

schrift in den übrigen Punkten, durch 20 Minuten langes Erhitzen im Wasserbade sehr ähnliche Reductionsverhältnisse findet als bei der Ost'schen Vorschrift, 10 Minuten auf offenem Feuer zu kochen. Wir müssen hinsichtlich der Einzelheiten in dieser Hinsicht ebenso wie in Bezug auf die weiteren Angaben des Verfassers über die bei der Reduction der Kupferlösungen mit Zucker sich vollziehenden Reactionen auf das Original verweisen.

IV. Specielle analytische Methoden.

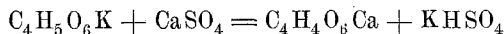
1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, und Landwirthschaft bezügliche.

Von

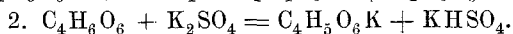
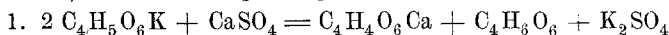
W. Fresenius, unter Mitwirkung von **L. Grünhut**.

Zur Untersuchung und Beurtheilung des Weins.¹⁾ Die Frage, in welcher Verbindungsform die Schwefelsäure im gegypsten Wein auftritt, ob als neutrales oder als saures Sulfat, ist in der neueren französischen Litteratur mehrfach besprochen worden. Man wird all' diesen Bemühungen gegenüber gut thun, sich daran zu erinnern, dass in einer complicirt zusammengesetzten Flüssigkeit, die, wie der Wein, eine grosse Anzahl verschiedener Basen und Säuren enthält, sich nothwendig ein Gleichgewichtszustand herausbilden muss, in welchem jede der Säuren an mehrere Basen gebunden sein wird und umgekehrt. Bei jedem Zusatz eines Reagens wird dieses Gleichgewicht gestört und die Verbindungsformen wechseln zum Theil, so dass der nunmehr bestehende Zustand durchaus nicht mehr mit jenem identisch zu sein braucht, der vor dem Zusatz des Reagens herrschte. Von diesem Gesichtspunkt aus wolle man auch die folgenden Arbeiten betrachten.

Man neigte bisher vielfach zu der Ansicht, dass die Umsetzung zwischen dem zugesetzten Gyps und dem Weinstein im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht



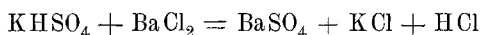
und sich Kaliumbisulfat bilde. Theilweise ging man dabei von der Ansicht aus, die Umsetzung erfolge in zwei Stufen



¹⁾ Vergleiche diese Zeitschrift **35**, 221—236.

Einen Unterschied in diesen beiden Formen der Auffassung vermögen wir übrigens nicht zu erkennen.

L. Roos und E. Thomas¹⁾ glauben einen anderen Verlauf des Vorganges annehmen zu müssen. Sie geben die Richtigkeit der ersten Gleichung zu, nehmen aber des weiteren an, dass die in Freiheit gesetzte Weinsäure sich mit den im Wein vorhandenen Kalisalzen anderer organischer Säuren zu Weinstein und freien Säuren umsetzt und das gebildete neutrale Kaliumsulfat als solches bestehen bleibt. Man könnte diese Auffassung wie folgt durch eine Gleichung darstellen: $C_4H_5O_6K + X \cdot COOK + CaSO_4 = C_4H_4O_6Ca + X \cdot COOH + K_2SO_4$. Die Verfasser erinnern, um die Richtigkeit dieser Anschauung zu beweisen, an ältere Versuche, nach denen aus Lösungen organisch saurer Kalisalze beim Zusatz von Weinsäure Weinstein ausfällt, und sie haben in einer eigenen Versuchsreihe dargethan, dass, wenn man Weinsteinlösung, die entweder essigsäures oder äpfelsäures oder citronensäures oder bernsteinsäures Kali enthält, mit Gyps versetzt, dann einengt und mit Aether-Alkohol fällt, in die äther-alkoholische Lösung in keinem Falle Schwefelsäure eingeht. Das müsste aber der Fall sein, wenn sich Kaliumbisulfat gebildet hätte, da dieses durch Aether-Alkohol nicht gefällt wird. Ferner haben sie in gegypsten Weinen die Schwefelsäure mit der genau zur Fällung ausreichenden Menge Chlorbaryum niedergeschlagen und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt eingedampft und schwach gegläht. In diesem Rückstand haben sie dann eine Chlorbestimmung vorgenommen und dabei immer fast genau den Chlorgehalt des zugesetzten Chlorbaryums wiedergefunden zuzüglich dem des Weines selbst. Hätte der gegypste Wein Kaliumbisulfat enthalten, so wäre bei der Umsetzung mit Chlorbaryum freie Salzsäure entstanden



und diese hätte beim Eindampfen und Glühen entweichen müssen, hätte also nicht wiedergefunden werden können. — Man hat als Beweis für die Gegenwart sauren Kaliumsulfats in gegypsten Weinen früher die neutrale Reaction der Asche derselben angeführt; die Verfasser bringen hiergegen Beispiele vor, wonach solche Weine alkalisch reagirende Aschen hatten. Sie sprechen es aber selbst aus, dass trotz alkalischer Reaction der Asche Kaliumbisulfat im Wein zugegen gewesen sein kann

¹⁾ Comptes rendus 111. 575; ferner Moniteur scientifique [4 Sér.] 5, I, 465.

und legen daher das Hauptgewicht auf ihre oben wiedergegebenen Gründe.

L. Magnier de la Source¹⁾ nimmt zu dieser Arbeit insofern Stellung, als er zwar zugibt, dass nicht völlig gegypste Weine neutrales Sulfat enthalten können, dass aber völlig gegypste, die nur noch so viel Kali enthalten, als zur Sättigung der Schwefelsäure eben nöthig ist, auch eine Umsetzung zwischen ihrer freien Weinsäure und dem neutralen Kaliumsulfat erleiden müssen und dann saures Sulfat enthalten. Er legt den Hauptwerth bei der Bearbeitung dieser Frage auf die Aschenanalyse.

An Stelle des Gypsens beliebt man in Frankreich gleichfalls zur besseren Entwicklung der Farbe des Rothweins einen Zusatz von 100 bis 200 g Schwefelsäure pro Hektoliter. Roos und Thomas²⁾ haben sich nach ihrem geschilderten Verfahren des Fällens mit Chlorbaryum davon überzeugt, dass in solchen Weinen der grösste Theil der in ihnen vorhandenen Schwefelsäure in freiem Zustand oder in Form saurer Salze vorkommt. Das von ihnen ebenfalls zum Nachweis freier Schwefelsäure verwendete Verfahren, wonach die neutralen Sulfate mit Aether-Alkohol gefällt werden, ist von Sinibaldi und Combe³⁾ und von T. Thabuis⁴⁾ näher beschrieben worden. Dieselben versetzen 500 cc Wein mit Aether-Alkohol, decantiren nach 48 Stunden von dem Niederschlag und waschen diesen mit absolutem Alkohol aus. Die vereinigten Lösungen werden mit Barytwasser neutralisirt, worauf man den aus weinsaurem und schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlag abfiltrirt, trocknet und glüht. Der Rückstand wird mit Salzsäure ausgezogen und hinterlässt schwefelsauren Baryt.

Ob ein hoher Schwefelsäuregehalt im Wein von dem eben besprochenen Zusatz freier Schwefelsäure und nicht vom Gypsen herrührt, kann nach einer Verfügung des französischen Justizministers⁵⁾ an dem Nachweis von solcher mit Hülfe einer der eben beschriebenen sehr ähnlichen Probe und an der höheren Acidität erkannt werden. Das erstere stimmt zu den Resultaten von Roos und Thomas,

1) Comptes rendus 112, 341.

2) a. a. O.

3) Moniteur scientifique. [4 Sér.] 5, I, 292.

4) Ebendasselbst.

