Über die Behandlung der Weinfässer mit Formaldehyd und dessen Nachweis und Bestimmung im Weine.

Von

F. Schaffer in Bern.

[Eingegangen am 21. Oktober 1908.]

Die Reinigung der infolge nachlässiger Behandlung verschimmelten Fässer bietet nicht selten ziemlich große Schwierigkeiten und muß jedenfalls immer mit vieler Sorgfalt ausgeführt werden, um Infektionen des in solche Gebinde eingefüllten Weines, Beigeschmack etc. zu vermeiden. Zur Desinfektion solcher Fässer (Wein- und Bierfässer) bringt nun seit einiger Zeit die Chemische Fabrik Schering, A.-G. in Berlin, Formalinpastillen nebst einer Lampe für Fässer eingerichtet in den Handel¹⁾. Die Lampe dient zur Vergasung der Pastillen in bekannter Weise und wird ins Spundloch der Fässer eingehängt. Je eine Pastille genügt zur Desinfektion von 4 hl Rauminhalt der Fässer. Nach Mitteilungen aus der Praxis soll der Erfolg dieser Behandlung ein vorzüglicher sein. Zur Entfernung des Formaldehyds werden die Fässer nach der Behandlung mit warmem Sodawasser und mit Wasser oder Dampf mehrmals gespült.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, zu prüfen, ob in solchen Fällen im Weine noch Formaldehyd (und gegebenenfalls in welchen Mengenverhältnissen) nachweisbar sei, und welches Verfahren zu diesem Nachweise empfohlen werden könne. Von den vielen zum Nachweise des Formaldehyds empfohlenen und gebräuchlichen Methoden dürfen wohl die ins Schweizerische Lebensmittelbuch²⁾ aufgenommene und diejenige von Arnold und Mentzel³⁾ als die empfindlichsten bezeichnet werden⁴⁾. Beides sind Farbenreaktionen, die ich für unseren Zweck etwas abgeändert habe. Nach dem ersten Verfahren werden von 100 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit 20–25 ccm abdestilliert. Zu dem Destillat setzt man einen Tropfen sehr verdünnte wässrige Phenollösung und schichtet auf conc. Schwefelsäure. Bei Anwesenheit von Formaldehyd bildet sich auf der Berührungsfläche ein karmoisinroter Ring. Nach Arnold und Mentzel versetzt man 5 ccm des Destillates oder einer Lösung mit 0,03 g Phenylhydrazinchlorid und 4 Tropfen Ferrichlorid, gibt dann 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und nach der Abkühlung noch soviel Alkohol dazu, bis sich die trübe Flüssigkeit geklärt hat. Beim Wein genügt meistens der im Destillat vorhandene Alkohol schon vollständig. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht nach Befolgung der später anzugebenden Abänderungen eine Rotfärbung.

Laut Angabe der Autoren Arnold und Mentzel gestattet die Reaktion, noch einen Gewichtsteil Formaldehyd in 40 000 Gewichtsteilen Wasser nachzuweisen.

Unsere Versuche über die Empfindlichkeit der beiden Reaktionen⁵⁾ ergaben folgendes:

¹⁾ Deutsches Reichs-Patent No. 93671.

²⁾ Schweizerisches Lebensmittelbuch. Zweiter Abschn. S. 8.

³⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 353.

⁴⁾ Noch empfindlicher soll allerdings das Verfahren von Voisin sein (Diese Zeitschrift 1907, 13, 298). Indessen erschien uns hier die Empfindlichkeit (1:10 000 000) zu groß.

⁵⁾ Sie wurden teils durch Herrn Assistent Dr. Ruffi ausgeführt.

- a) Nach dem Verfahren mit Schwefelsäure und Phenollösung ist noch ein Gehalt von 0,1 ‰ Formaldehyd nachweisbar.
- b) Mittels Phenylhydrazinchlorid, Eisenchlorid und Schwefelsäure entsteht noch eine deutliche Rotfärbung bei 0,05 ‰ Formaldehyd, während bei 0,01 ‰ die Reaktion kaum mehr bemerkbar ist.

Zu der letzteren Reaktion muß bemerkt werden, daß auch Acetaldehyd nach dem gleichen Verfahren eine Rotfärbung erzeugt, jedoch erst bei viel höherem Gehalt, in wässriger Lösung z. B. erst bei einem Gehalt von 0,66 ‰. Daher kommt es, daß wir in gewöhnlichen (formaldehydfreien) Weinen, trotzdem sie Acetaldehyd als Nebenprodukt der Alkoholgärung enthalten müssen, die Reaktion nach unserer Methode nie erhielten.

Das Verfahren von Arnold und Mentzel ist somit als das empfindlichere vorzuziehen. Es hat auch noch den Vorzug, daß der im Weindestillate enthaltene Alkohol der Reaktion förderlich ist.

Um das Verfahren beim Wein anwenden zu können, ist jedoch zu berücksichtigen, daß dieser, von der bekannten Kellerbehandlung herrührend, fast ausnahmslos etwas schweflige Säure enthält. Dies gilt in erster Linie für den Weißwein, der fast bei jedem Abzug mit schwefliger Säure behandelt wird. Aber auch der Rotwein, den man zwar seltener direkt mit schwefliger Säure versetzt, kommt mit solcher in Berührung, da die Fässer zur Aufbewahrung mit Schwefel eingebrannt werden.

