallisation gebracht, wobei sich eine ganz erhebliche Menge sauren äpfelsauren Kalkes in grossen, schönen und reinen Krystallen ausschied.

Die erste Mutterlauge, aus welcher der rohe äpfelsaure Kalk herauskrystallisirt war, wurde mit Alkohol gefällt. Es entstand ein dicker Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol noch feucht auf dem Filter mit Wasser behandelt wurde. Bei dieser Operation erhielt v. Gorup-Besanez*) bei der Bearbeitung von wilden Weinblättern im Filtrat eine krystallinische Ausscheidung von glycolsäurem Kalk. Ich war leider nicht so glücklich; der Nachweis der Glycolsäure in dem durch Bleizucker entstandenen Niederschlage ist mir bis jetzt nicht gelungen. Auch bei noch so vorsichtigem Zusatz von Alkohol zu der Auflösung

*) A. a. O. p. 222.

der oben erwähnten Kalksalze erhielt ich stets zähe amorphe Fällungen, die auch nach sehr langem Stehen keine Neigung zum Krystallinischwerden zeigten. Der Bleizucker-Niederschlag enthielt also hauptsächlich Gummi, Weinsäure, viel Aepfelsäure, Phosphorsäure und ausserdem nicht unerhebliche Mengen von Gerbstoff. — Bei der Verarbeitung von über hundert Pfund Riesling-Weinlaub, welches Mitte August gesammelt wurde, werde ich mein Hauptaugenmerk auf das etwaige Vorkommen von Brenzcatechin und Glycolsäure richten, die bekanntlich v. Gorup-Besanez beide im Laub des wilden Weins aufgefunden hat.

3. Fällung mit Bleiessig.

Das Filtrat von dem Bleizucker-Niederschlage wurde zunächst wieder concentrirt, darauf nahezu neutralisirt und in der Kochhitze mit Bleiessig ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Wasser suspendirt und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die gelbe vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit färbte sich beim Eindampfen dunkler, gab aber mit Eisenchlorid geprüft, keine Spur einer Färbung. Nachdem dieselbe nochmals filtrirt war, wurde sie bis zur schwachen Syrupconsistenz gebracht und darauf kochend in einem Stöpselglase mit dem 3- bis 4fachen Volum absoluten Alkohols versetzt. Bei dieser Operation trat zuerst Trübung ein, der aber sehr bald eine krystallinische Ausscheidung von wenig gefärbtem Inosit folgte.

Nach 24 stündigem Stehen wurde die nicht unerhebliche, bräunliche Krystallisation auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, darauf in Wasser gelöst, mit reiner Thierkohle behandelt, filtrirt und die vollständig farblose Lösung im Wasserbade concentrirt. Noch heiss wurde die concentrirte Lösung darauf mit absolutem Alkohol übergossen und bedeckt der Ruhe überlassen, worauf sich der Inosit sehr bald in seinen charakteristischen Krystallformen ausschied.

Ausser der bekannten Scherer'schen Inositreaction ist auch namentlich die von Gallois angegebene, ihrer Empfindlichkeit und des sicheren Gelingens wegen, zu empfehlen. Zu ihrer Ausführung verdunstet man die Inositolösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt darauf einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu (Liebig's Lösung zur Harnstoffbestimmung), wodurch zunächst ein gelblicher Niederschlag entsteht. Breitete man diesen möglichst auf der Wand der Schale aus und erwärmt weiter mit grosser

Vorsicht, so bleibt, sobald alle Flüssigkeit verdunstet ist und man nicht zu viel von dem Reagens zugesetzt hat, zuerst ein weisslich gelber Rückstand, der bald, je nach der Menge des vorhandenen Inosits, mehr oder weniger dunkelroth wird. Beim Erkalten verschwindet die Farbe, lässt sich jedoch durch gelindes Erwärmen wieder zum Vorschein bringen. (Vergl. diese Zeitschrift Bd. 4, pag. 264.) Wie schon angeführt, zeichnet sich diese Reaction durch einen hohen Grad von Empfindlichkeit und bei einiger Vorsicht auch durch leichtes Gelingen aus.

4. Fällung mit Bleiessig und Ammon.

Das Filtrat von dem Bleiessig-Niederschlag wurde schliesslich mit Ammon unter weiterem Zusatz von Bleiessig gefällt und der hellgelbe Niederschlag auf einem Filter ausgewaschen. In Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt resultirte ein wenig gefärbtes Filtrat, welches zuerst auf dem Wasserbade concentrirt und darauf der Selbstverdunstung überlassen wurde. Nach einigen Tagen zeigten sich Spuren von Krystallisation, die sich auf Zusatz von absolutem Alkohol schnell und erheblich vermehrten. Auch diese Krystallisation bestand aus Inosit, welcher nach dem oben angegebenen Verfahren gereinigt in vollkommen farblosen Krystallen erhalten wurde, die die Reactionen von Scherer und Gallois aufs schönste, selbst in kleinster Menge zeigten. Im Ganzen erhielt ich so aus ca. 50 Kilogrm. Weinlaub 1,6 Grm. reinen Inosit. Die Mutterlauge des Inosits enthielt erhebliche Mengen von gährungsfähigem Zucker, der jedoch bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