5) Journ. d'agricult. prat. 1891, No. 2.

doch stellt A. Villiers¹⁾ in Uebereinstimmung mit der obigen Ausführung von Magnier de la Source fest, dass zweifellos auch gegypste Weine saures Sulfat enthalten können. Auch bemerkt er sehr richtig, dass, da der Gypszusatz zum Moste fast immer in der Kelter geschieht, auch beim Gypsen eine Vermehrung der Acidität eintreten könne. Für den ausgeschiedenen weinsauren Kalk geht nämlich ein neues Quantum Weinstein in Lösung, dessen Acidität sich zu derjenigen der durch den Gyps in Freiheit gesetzten Säure addirt. Beide angegebenen Kriterien sind also nicht stichhaltig. In gleichem Sinne äussert sich auch Pabst.²⁾

Die nöthigen Instrumente und Reagentien zur Prüfung, ob ein Wein normalen oder zu hohen Schwefelsäuregehalt besitzt, haben H. Kappeller jun. und J. Stumpf in handlicher Form zusammengestellt und unter dem Namen »Gypsometer« näher beschrieben.³⁾ Wir begnügen uns mit dem Hinweis hierauf, da das angewendete Princip — Versetzen von 100 cc Wein mit der zur Fällung von 0,092 g Schwefelsäure eben ausreichenden Menge einer Chlorbaryumlösung — nichts neues bringt.

L. Hugouenq⁴⁾ findet, dass man bei der Untersuchung der Weinasche immer mehr Schwefelsäure erhält, als bei der Fällung des Weines selbst. Er führt dies darauf zurück, dass im Wein ausser Sulfaten noch andere Schwefelverbindungen enthalten sind, und findet die Menge derselben, insbesondere in Trockenbeerweinen, sehr hoch (bis 0,02 g Schwefelsäure pro 100 cc entsprechend). Er glaubt, dass hierauf bei der Beurtheilung eines Weines Rücksicht zu nehmen sei.

Um gegypste Weine auf einen normalen Schwefelsäuregehalt zurückzubringen, versetzt man sie zuweilen mit Baryumsalzen und verwendet zu diesem Zweck nach H. Quantin⁵⁾ das Chlorid, Nitrat, Phosphat, Acetat und Tartrat. Der Nachweis, dass eine solche Manipulation vorgenommen wurde, gelingt in den ersten vier Fällen durch den Nachweis eines abnorm hohen Gehaltes an der betreffenden Säure in dem sonst normal zusammengesetzten Wein. Bei

1) Bull. soc. chim. de Paris. [3 Sér.] 5, 252.

2) Moniteur scientifique. [4 Sér.] 5, I, 371.

3) Weinlaube 26, 578.

4) Journ. de pharm. et de chimie. [6 Sér.] 1, 349; durch The Analyst 20, 184.

5) Comptes rendus 114, 369.

einer Entgypung mit Hülfe weinsauren Baryts wird die Zusammensetzung des Weines eine völlig normale sein, in diesem Fall bleibt nur übrig die Hefe auf einen etwaigen Gehalt an schwefelsaurem Baryt zu prüfen. Bei Anwendung von Barythydrat oder Baryumcarbonat zur Entgypung würde der Wein seine Acidität einbüßen und dadurch die vorgenommene Procedur erkennen lassen.

Zur Nachweisung von Nitraten in (offenbar tiefgefärbten italienischen rothen) Weinen mit Diphenylamin genügt nach M. Zechini¹⁾ eine Entfärbung mit Thierkohle oder Bleiessig nicht. Er schlägt vor, 50—100 cc Wein mit einem geringen Ueberschuss von Marmorkalk zur Trockne einzudampfen. Dann wird der Rückstand gut mit 20—30 cc 92—95 procentigem Alkohol 10 Minuten lang ausgezogen, filtrirt, der alkoholische Auszug eingedampft, der Rückstand in 1 cc destillirtem Wasser aufgenommen und mit Diphenylamin geprüft. Bei zuckerreichen Weinen soll man die Behandlung mit Kalk und Alkohol wiederholen.²⁾

Seit einigen Jahren werden angeblich dem Wein zuweilen Fluorverbindungen zugesetzt, und zwar in Form von Fluoriden, Kieselfluoriden oder Borfluoriden der Alkalien. G. Nivière und A. Hubert³⁾ weisen derartige Zusätze nach, indem sie 100—200 cc des Weines mit Natriumcarbonat alkalisch machen, dann in der Siedehitze mit 2—3 cc einer 10procentigen Chlorcalciumlösung fällen. Der abfiltrirte Niederschlag wird nach Verbrennung des Filters in bekannter Weise unter Zusatz von gefällter Kieselsäure mit einem Gemisch von englischer und rauchender Schwefelsäure behandelt und das eventuell entwickelte Fluorsilicium in ein sehr kleines Wasser enthaltendes Péligot-Röhrchen geleitet. — Es lässt sich aus den Mittheilungen der Verfasser nicht ersehen, ob ihnen in der Praxis wirklich schon fluorhaltige Weine begegnet sind.

Den Einfluss der nichtflüchtigen Säuren und der sauren Salze auf die Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein hat E. Burcker⁴⁾ untersucht, indem er aus je 50 cc der weiter unten genannten Flüssigkeiten im Dampfstrom 200 cc überdestillirte und das

1) Staz. sperim. agrar. ital. **18**, 35; durch Journal of the chemical society **60**, 961.

2) Wir verweisen auf die Arbeit von Borgmann (diese Zeitschrift **27**, 185), aus welcher sich ergibt, dass eine so umständliche Operation immerhin nur mit Vorsicht angewandt werden sollte.

3) Moniteur scientifique [4 Sér.] **9**, I., 324.

4) Comptes rendus **120**, 1223.

Destillat mit Phenolphthalein und $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge titrirte. Er fand hierbei

	In Lösung g in 100 cc	Gefunden g in 100 cc
1. Verdünnte Essigsäure	0,214	0,214
2. Lösung von Bernsteinsäure	0,218	0,003
3. « « Weinstein	0,48	0
4. « « Weinsäure	0,1	0
5. « « Chlornatrium	0,1	0
6. « « essigsauerm Kalk	0,15	0
7. Mischung gleicher Theile von 1. u. 2.	—	0,204
8. « « „ « 3. u. 5.	—	0
9. « « « « 2. u. 5.	—	0,003
10. « « « « 4. u. 5.	—	0
11. « « « « 2. u. 6.	—	0,107
12. « « « « 3. u. 6.	—	0,111
13. « « « « 4. u. 6.	—	0,111

Der Verfasser stellte ferner vergleichende Untersuchungen an über die Bestimmung der flüchtigen Säure durch Destillation in der oben beschriebenen Weise und aus dem Säureverlust, den der Wein bei mittlerer Zimmertemperatur während dreier Tage im Vacuum erleidet, nachdem er sich überzeugt hatte, dass unter diesen Bedingungen die gesammte flüchtige Säure zu entweichen vermag. Das letztere Verfahren ergab fast durchweg etwas höhere Resultate, die Differenz betrug im Maximum 0,012 g Essigsäure pro 100 cc Wein.¹⁾ Nach den Erfahrungen des Verfassers haben gesunde französische Weine in 100 cc im Maximum 0,086 g flüchtige Säure (berechnet als Essigsäure), während für Algerweine und tunesische Weine diese Grenze auf 0,196 erhöht werden muss.

Der Gehalt der nassauischen Cabinetsweine an flüchtiger Säure ist nach Schmitt²⁾ durchweg ein sehr hoher. Er übersteigt in allen 52 untersuchten Weinen 0,1 g in 100 cc und erreicht 0,242 g in 100 cc (berechnet als Essigsäure), ohne dass man deshalb die betreffenden Weine als essigstichig bezeichnen könnte. Aehnliche Beobachtungen hat E. Niederhäuser³⁾ früher an italienischen Weinen gemacht.

¹⁾ Umgerechnet aus den Angaben des Originals, die in Grammen H_2SO_4 im Liter gemacht sind.

²⁾ Die Weine des herzoglich nassauischen Cabinettskellers. Berlin 1893, S. 37, 97.

³⁾ Pharm. Centralhalle 32, 15.

(Ich verweise hier auch auf meine Beobachtungen an Süssweinen [Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1, 446] und bemerke ganz allgemein, dass, je höher das Gesamtexttract ist, um so höher auch der Gehalt an flüchtiger Säure sein kann, ehe der Wein stichig erscheint. W. F.)