Es war anzunehmen, daß sich das Formalin mit der schwefligen Säure verbinde, und unsere Versuche haben dies auch bestätigt. Wie rasch und vollständig diese Verbindung zustande kommt, zeigt der folgende Versuch: 100 ccm eines Weißweines mit einem Gehalt von 10,3 mg freier schwefliger Säure wurden mit 4 mg Formaldehyd — statt der für die Bindung erforderlichen theoretischen Menge von 4,8 mg — versetzt und nach zweistündigem Stehen abdestilliert. Das Destillat gab mit der Phenylhydrazinchloridreaktion direkt keine Rotfärbung, wurde es aber (mit N.-Kalilauge) alkalisch gemacht und nach einer Viertelstunde unter Zusatz von genügend überschüssiger Schwefelsäure untersucht, so entstand eine deutliche Rotfärbung. Weine aus der Praxis, die in mit Formalin behandelten Fässern gelagert hatten, ergaben Destillate, die ebenfalls bei der direkten Prüfung keine Rotfärbung zeigten, jedoch nach einigem Stehen mit Alkali und nachheriger Prüfung deutlich rot wurden. Am deutlichsten wurde die Reaktion erhalten, wenn der Wein vor der Destillation mit Phosphorsäure versetzt wurde. Dieser Zusatz ist offenbar für die Destillation des an schweflige Säure gebundenen Formaldehydes förderlich.

Die Methode gestaltet sich nun wie folgt: 100 ccm Wein werden mit 5 ccm Phosphorsäure (von 1,3 spezifischem Gewicht) versetzt und destilliert, bis etwa 30 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird (mit 5 ccm N.-Kalilauge) alkalisch gemacht und $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen. Hierauf wird es mit Schwefelsäure neutralisiert und nach dem Verfahren von Arnold und Mentzel geprüft. Die Rotfärbung tritt sofort ein, kann aber bei ganz geringem Gehalt schon nach wenigen Minuten wieder verschwinden.

In dem Weine aus einem Faß, das 14 Tage vorher mit Formalin behandelt, dann mit Soda und heißem Wasser dreimal gespült worden war, wurde noch eine deutlich bemerkbare Rotfärbung festgestellt. Diese Rotfärbung zeigte sich im gleichen Weine auch noch nach 2 Monaten. Immerhin war nach unseren Versuchen in diesem Falle das vorhandene Formalin nicht quantitativ bestimmbar.

Als einfaches Verfahren für die quantitative Bestimmung möchten wir das folgende empfehlen:

Schon Legler¹⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, daß der Formaldehyd sich leicht schon mit verdünntem Ammoniak zu Hexamethylentetramin verbindet. Die Reaktion verläuft glatt nach der Gleichung $6 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{NH}_3 = \text{N}_4(\text{CH}_2)_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$, und es kann daher Formaldehyd durch Zusatz von Normal-Ammoniak und Zurücktitrieren der überschüssigen Menge dieser Substanz mit N.-Schwefelsäure bestimmt werden. 1 ccm N.-Ammoniak bindet bei richtigem Vorgehen 45 mg Formaldehyd (CH_2O). Um das Verfahren genauer festzustellen und zu kontrollieren, wurde eine Lösung von je 40 mg Formaldehyd in 30 ccm Wasser mit 2 ccm N.-Ammoniak versetzt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure zurücktitriert. Es waren gebunden:

	N.-Ammoniak		Formaldehyd
Nach 5 Minuten	0,65 ccm	entsprechend	29,25 mg
„ 1 Stunde	0,81 „	„	36,45 „
„ 2 Stunden	0,85 „	„	38,25 „
„ 3 „	0,87 „	„	39,15 „

Um den Formaldehyd aus dem Weine möglichst vollständig zu erhalten, muß nach Zusatz von Phosphorsäure mindestens $\frac{3}{4}$ des verwendeten Weines (am besten unter Einleiten von Wasserdampf) abdestilliert werden. Das Destillat wird mit 5 ccm N.-Kalilauge $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen und dann mit Schwefelsäure genau neutralisiert, wobei Lackmus oder Rosolsäure als Indikator Verwendung findet. Hierauf versetzt man mit überschüssigem N.-Ammoniak²⁾, schüttelt um und läßt während 3 Stunden stehen. Nach dieser Zeit kann das überschüssige Ammoniak (mit $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure) zurücktitriert werden.

Wie weit die Empfindlichkeit dieses Verfahrens geht, mögen folgende Beispiele zeigen: Zu 100 ccm Wein wurden 20 bzw. 40 mg Formaldehyd hinzugefügt. Die Bestimmung ergab 17,55 bzw. 37,35 mg. Ganz kleine Gehalte an Formaldehyd, z. B. 10 bis 100 mg im Liter, können auch nach dem Verfahren von Arnold und Mentzel colorimetrisch bestimmt werden³⁾.

Es wird Sache des Hygienikers sein, die etwaige Gesundheitsschädlichkeit ganz kleiner Mengen Formaldehyd in einem Getränk, das unter Umständen täglich genossen wird, zu begutachten. Für uns war es von Bedeutung, nicht unvorbereitet da zu stehen, falls eine weitergehende Einführung des Verfahrens der Fässerreinigung mit Formaldehyd eine häufigere Kontrolle des Weines in dieser Hinsicht notwendig machen wird.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1883, **16**, 1333. — Vergl. auch Zeitschr. analyt. Chem. 1892, **31**, S. 343, 1894, **33**, S. 87, 1897, **36**, S. 18 ff. und 1900, **39**, 60 ff.

²⁾ Meistens werden 1–2 ccm N.-Ammoniak genügen.

³⁾ Man vergleicht die Rotfärbung der Lösungen von 10, 20, 30 . . . 100 mg Formaldehyd im Liter mit der Intensität der Reaktionen der entsprechend vorbereiteten Weindestillate.