5. Nachweis von Zucker im Rebenlaub.

Zum Nachweis des Zuckers in dem Rebenlaub kann man auch dasselbe Verfahren einhalten, welches zur Auffindung geringer Zuckermengen im Harn von mir benutzt wird. Zu diesem Zweck verwendet man den wässerigen Auszug des Rebenlaubs, aus welchem die weinsauren Salze herauskrystallisirt sind. Man dampft die Mutterlauge bis zur Extractconsistenz ein und extrahirt den Rückstand in der Hitze mit absolutem Alkohol. Nach wiederholtem und gründlichem Schütteln lässt man erkalten und filtrirt die alkoholische Lösung ab. Versetzt man dieselbe darauf mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali, so tritt eine sehr starke Ammoniak-Entwicklung ein und eine braune firnissartige Masse scheidet sich massenhaft aus. Die Flüssigkeit wird darauf abgegossen, der entstandene Niederschlag mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst

und die Lösung, nachdem dieselbe mit Essigsäure neutralisirt ist, mit Bleizucker gefällt. Aus dem Filtrat entfernt man das überschüssige Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und erhitzt bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes im Wasserbade. Die so erhaltene Lösung zeigt nicht allein alle Zuckerreactionen aufs schönste, sondern lässt sich auch mit ausgewaschener Bierhefe mit Leichtigkeit in Gährung versetzen, nach deren Beendigung der entstandene Alkohol durch Destillation gewonnen werden kann. Auch das von den weinsauen Salzen durch Auskrystallisiren befreite Extract der frischen Weinblätter, lässt sich bei genügender Verdünnung und bei geeigneter Temperatur leicht durch Hefe in Gährung versetzen und liefert sodann nach Beendigung derselben ein Destillat, welches nach wiederholten Destillationen concentrirt, durch ein ausserordentlich fein duftendes Wein-Bouquet ausgezeichnet ist. Vielleicht lässt sich hiervon in der Praxis Gebrauch machen, denn viele geübte Weinkenner, welchen ich das Präparat zeigte, erklärten das so dargestellte Wein-Bouquet als ausgezeichnet.

Aus einigen, nach dem letzten Verfahren ausgeführten quantitativen Bestimmungen konnte aus der erhaltenen Alkoholmenge für je 1 Pfd. frischer, zu verschiedenen Vegetationsperioden gesammelter Blätter ein Zuckergehalt von 3,5 bis 6 Grm. berechnet werden. — Direct in dem wässerigen Auszug der Blätter kann man den Zuckergehalt nach Fehling's Methode nicht bestimmen, da hierin sicherlich, ausser dem Quercetin etc., auch noch andere Stoffe enthalten sind, welche die Kupferlösung reduciren. Daher mag es auch kommen, dass A. Petit*) in 1 Pfd. Weinblätter bis zu 15 Grm. Zucker gefunden haben will.

Die jungen Triebe etc. der Weinrebe enthalten endlich auch Spuren von Amylum, welches sich durch die mikroskopische Prüfung mit Jodlösung leicht nachweisen lässt. Mit dem allmählichen Reifen des Holzes nimmt der Amylumgehalt stetig zu, er ist daher im Herbst sowie in dem vorjährigen und noch älteren Holz am grössten. Eine Abkochung solchen Holzes wird mit Jodlösung versetzt deutlich blau. Die Stärkemehlkörnchen selbst sind ganz ausserordentlich klein.

6. Nachweis von Oxalsäure im Weinlaub.

Auch die Oxalsäure findet sich im Weinlaub, jedoch nur gebunden an Kalk. Zu ihrer Abscheidung übergiesst man die mit Wasser er-

*) Annal. d. Oenologie Bd. 1, p. 441.

schöpften Blätter etc. mit ganz verdünnter Salzsäure und lässt 24 Stunden in der Kälte stehen. Die filtrirte Lösung übersättigt man mit Ammon und säuert darauf sogleich mit Essigsäure wieder schwach an. Lässt man die Mischung darauf 6 bis 8 Tage ruhig stehen, so setzt sich der oxalsäure Kalk am Boden der Gefässe als weisses Pulver ab, welches unter dem Mikroskop nicht selten die schönsten Quadratoc-taëder zeigt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus und zersetzt ihn durch Kochen mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron. Das alkalische Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und darauf die Oxalsäure mit Bleizucker gefällt. Die nach dem Zersetzen des oxal-sauren Bleioxydes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung liefert nach genügender Concentration die Oxalsäure in rein weissen Krystallen.

Versetzt man endlich die Lösung, aus welcher sich der oxalsäure Kalk abgeschieden hat, mit dem mehrfachen Volum Alkohol, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der nach dem Trocknen sich zu einem nahezu farblosen Pulver zerreiben lässt, welches sich in Wasser zu einem dicken Schleim auflöst, der mit Jod violett gefärbt wird. Ich habe diesen Körper noch nicht näher untersucht.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden also in den jungen Trieben und Blättern von *Vitis vinifera* folgende Körper gefunden: Weinstein, weinsaurer Kalk, Quercetin, Quercitrin, Gerbstoff, Amylum, Weinsäure, Aepfelsäure, Gummi, Inosit, Zucker, Oxalsäure und ausserdem ein durch Aether ausziehbarer krystallinischer Körper, sowie Ammon, phosphorsaurer Kalk und Gyps.

Nachschrift. Die im Herbst gesammelten Blätter gaben etwas andere Resultate. Von 19 Pfd. trockner Rieslingblätter erhielt ich 4,8 Grm. Quercetin aber kaum Spuren von Quercitrin und ebenso scheinen der Inosit sowie die Aepfelsäure in der späteren Vegetationsperiode zu fehlen.

Vergleichende Alkoholbestimmungen.

Von

Dr. A. Kraft,

Assistent an der agricultur-chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden.

Bei der Beurtheilung der Güte, des Handelswerths, der Weine hat man bisher sein Augenmerk vorzugsweise auch auf den Alkoholgehalt gelenkt.