Zur näheren Bestimmung der organischen Säuren im Weine hat P. L. Aslanoglou¹⁾ Untersuchungsmethoden beschrieben. Er gibt zunächst ein Verfahren zur Bestimmung von Weinstein und äpfelsaurem Kalk, nach dem beide direct zur Wägung gelangen, worauf er im Gegensatz zu den bisherigen indirecten, Differenz- oder volumetrischen Methoden Werth legt. Zu diesem Zwecke fällt er aus 500 cc Wein die vorhandene, zuvor in einer besonderen Probe quantitativ ermittelte Schwefelsäure genau mit Chlorbaryum aus, unter sorgfältigster Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem und filtrirt. Das Filtrat theilt er in zwei Theile, dampft dieselben zum Syrup ein und versetzt dann unter lebhaftem Umrühren mit dem dreifachen Volumen Alkohol von 57° Tr. In beiden Fällen krystallisirt sowohl Weinstein, als auch äpfelsaurer Kalk aus, man giesst die Mutterlauge durch kleine Filter ab und wäscht noch einige Mal mit 57 grädigem Alkohol nach, etwa auf die Filter gekommene Krystalle bringt man zu den Niederschlägen zurück, trocknet diese im Vacuum über Schwefelsäure und wiegt. Jetzt wäscht man den einen der Niederschläge mit kalt gesättigter Lösung von Weinstein (1:180), den andern mit einer solchen von äpfelsaurem Kalk (1:50) aus. Dieses Auswaschen geschieht in der Weise, dass man 10 cc der Waschflüssigkeit zum Niederschlag bringt, unter öfterem Umrühren $\frac{1}{2}$ Stunde darauf einwirken lässt, decantirt und dieses 6 Mal wiederholt; dann wird noch mit ein wenig 57 grädigem Alkohol nachgewaschen, und zuletzt gewogen. Die Niederschläge sollen nun reiner Weinstein, beziehungsweise reiner äpfelsaurer Kalk sein, zu näherer Prüfung kann man sie nochmals aus Wasser, beziehungsweise aus verdünnter Salpetersäure, umkrystallisiren.²⁾

¹⁾ Chem. News 70, 176.

²⁾ Der Niederschlag muss ausser dem Weinstein und dem äpfelsauren Kalk auch den vorhandenen neutralen weinsauen Kalk enthalten, ebenso etwaigen citronensauren Kalk, während der in Form sauren Salzes vorhandene äpfelsaure Kalk der Bestimmung entgeht. In wie weit der Niederschlag noch andere Substanzen (anorganische Bestandtheile, sowie gummiartige Körper und so weiter) enthält, lässt sich nicht ohne weiteres ersehen, doch fallen sicher solche Körper mit nieder, die Methode dürfte demnach kaum eine Verbesserung sein. W. F. u. L. G.

Zur Bestimmung sämtlicher organischer Säuren versetzt man 7 bis 8 Liter Wein mit genau so viel Schwefelsäure, als zur Abstumpfung der in einer besonderen Menge ermittelten Alkalinität der Weinasche nöthig ist, und setzt auf diese Weise sämtliche organischen Säuren in Freiheit. Darauf destillirt man, bis $\frac{9}{10}$ der Flüssigkeit übergegangen sind, und setzt die Destillation dann im Dampfstrom fort, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigt.

Das gesammte Destillat wird mit einem geringen, jedoch genau bemessenen Ueberschuss an Normal-Sodalösung übersättigt, darauf auf circa 250 cc eingedampft und in eine Retorte gebracht. Dann versetzt man mit $\frac{1}{40}$ derjenigen Schwefelsäuremenge, die der vorher gebrauchten Sodalösung entspricht, und destillirt nach der Vorschrift von Duclaux¹⁾ die Valeriansäure ab, die man in das Baryumsalz überführt, das bei 130° getrocknet und sodann gewogen wird. Man fährt fort, die übrigen flüchtigen Säuren nach Duclaux durch fractionirte Sättigung mit Schwefelsäure und darauffolgende Destillation zu isoliren. Die Säuren der einzelnen Fractionen führt man in Baryumsalze über und bestimmt in denselben den Baryt, wodurch die Natur der darin enthaltenen Fettsäure festgestellt wird.

Den Rückstand von der ersten Destillation, der circa 500 cc betragen soll und die nichtflüchtigen Säuren enthält, bringt man sammt etwaigen Ausscheidungen heiss in einen starkwandigen Kolben, fügt 1500 cc siedenden Alkohol hinzu, verstopft und bindet den Stopfen fest. Darauf erhitzt man den Kolben unter häufigem Umschütteln im Wasserbad eine Stunde auf 80° C., filtrirt und wiederholt die Extraction nochmals in gleicher Weise mit 500 cc Alkohol. Das erste Filtrat wird inzwischen in einem verstopften Kolben bei 80° C. aufbewahrt um jegliche Ausscheidung zu verhüten. Die schliesslich vereinigten alkoholischen Filtrate enthalten alle fixen Säuren.

Man destillirt nun den Alkohol ab und engt dann im Vacuum über Schwefelsäure zum Syrup ein, den man mit 1 Volum Alkohol und $2\frac{1}{2}$ Volumen Aether ausschüttelt. Hierbei gehen Glycerin und Bernsteinsäure in Lösung. Man destillirt das Lösungsmittel ab, neutralisirt genau mit Barytwasser, filtrirt von einem etwaigen Niederschlag ab, verdampft das Filtrat und schüttelt wieder mit Alkohol und Aether aus. Glycerin geht in Lösung, bernsteinsaurer Baryt bleibt zurück, der mit Alkohol gewaschen und dann gewogen wird.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 27, 75.

Der Rückstand von der ersten alkohol-ätherischen Ausschüttelung wird mit Kalkwasser neutralisirt und ein geringer Ueberschuss hinzugefügt. Bei längerem Stehen scheidet sich weinsaurer Kalk quantitativ aus. Im Filtrat von demselben wird durch einstündiges Kochen citronensaurer Kalk gefällt, der heiss abfiltrirt und zunächst mit siedendem Wasser, dann mit 25 grädigem Alkohol gewaschen wird. — Das Filtrat hiervon wird auf circa 200 cc eingeengt und mit absolutem Alkohol versetzt, bis keine weitere Trübung mehr entsteht, worauf man nach einstündigem Stehen den neutralen äpfelsauren Kalk abfiltriren kann.

Sämmtliche abgeschiedenen Salze müssen nach der Wägung in geeigneter Weise auf ihre Identität und Reinheit geprüft werden. Der Verfasser gibt keine Belege an, aus welchen hervorgeht, wie sich die Methoden bei der praktischen Ausführung bewähren.

B. Haas¹⁾ gibt das folgende Verfahren zur Bestimmung des Weinstein und der freien Weinsäure im Wein an. In zwei Porzellanschalen bringt man je 50 cc Wein, dessen Säuregehalt vorher ermittelt ist, sodann gibt man in die eine Schale von einer 9,2 procentigen Kaliumcarbonatlösung so viel hinzu, dass die Hälfte der vorhandenen freien Säure gesättigt ist. (1 cc dieser Carbonatlösung = 0,1 g Weinsäure.) Die Flüssigkeiten in beiden Schalen werden nun auf 3 bis höchstens 5 cc eingedampft, worauf man zu dem halbneutralisirten Wein für je 0,1 g neutralisirter Säure 0,2 cc Eisessig setzt. Hierauf fügt man zu beiden Abdampfrückständen je 100 cc 95 procentigen Alkohol nach und nach unter öfterem Umrühren hinzu und lässt bedeckt 2 Stunden lang stehen. Sodann wird filtrirt, Filter und Schale mit 95 procentigem Alkohol ausgewaschen, das Filter in ein kleines Becherglas gebracht, der an der Schale noch haftende Rest des Niederschlages mit siedendem Wasser in das Glas gespült und dann der in letzterem befindliche Weinstein nach Zusatz von Lackmustinctur mit Kalilauge titirt, von der 1 cc 0,01 g Weinsäure entspricht. Das Filter ist durch Umrühren mit einem Glasstabe zu zerreißen und die Titration heiss zu Ende zu führen. Die eine Probe ergibt den Weinsteingehalt, der Mehrbefund bei der anderen den Weinsäuregehalt des Weines.

Die von E. Borgmann²⁾ unter Vorbehalt empfohlenen Methoden zur Bestimmung des Weinstein und der freien Weinsäure, beruhend

1) Zeitschrift f. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene **2**, 97; durch Chemiker-Zeitung Repert. **12**, 188. — Vergl. auch diese Zeitschrift **30**, 502.

2) Anleitung zur chemischen Analyse des Weines 1884, S. 39.

auf der Abscheidung des Weinstein aus dem zu Syrup eingedickten Weine mit Alkohol und Ueberführung der in der alkoholischen Lösung befindlichen freien Weinsäure in Weinstein durch genaue Neutralisation der Hälfte derselben und Wiedervereinigung mit der anderen Hälfte, hat R. Gans¹⁾ nachgeprüft. Er fand hierbei, dass die Weinsteinbestimmung bei Abwesenheit von Zucker brauchbare Resultate gibt, dass aber bei Gegenwart von 12 und 24 % Zucker bereits merklich falsche Ergebnisse gewonnen werden. — In zuckerfreien Weinen muss die Bestimmung der freien Weinsäure viel zu hohe Resultate geben, da nach der geschilderten Arbeitsweise das saure äpfelsaure Kali fast gänzlich mit niederfällt und somit die freie Aepfelsäure des Weins nahezu vollständig als Weinsäure mitbestimmt wird. Bei Gegenwart von Zucker erhält man aber wieder bedeutend (bis 36 % der vorhandenen Menge) zu niedrige Resultate, da der durch Alkohol gefällte Zucker trotz nachhaltigen Auswaschens Weinsäure zurückhält. Das Filter, auf dem der mit Alkohol niedergeschlagene Weinstein gesammelt wurde, soll nach Borgmann wiederholt mit Wasser ausgekocht werden. Der Verfasser zeigt, dass bei dieser Manipulation ein merklicher Theil der Säure abgestumpft und sonach bei der folgenden Titration nicht mitbestimmt wird.

M. Schneider²⁾ hat das von Borgmann angewendete, von Nessler und Barth³⁾ in etwas anderer Ausführungsweise gleichfalls benutzte Princip der Abscheidung des Weinstein, sowie die von denselben empfohlene Ueberführung der Weinsäure in Weinstein mit Hülfe von Kaliumacetat als völlig richtig erkannt. Er hat jedoch gefunden, dass die sauren Phosphate des Kaliums und Calciums, deren Vorhandensein im Wein er durch eingehende quantitative Analysen erwies, durch Alkohol theilweise mitgefällt und dann in diesen Fällungen mittitriert werden. Um den hierdurch bedingten Fehler zu vermeiden, ist es also nothwendig, den gefällten Weinstein in siedendem Wasser zu lösen, zu filtriren, das heisse Filtrat sofort auf das Genaueste mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kali zu neutralisiren, vorsichtig auf dem Wasserbade einzudampfen, mit thunlichster Vorsicht einzuäschern und in der erhaltenen Asche die Kohlensäure gewichtsanalytisch zu bestimmen. 1 Molecül Kohlensäure entspricht 2 Molecülen Weinstein, beziehungsweise 1 Molecül

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 669.

2) Mittheil. a. d. pharmaceut. Institute und Laboratorium f. angewandte Chemie d. Universität Erlangen 3, 57.

3) Diese Zeitschrift 22, 159 und 23, 394.

freier Weinsäure. Es genügt nicht, dieses Verfahren etwa derart abzukürzen, dass man die Weisteinniederschläge verascht und in diesen Aschen die Kohlensäure bestimmt; bei einer solchen Arbeitsweise würden die sauren Phosphate einen Theil der Kohlensäure austreiben. Die Vorschriften zur Fällung des Weisteins und der Weinsäure, welche der Verfasser im Uebrigen gibt, weichen nur in unwesentlichen Punkten von denen ab, die Nessler und Barth empfahlen. Die Bestimmungen nach dem neuen Verfahren ergaben für 100 cc Wein bis zu 0,05 g Weinstein weniger als die nach dem bisherigen. Neutralisirt man 100 cc Wein direct genau mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali, dampft ein, verascht und bestimmt in der Asche die Kohlensäure, so kann man aus dem Kohlensäureüberschuss gegen die vorhergehenden beiden Bestimmungen die im Wein vorhandene Menge Aepfelsäure berechnen.

A. Carpené¹⁾ erinnert an die längst vor ihm²⁾ hervorgehobene Thatsache, dass freie Weinsäure nur dann im Wein vorhanden sein könne, wenn der Kaligehalt desselben nicht ausreicht, die vorhandene Weinsäure als Weinstein abzuscheiden. Eine Reihe von Versuchen, die der Verfasser anstellte, um die Unzulänglichkeit der Methoden von Berthelot und Fleurieu³⁾ und von Nessler und Barth⁴⁾ zur Bestimmung der freien Weinsäure darzuthun, sind nicht glücklich angeordnet, indem sie wesentlich andere Verhältnisse zu Grunde legen, als sie bei den genannten Verfahren wirklich vorliegen. So zum Beispiel wenn der Verfasser eine Lösung, die Weinstein, andere saure Kalisalze und freie organische Säuren enthält, zur Hälfte neutralisirt, dann mit der anderen Hälfte vereinigt, mit Alkohol-Aether fällt, und den Niederschlag löst und titirt. Er findet so den ganzen vorhandenen Weinstein wieder und deducirt, dass er von Rechts wegen nur die Hälfte hätte finden müssen, da er doch die andere Hälfte in neutrales weinsaures Kali umgewandelt habe. So wie er hier also mehr Weinstein gefunden hätte, als wirklich vorhanden gewesen sei, so könne das auch bei den gedachten Verfahren ergehen und man würde so Weinsäure bestimmen, die eben auch nicht da gewesen sei. Dieser Schluss ist nicht richtig. Der Weinstein ist hier natürlich aus dem neutralen weinsauren Kali und den freien organischen Säuren zurückgebildet worden,

1) Selmi 4, 13; durch Chemiker-Zeitung Repert. 18, 59 u. 73.

2) Vergl. Borgmann, a. a. O., S. 44. — Auch dieses Heft S. 377.

3) Vergl. diese Zeitschrift 3, 216.

4) a. a. O.

und dieser Versuch beweist gerade, dass trotz der Gegenwart anderer Kalisalze und organischen Säuren die gesammte vorhandene Weinsäure und nur diese quantitativ abgeschieden wird, dient also zur Bestätigung der angezweifelte Methode. Wir erwähnen noch, dass es der Verfasser für vortheilhafter hält, sich jedesmal von der Abwesenheit freier Weinsäure zu überzeugen, statt auf deren Gegenwart zu prüfen und dass er ein Verfahren beschreibt, das hierzu dienen soll. Auf den übrigen Inhalt seiner Abhandlung gehen wir nicht weiter ein.

Die Forderung, dass die freie Weinsäure nicht mehr als $\frac{1}{6}$ der gesammten nichtflüchtigen Säuren des Weines ausmachen solle¹⁾, ist nach P. Kulisch²⁾ für Rheingauer Weine geringerer Jahrgänge, in denen eine volle Traubenreife nicht erzielt wird, nicht aufrecht zu erhalten.³⁾

A. Klinger und A. Bujard⁴⁾ haben bei der Bestimmung der Citronensäure im Wein nach dem Verfahren von Nessler und Barth⁵⁾ einen Niederschlag erhalten, der nicht aus citronensaurem Kalk, sondern aus äpfelsaurem Kalk bestand. Sie halten es daher für nöthig, bei dem genannten Verfahren vor der Abscheidung des citronensauren Kalks durch anhaltendes Kochen seiner Lösung etwas Chlorammonium hinzuzufügen, da bei dessen Gegenwart das äpfelsaure Salz sich nicht auszuschcheiden vermag.⁶⁾ Sie theilen bei dieser Gelegenheit einige sonstige Abänderungen der Arbeitsweise mit, die indess principielle Unterschiede weiter nicht aufweisen und deshalb hier nicht wieder gegeben werden; auch empfehlen sie stets 250 cc Wein zu dieser Bestimmung zu benutzen statt der ursprünglich vorgeschriebenen 100 cc.

Bisher noch nicht beschriebene hemimorphe doppeltbrechende Krystalle von gerader Auslöschung hat Günther⁷⁾ neben normalen

1) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 61 u. **23**, 401.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 238.

3) Vergl. auch diese Zeitschrift **30**, 505.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 514.

5) Diese Zeitschrift **21**, 61.

6) Es wird hierbei sehr auf die Menge des zuzusetzenden Salmiaks ankommen; ist sie zu gering, so scheidet sich dennoch äpfelsaurer Kalk aus, ist sie zu gross, so bleibt auch der citronensaure Kalk gelöst. Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Aufl., S. 330 und 332.

W. F. u. L. G.

7) Forschungsberichte über Lebensmittel **2**, 423.

Weinsteinkrystallen¹⁾ in dem Absatze eines Rothweines beobachtet. Dieselben zeigen flaschenförmige oder obeliskentartige Gestalt; sie sind in Wasser löslich. Aus der wässrigen Lösung konnten durch Krystallisirenlassen die fraglichen Formen nicht wiedererhalten werden. Ueber das chemische Verhalten vermochte der Verfasser Untersuchungen nicht anzustellen.

C. Schmitt²⁾ hat im Weine die Existenz von Estern, und zwar sowohl flüchtigen wie nichtflüchtigen, nachgewiesen und glaubt in denselben die specifischen Geruch- und Geschmackstoffe des Weins zu erblicken. Um ein Maass für die Menge der vorhandenen Ester zu gewinnen, bestimmt er die zu ihrer Verseifung nöthige Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge und bezeichnet dieselbe, bezogen auf 100 cc Wein, als »Esterzahl«. Zur getrennten Bestimmung der Esterzahl der flüchtigen und der nichtflüchtigen Ester verfährt er folgendermaassen: Aus 100 cc Wein werden in ein 100 cc-Kölbchen bei kleiner Flamme 90 cc überdestillirt. 25 cc des mit kohlenstoffsaurem destillirtem Wasser zur Marke aufgefüllten Destillats werden nach Zusatz von 25 cc neutralen absoluten Alkohols und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung direct mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge titirt. Weitere 25 cc des Destillats werden mit 25 cc neutralem absolutem Alkohol und 25 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge versetzt und verschlossen $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung das überschüssige Kali mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure zurückgemessen. Die Differenz zwischen den bei beiden Titrationen verbrauchten cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge ergibt nach der Multiplication mit 4 die Esterzahl der flüchtigen Ester. Ferner werden 25 cc des Weines direct nach Zusatz von circa 50 cc kohlenstoffsaurem Wasser unter Benutzung von Lackmuspapier als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge titirt. Andere 25 cc Wein werden mit 50 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge 24 Stunden in einem verschlossenen Gläschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit werden je nach dem Säuregehalt des Weines 30 bis 35 cc $\frac{1}{10}$ -Normalsäure zugesetzt, worauf man den Säureüberschuss ebenfalls unter Verwendung von Lackmus-

1) Der von dem Verfasser als normaler Weinstein abgebildete Krystall entspricht in seiner Ausbildungsweise vollständig den Formen, in denen sonst weinsaurer Kalk aufzutreten pflegt. W. F. u. L. G.

2) Die Weine des herzoglich nassauischen Cabinetskellers. Berlin 1893. S. 60 ff.

papier als Indicator zurückmisst. Die Differenz im Verbräuche von $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bei beiden Versuchen ergibt mit 4 multiplicirt die Verseifungszahl der Gesamt-Ester des Weines. Um die Esterzahl der nichtflüchtigen Ester zu erhalten, hat man nur die der flüchtigen von dieser Verseifungszahl abzuziehen. Wie die mitgetheilten Belegversuche an Estern verschiedener Fettsäuren ergeben, ist die Verseifung derselben nach dem beschriebenen Verfahren in der Kälte eine vollständige.

Die von dem Verfasser in Bezug hierauf untersuchten 51 Ausleseweine des nassauischen Cabinetskellers ergaben folgende Werthe:

Esterzahl der flüchtigen Ester	1,56 bis 5,04
Esterzahl der nichtflüchtigen Ester	11,88 bis 48,88
Verseifungszahl der Gesamt-Ester	15,24 bis 52,40.

Nach Schmitt besteht zwischen dem Bouquet und dem Geschmack eines Weines einerseits und der Esterzahl der flüchtigen Ester andererseits eine innige Beziehung, indem die letztere um so höher ist, von je hervorragenderer Qualität die ersteren sind. Er glaubt daher in der Bestimmung gerade dieser Zahl ein objectives Hülfsmittel zur Beurtheilung der Weine gefunden zu haben, das er mit der Kostprobe auf eine Stufe zu stellen geneigt zu sein scheint.

E. Mach¹⁾ prüfte einige Weine im Sinne der vorstehenden Ausführungen und bestätigte, dass die feineren und besseren auch höhere Esterzahlen aufweisen, sowie dass die Zahlen für die flüchtigen Ester bei den älteren Weinen höher sind als bei den jüngeren, aber eine ganz bestimmte, sichere Uebereinstimmung ergibt sich ihm nicht. Die Untersuchungen an 5 Weinen, die M. Barth²⁾ angestellt hat, gestatten keine bestimmten Schlüsse über den Werth der Esterzahlen für die Beurtheilung. Barth schreibt der Esterzahl der flüchtigen Ester Bedeutung zu bei der Beurtheilung der Frage, ob ein Wein durch Essigstich verdorben ist, indem man so den in Esterbindung vorhandenen Theil der flüchtigen Säuren gesondert berücksichtigen könne. Nach W. Seifert³⁾ ist eine Verwerthung der Esterzahlen für die Qualitätsbeurtheilung der Weine nicht zulässig, da die von ihm untersuchten zum Theil minderwerthigen

1) Weinlaube 25, 98.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1, 162.

3) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene. 7, 125; durch Chemiker-Zeitung Repert. 17, 156.

Weine sämmtlich viel höhere Zahlen für die flüchtigen Ester ergaben, als die nassauischen Cabinetsweine.

A. Bornträger¹⁾ hat die Frage untersucht, welches der beiden Salze, das Natriumsulfat oder das Natriumcarbonat mehr zu empfehlen sei, wenn man bei der Zuckerbestimmung im Most oder Wein nach der Fällung mit Bleiessig das überschüssige Blei beseitigen will. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass 10—40procentige Invertzuckerlösungen mit 5 Volumprocent überschüssiger, kalt gesättigter Soda-lösung beim Stehen über Nacht selbst in der Kälte eine partielle Zersetzung erleiden, die durch die Gelbfärbung der Zuckerlösung erkannt und auch quantitativ leicht nachgewiesen werden kann. Verdünnt man den Most oder Wein allerdings gleich nach dem Sodazusatz auf den zum Titriren erforderlichen Zuckergehalt, so lässt sich selbst bei ursprünglich 10 Procent Zucker enthaltenden Flüssigkeiten der in der Einwirkung der Soda liegende Fehler vermeiden. Trotzdem wird bei der Anwendung derselben immer die Gefahr der Zuckerzerstörung, veranlasst durch vielleicht versehentlich zu gross gerathenen Sodazusatz, bestehen und Verfasser empfiehlt daher den Gebrauch des schwefelsauren Natrons für die Entbleiung der Zuckerlösungen, da dasselbe, wie er in mehreren Versuchen nachwies, selbst unter sehr ungünstigen Bedingungen von keinerlei störendem Einfluss ist. Noch viel gefährlicher ist ein Einkochen von Invertzuckerlösungen mit Soda; selbst minimale Mengen bedingen dann immer sehr merkliche Fehler. Methoden, die ein Ausfällen des Bleiüberschusses durch Soda mit nachherigem Auswaschen des Niederschlages und Einengen des Filtrates durch Verdampfen vorschreiben²⁾, müssen daher nach dem Verfasser nothgedrungen zu niedrige Resultate liefern.

Bezugnehmend auf die Arbeit von J. H. Vogel³⁾ über die Bestimmung des Zuckers im Wein bemerkt H. Roettger⁴⁾, dass die Anwendung der dort angegebenen Mengen Thierkohle (bis zu 50 g auf 200 cc Wein) — gute Beschaffenheit derselben vorausgesetzt — in Folge von Zuckerabsorption zu falschen Resultaten führen muss und auch nicht

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1894, S. 554.

2) Zum Beispiel Robinet, Manuel pratique d'analyse des vins, 4^{ème} éd. 1884, S. 103.

3) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 223.

4) Bericht über die zehnte Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Augsburg. Wiesbaden 1892, S. 34.

einmal nöthig ist. Von der von ihm benutzten Kohle genügten 2 g für 200 cc Wein.

Tony-Garcin¹⁾ theilt eine Regel mit, die aus dem Kupferreductionsvermögen eines Weines einerseits und aus seiner Polarisation andererseits erkennen lassen soll, ob dem Wein rechtsdrehende Substanzen, wie Rohrzucker, Glukose, Dextrin, zugesetzt sind. Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf diese Arbeit, da wir voraussetzen, dass man aus den angegebenen Daten die betreffenden Schlüsse auch ohne eine besondere arithmetische Regel mit Leichtigkeit und grösserer Sicherheit wird ziehen können, wenn man sich die Constanten für das specifische Drehungsvermögen der einzelnen Kohlenhydrate in das Gedächtniss ruft. Ausserdem leidet das ganze Verfahren an dem Uebelstand, dass in Zucker enthaltenden Weinen Lävulose und Dextrose nicht in constantem Verhältniss stehen.

51 der von C. Schmitt²⁾ untersuchten nassauischen Cabinetssweine drehten die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, bei mehr als der Hälfte derselben beträgt diese Drehung mehr als $+0,3^{\circ}$ Wild und erreicht bei einzelnen derselben noch wesentlich höhere Werthe, deren höchster $+1,55^{\circ}$ Wild ist. Weitere Untersuchungen über dieses abnorme Verhalten sind nicht mitgetheilt. M. Barth³⁾ glaubt die gleiche rechtsdrehende Substanz in einer sicher naturreinen, alten Tokayer-Essenz aufgefunden zu haben und hält sie für nahe verwandt mit Isomaltose.

Barth⁴⁾ zeigt ferner, dass man für die Inversionspolarisation von Süssweinen nur dann zuverlässige Werthe erhält, wenn man nach folgender Vorschrift invertirt: Man neutralisirt, entgeistet vorsichtig, füllt zum ursprünglichen Volumen auf, erhitzt 50 cc mit 1 cc 1 procentiger Salzsäure eine halbe Stunde im siedenden Wasserbad, neutralisirt wieder, bringt auf 50 cc und versetzt mit 5 cc Bleiessig.

Mannit ist bekanntlich schon lange als gelegentlicher Bestandtheil des Weines aufgefunden worden.⁵⁾ Neuerdings hat man ihn in Frankreich ziemlich oft in algerischen Weinen beobachtet und mehrere Chemiker haben die Vermuthung ausgesprochen, dass es sich in solchen Fällen um einen Verschnitt mit Feigenwein handle, dessen sehr häufiger,

1) Comptes rendus **104**, 1002.

2) a. a. O. S. 47.

3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, 30.

4) Ebendasselbst **3**, 27.

5) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 398.

wenn auch nicht regelmässiger Gemengtheil Mannit ist, während von anderer Seite die mannithaltigen Weine als zwar naturreine, aber kranke angesprochen wurden.¹⁾ Die ganze Frage ist jetzt von U. Gayon und E. Dubourg²⁾ in letzterem Sinne entschieden worden. Sie haben als Erreger dieser Krankheit einen bestimmten Mikroorganismus isolirt und gezeigt, dass er den Zucker in Mannit überführt, und zwar die Lävulose wesentlich schneller als die Dextrose, so dass die anfängliche Linksdrehung des Mostes in Rechtsdrehung übergeht, derart, dass auch mannithaltige Weine, sofern sie noch unvergohrenen Zucker enthalten, die Ebene des polarisirten Lichtes unter Umständen rechts drehen können. Als weitere Producte der Mannitgährung treten noch Milchsäure und Essigsäure auf, und es liefern zum Beispiel 100 g Lävulose 72,0 g Mannit, 10,1 g Milchsäure und 15,1 g Essigsäure.

Mit der durch die Bildung dieser Säuren vermehrten Acidität nimmt die Mannitgährung an Intensität ab und kommt schliesslich ganz zum Stillstand, an welchem Punkte meist ein Mannitgehalt von 2,5—5 g in 100 cc erreicht ist. Die Mannitgährung vermag neben einer Alkoholgährung in derselben Flüssigkeit ihren Verlauf zu nehmen, wird jedoch bei steigendem Alkoholgehalt abgeschwächt und bei einem solchen von 14 % völlig unterdrückt.

Der qualitative Nachweis des Mannits im Wein gelingt nach den Verfassern, wenn man 2—3 cc Wein bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt; nach 24 Stunden zeigt sich dann der Mannit in Form sehr feiner, seidenglänzender Krystallnadeln. — Zur quantitativen Bestimmung dampft man 50 cc auf dem Wasserbade zum Syrup ein, lässt das Extract 2—3 Tage an einem kühlen Ort krystallisiren und mischt es darauf mit 2 g feinem, geglühtem Sand. Man verreibt diese Masse mit 100 cc mit Mannit gesättigtem 85procentigem Alkohol, die man nach und nach zusetzt, filtrirt und lässt wenigstens 2 Stunden abtropfen. Man digerirt alsdann den Filtrerrückstand eine Stunde mit 100 cc 85procentigem Alkohol bei 100°, lässt erkalten und destillirt von der erhaltenen Lösung $\frac{4}{5}$ ab. Darauf behandelt man mit Thierkohle, filtrirt, wäscht die Thierkohle noch zweimal mit je 50 cc siedendem 85procentigem Alkohol nach und verdunstet schliesslich bei 60°. Es verbleibt reiner Mannit.

Die mannithaltigen Weine haben einen sauer-süssen Geschmack,

1) Weinlaube 25, 544.

2) Annales de l'Institut Pasteur 8. 108.

Weissweine enthalten weit seltener Mannit als Rothweine. Die Verfasser geben die folgenden Analysen mannithaltiger Weine:

	Französische Rothweine		Algierwein weiss roth		Spanischer Rothwein	
Alkohol	10,3	11,4	11,0	12,4	9,3	Volumproc.
Extract	3,25	3,93	7,10	7,09	11,80	<i>g</i> in 100 <i>cc</i>
Zucker	0,67	0,87	1,80	2,18	6,02	< < <
Weinstein	0,21	0,15	0,35	0,17	0,20	< < <
freie Säure, berechnet						
als Weinsäure . . .	0,750	0,934	1,466	1,316	1,266	< < <
flüchtige Säure berechnet						
als Essigsäure . . .	0,198	0,269	0,661	0,524	0,659	< < <
Mannit	0,86	1,24	3,15	1,83	2,35	< < <
Polarisation ¹⁾	—	—	3,0 ⁰	+3,3 ⁰	—0,4 ⁰	—23,0 ⁰

Das Gummi des Weines ist nach G. Nivière und A. Hubert ²⁾ weder identisch mit Dextrin, noch mit arabischem Gummi. Sein spezifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +23^0$, es gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure 70 bis 75 % Schleimsäure, bei der Reduction Dulcit und bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure Galaktose. Von diesem echten Weingummi verschieden ist auch das Schleimgummi Maumené's ³⁾, das bei der Schleimgährung entsteht und bei der Oxydation Oxalsäure liefert.

G. Mancuso-Lima und G. Scarlata ⁴⁾ wollen das Glycerin direct im Weine durch Permanganat titriren. Die sonstigen Weinbestandtheile, die auf Permanganat reagiren, sollen ausgefällt werden, indem man den zum Syrup eingedickten Wein mit Bleiessig und mit überschüssigem Ammoniak fällt. Das Filtrat wollen die Verfasser mit concentrirter Schwefelsäure ansäuern und nach Abfiltriren des ausgeschiedenen Bleisulfats heiss titriren. 1 *cc* Normalpermanganatlösung soll 0,01 *g* Glycerin entsprechen. Nach dem gleichen Princip bestimmen die Verfasser auch Mannit.

Die sogenannte Reichsmethode der Glycerinbestimmung ⁵⁾, die sich mit der von Neubauer und Borgmann ⁶⁾ im wesentlichen deckt,

¹⁾ Aus dem Original lässt sich nicht entnehmen, auf welche Scala sich diese Drehungsgrade beziehen.

²⁾ Comptes rendus **121**, 360; auch *Moniteur scientifique* [4 Série] **9**, II, 770.

³⁾ Vergl. dessen *Traité du travail des vins*. 2^{ième} éd. Paris 1874, S. 73.

⁴⁾ Le stazioni speriment. agrar. italian. **28**, 236; durch *The Analyst* **20**, 183.

⁵⁾ Vergl. diese Zeitschrift **23**, 392.

⁶⁾ Diese Zeitschrift **17**, 442.

ist — wie schon früher von Nessler und Barth¹⁾ — so neuerdings von J. Moritz²⁾ hinsichtlich einiger ihrer Fehlerquellen studirt worden. Derselbe hat etwa 1 g völlig wasserfreies Glycerin mit 100 cc Wasser verdünnt, das 5—10 Volumprocent Alkohol enthielt, und diese Lösung der gleichen Behandlung unterzogen, die der Wein bei der Glycerinbestimmung erleidet. In einer besonderen Versuchsreihe hat der Verfasser auch Weinstein in nicht näher angegebenen Mengen zugesetzt, um dessen Einfluss auf das Resultat kennen zu lernen. Die Verluste ergaben sich hierbei in Procenten des angewendeten Glycerins für die einzelnen Etappen der Bestimmung im Mittel je mehrerer gut übereinstimmender Versuche wie folgt:

Verlust durch Eindampfen mit 100 cc alkoholhaltigem Wasser	2,4 %
Verlust durch dreimaliges Auskochen mit 96 procent. Alkohol	1,9 «
Verlust bedingt durch die Gegenwart von Weinstein und überschüssigem Kalk	0,2 «
Verlust durch die Alkohol-Aetherbehandlung	0,9 «
Verlust durch einstündiges Trocknen im Wassertrockenkasten	0,5 «
Totalverlust	5,9 %

Einer eingehenden Bearbeitung hat P. Kulisch³⁾ dieselbe Methode unterworfen. Er hat seine Versuche grösstentheils an Wein und nicht an Lösungen reinen Glycerins angestellt und vermochte gerade dadurch eine Anzahl Fehlerquellen in nähere Beleuchtung zu rücken, die in der Moritz'schen Arbeit wegen der Versuchsanordnung nicht berücksichtigt wurden. Er zeigt zunächst, dass ein zu weit gehendes Eindampfen, sowie ein ungenügendes Zerkleinern des Eindampfrückstandes bei dem nachfolgenden Auskochen mit Alkohol eine unvollständige Extraction des Glycerins bedingt. Je nach dem Aschengehalt des Weines ist auch die in das Glycerin übergehende Aschenmenge verschieden. Dieselbe wächst ausserdem mit der Menge des angewandten Kalkes und kann leicht 5 % des gewogenen Glycerins übersteigen. Weiter zeigen die Versuche von Kulisch, dass mit steigendem Aschengehalt des Weines oder mit Vermehrung der angewandten Kalkmenge die Quantität Glycerin, die in 25 cc Alkoholäther löslich ist, abnimmt, vermuthlich deshalb, weil das durch den Kalk aus der Asche in Freiheit gesetzte Kali

1) Diese Zeitschrift **23**, 323.

2) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **5**, 349.

3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 280, 311, 361. Vom Verfasser eingesandt.

sich mit dem Glycerin zu schwer löslichem Kaliumglycerat verbindet. Die Flüchtigkeit des Glycerins bedingt gewisse, von der Arbeitsweise etwas abhängige Verluste, doch lässt sich keine bestimmte Correctur dafür angeben, auch sind sie, sofern das wallende Sieden der alkoholischen Glycerinlösungen vermieden wird, relativ gering.

Ausser den erwähnten, meist zu niedrige Werthe bedingenden Fehlerquellen ist auf der anderen Seite hervorzuheben, dass das gewogene Glycerin nicht rein ist. Es enthält, wie oben betont, Mineralstoffe und kann ausserdem Zucker enthalten, doch ist dies durch Vermehrung des Kalkzusatzes vermeidbar, wodurch freilich wieder, wie bereits angegeben, einerseits Glycerinverluste veranlasst werden und auf der anderen Seite der Aschengehalt vermehrt wird. Der Kalkzusatz muss auch schon deshalb bei zuckerhaltigen Weinen so bemessen sein, dass aller Zucker gebunden wird, weil die Gegenwart von Zucker die Löslichkeit des Glycerins beeinträchtigt. Der Verfasser hat es bei einem Zuckergehalt unter 3 % als ausreichend befunden nach dem Vorschlage Barth's auf 2 g Extract 1,5 g Kalkhydrat anzuwenden. Das zur Wägung gelangende Glycerin enthält ferner namhafte Mengen von Stickstoffsubstanz und unter Umständen Fett.

Sehr ausführlich behandelt der Verfasser die Frage, welche Menge von Alkoholäther zur Auflösung des Glycerins anzuwenden ist und zeigt, dass man um 0,08—0,15 g Glycerin in 100 cc Wein mehr findet, wenn man über die übliche Menge von 25 cc Alkoholäther hinausgeht, sei es nun, dass man dieses Mehr an Lösungsmittel auf einmal anwendet, oder dass man den Rückstand mehrere Male aufnimmt. Eine zu grosse Menge zu verwenden ist aber auch unzweckmässig, da um so mehr Nichtglycerin in das gewogene Substanzgemenge eingeht, je mehr Lösungsmittel benutzt wird. Damit die Menge des Alkoholäthers sicher für die glycerinreichen Weine ausreichend sei, wird es sich empfehlen, diese in allen Fällen über 25 cc hinaus zu erhöhen, eventuell bis auf das Doppelte. Doch soll dies nicht in Form eines mehrmaligen Aufnehmens geschehen, sondern die ganze Menge des Alkohols ist auf einmal zuzusetzen.¹⁾ Dagegen kann man merkliche Glycerinverluste dadurch vermeiden, dass man dann den Aether nicht auf einmal, sondern in mehreren Theilen zusetzt und zwischendurch jedesmal umschüttelt, wie es Barth²⁾ vorschrieb. Wir erwähnen schliesslich noch, dass man,

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **33**, 630.

²⁾ Pharm. Centralhalle **25**, 486.

namentlich bei Anwendung von nur 25 cc Alkoholäther, mehr Glycerin findet, wenn man 50 cc Wein in Arbeit nimmt, als wenn man, wie meist üblich, 100 cc benutzt.

Der Verfasser resumirt seine Untersuchungen ferner dahin, dass die häufig gehörte Behauptung irrtümlich sei, wonach die Glycerinverluste compensirt werden durch das Mitwägen von Nichtglycerin. Die letzteren Fehler sind vielmehr wesentlich grösser und die bei Glycerinbestimmungen nach der Reichsmethode gefundenen Mengen übertreffen daher jedenfalls die wirklich vorhandenen.

H. D. Paxton¹⁾ bestimmte die Glycerinverluste nach der Reichsmethode²⁾, sowie nach der von Lecco³⁾ in einem concreten Falle zu 3,51 beziehungsweise 11 % der vorhandenen Glycerinmenge. Zur möglichsten Vermeidung dieser, nach seiner Ansicht hauptsächlich durch unvollständige Extraction und das Arbeiten in offenen Gefässen bedingten Verluste schlägt er vor, 10 cc Wein mit Kalk zu versetzen und tropfenweise auf einen Streifen Filtrirpapier zu übertragen, diesen alsdann bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen zu lassen und ihn alsdann im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit absolutem Alkohol auszuziehen. Das alkoholische Extract wird wie üblich weiter behandelt. Verfasser fand in einem Claret:

	Glycerin
nach der Reichsmethode . . .	a) 1,01 g in 100 cc
	b) 0,80 « «
nach Lecco	a) 0,93 « «
	b) 0,90 « «
nach der vorbeschriebenen Methode	a) 1,03 « «
	b) 1,27 « «

Das alte Misstrauen gegen die Reichsmethode hat Hans Grafen von Törring⁴⁾ schon früher veranlasst, das von ihm bei Schlempeanalysen benutzte Destillationsverfahren⁵⁾ auch für die Glycerinbestimmung in Wein und Bier zu verwenden. Bei Weinen von weniger als 5 % Extractgehalt hat man nur 15 cc vollkommen zu entgeisten und den hinterbliebenen Rückstand genau in der früher beschriebenen Weise zu destilliren. Bei Wein von mehr als 5 % Extract müssen 15 cc, bei

1) Chemical News **69**, 235.

2) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 392.

3) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 469.

4) Zeitschrift für angewandte Chemie 1889, S. 362.

5) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 363.

Bier 50 cc, auf dem Wasserbade auf etwa 10 cc eingeengt und nach der Abkühlung allmählich mit 15 g gebranntem Gyps versetzt werden. Die erhärtende Masse wird gut verrührt und das erhaltene Pulver im Heberextractionsapparat — also heiss — 6 Stunden lang mit absolutem Alkohol ausgezogen. Statt dessen kann man auch 15 cc Wein¹⁾ direct auf zwei Filtrirpapierstreifen von 50 cm Länge und 6 cm Breite übertragen, wie sie zur Fettbestimmung nach Adams dienen, diese bei 40° trocknen und mit absolutem Alkohol 4 Stunden lang im Heberextractionsapparat ausziehen. Die alkoholische Lösung wird hierauf unter Zusatz von 15—25 cc Wasser — letzteres um eine Glycerinverflüchtigung sicher zu verhindern — bis zur völligen Verjagung des Alkohols erhitzt und der verbleibende Rückstand der Destillation unterworfen. Die Ausführung derselben und der hierzu nöthige Apparat sind an der citirten Stelle in dieser Zeitschrift schon früher beschrieben worden, ebenso die Ueberführung des erhaltenen Destillats nach dem Verfahren von Diez²⁾ in Glycerinbenzoat, als welches es zur Wägung kommt. Auf die vollständige Entgeistung muss deshalb grosses Gewicht gelegt werden, weil bei Anwesenheit von selbst ganz geringen Mengen von Alkohol sich Aethylbenzoate bilden, die auf die Abscheidung der sich bildenden Glycerinbenzoate einen ungünstigen Einfluss ausüben.

A. Partheil³⁾ ist bei einer kritischen Ueberschau der gebräuchlichen Methoden der Glycerinbestimmung ebenfalls zu der Ansicht gelangt, dass das Törring'sche Verfahren das geeignetste sei.⁴⁾ Er führt dasselbe bei Wein und Bier in der folgenden Weise aus:

50 cc Wein oder Bier werden unter Zusatz einer Messerspitze Calciumcarbonat bis auf 10—15 cc eingedampft, worauf man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter in eine tubulirte Retorte filtrirt und mit wenig Wasser nachwäscht. Den Tubulus der Retorte verschliesst man in der durch v. Törring angegebenen Weise mit einem weichen Kork, der in einer Bohrung ein mit Vaseline eingefettetes, zugespitztes Glasstäbchen trägt. Die Retorte wird luftdicht mit dem einen Tubulus einer doppelt tubulirten

1) Beziehungsweise 50 cc Bier nach dem Einengen auf 20 cc.

2) Vergl. diese Zeitschrift 27, 519.

3) Archiv der Pharmacie 233, 391.

4) Gleich Suhr (vergl. diese Zeitschrift 32, 486), dessen ausführliche Arbeit dem Verfasser unbekannt zu sein scheint. Auch S. Salvatori (vergl. diese Zeitschrift 33, 618) benutzte das Törring'sche Verfahren zur Weinuntersuchung.

Kugelvorgabe verbunden, in deren anderen Tubulus wiederum luftdicht ein Rückflusskühler eingesetzt ist. An das obere Ende des Kühlerrohres ist die Luftpumpe angeschlossen, wobei noch Manometer und Rückschlagventil zwischengeschaltet sind. Die Retorte befindet sich in einem Luftbad, dessen Boden ein Eisenblech bildet und dessen Wände aus mit Wasserglas zusammengesetzter Asbestpappe bestehen. Es kann mit einem Deckel aus Asbestpappe verschlossen werden. Die Vorder- und Rückwand dieses Luftbades erhält zweckmässig Glimmerfenster; der Boden der Retorte befindet sich etwa 2—3 cm von der Eisenplatte entfernt; durch den Deckel des Luftbades führt man ein Thermometer. Man erhitzt nun zunächst das Luftbad bis auf 120° C. und destillirt bei gewöhnlichem Druck bis fast zur Trockne, wobei man das Wasser aus dem Kühler nochmals über die Vorlage laufen lässt. Darauf lässt man bis auf etwa 60° abkühlen und evacuirt nun mittelst der Pumpe bis fast auf die Tension des Wasserdampfes, steigert sodann die Temperatur bis auf 180° und setzt hierbei die Destillation unter 25—30 mm Druck noch 1½ Stunden fort. Alsdann lässt man unter Aufhebung der Luftverdünnung wieder abkühlen, führt durch die Bohrung des Stopfens circa 10 cc Wasser in die Retorte ein und destillirt nochmals bei 120° und gewöhnlichem Luftdruck so weit als möglich ab, wobei die im Retortenhals befindlichen Antheile an Glycerin vollends übergehen. Ist das Destillat in Folge Ueberspritzens gefärbt, was bei extractreichen Flüssigkeiten meist der Fall ist, so ist dasselbe einer zweiten Destillation in genau gleicher Weise zu unterwerfen. Principiell neu an der ganzen Arbeitsweise ist nur die Vorschrift, vor dem Evacuiren den Retorteninhalt abkühlen zu lassen, wodurch ein Uebersaugen von Glycerindämpfen in die Pumpe vermieden werden soll. Das glycerinhaltige Destillat verdünnt der Verfasser auf 200 cc und oxydirt es nach dem Verfahren von Benedikt und Zsigmondy¹⁾ zu Oxalsäure, die dann volumetrisch bestimmt wird. Für diesen Theil der Arbeit folgt Verfasser bis auf kaum nennenswerthe Abweichungen der Vorschrift von G. Baumert und F. Schaumann.²⁾

Ein vollständiges Uebertreiben des Glycerins mittelst überhitzten Wasserdampfes, wie es die letztgenannten beiden Autoren vorgeschlagen haben, ist nach dem Verfasser nicht zu erreichen.

1) Vergl. diese Zeitschrift 25, 587.

2) Vergl. diese Zeitschrift 31, 717.

Die Glycerinbestimmung in Süssweinen leidet nach B. Haas¹⁾ an derartigen Fehlern, dass sie unbedingt aufgegeben werden müsse, wie dies auch in der Klosterneuburger Versuchsstation bereits geschehen sei.²⁾ Einerseits erleidet man nämlich wesentliche Glycerinverluste und andererseits enthält die zur Wägung gebrachte Substanz beträchtliche Mengen, die gar nicht Glycerin sind.

P. Kulisch hat schon früher³⁾ darauf hingewiesen, dass zweifellos naturreine Rheingauer Weine niedrige Alkoholglycerinverhältnisse, bis zu 100:6,3 herab, aufwiesen und ähnliche Beobachtungen sind auch von anderer Seite aus anderen Weinbaugebieten mitgetheilt worden. In seinen neuen Untersuchungen über den Glyceringehalt der Weine⁴⁾ kommt Kulisch auf diese Angelegenheit zurück. Durch Experimentaluntersuchungen bestätigt er die schon mehrfach ausgesprochene Vermuthung, dass gallisirte Weine verhältnissmässig glycerinarm sind. Er erinnert ferner an die Arbeiten J. Wortmanns⁵⁾, wonach verschiedene Reinhefe-Racen bezüglich der Glycerinproduction bei der Gährung constante Unterschiede zeigen und wonach mit Reinhefe bereitete Weine überhaupt niedrige Glyceringehalte aufweisen. Wortmann hat bei der Vergährung von Rosinenmost Glycerinverhältnisse bis herab zu 4,9:100 beobachtet, bei seinen beiden Versuchen mit Weinmost solche von 8,1:100 und 6,8:100. Bei der Fortsetzung seiner Versuche hat Wortmann⁶⁾ noch viel auffälligere Ergebnisse gefunden. Er hat 41 verschiedene sterilisirte Traubenmoste sowohl mit einer rein gezüchteten Johannisberger Hefe als auch mit einer reinen Würzburger Hefe unter

1) Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchung u. Hygiene **3**, 161; durch Chemiker-Zeitung Repert. **13**, 246.

2) Wir müssen diesen Ausführungen gegenüber an dem von W. Fresenius (diese Zeitschrift **28**, 69) dargelegten Standpunkte unbedingt festhalten. Wir sind uns der Ungenauigkeit der Glycerinbestimmung in Süssweinen völlig bewusst, dennoch hat sie sich in der Praxis des hiesigen Laboratoriums als ein vortreffliches Hilfsmittel bei der Beurtheilung erwiesen, indem sie allein ermöglicht, einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob man es mit einem durch Spirituszusatz stumm gemachten Most oder mit einem wirklichen Gährungsproduct zu thun hat, ganz abgesehen davon, dass sie gegebenen Falls einen erfolgten Glycerinzusatz nachzuweisen gestattet. Die gleiche Ansicht vertritt R. Kayser (Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 18.) W. F. u. L. G.

3) Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, S. 238.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 361.

5) Landwirthschl. Jahrbücher **21**, 901.

6) Landwirthschaftl. Jahrbücher **23**, 535.

sonst gleichen Bedingungen vergähren lassen, 25 dieser Moste sind auch noch mit einer Ahrweiler Reinhefe vergöhren worden. Die Ergebnisse dieser Versuche mit Bezug auf das Glycerinverhältniss haben wir in folgender Tabelle zusammengestellt:

Auf 100 g Alkohol kommt Glycerin	Anzahl der beobachteten Fälle		
	bei der Johannis- berger Hefe	bei der Würzburger Hefe	bei der Ahrweiler Hefe
weniger als 5,00 g	14	4	11
5,00—5,99 g	22	20	13
6,00—6,99 g	3	14	0
mehr als 7,00 g	2	3	1
	41	41	25

Wie man sieht, wurde bei diesen Versuchen das Glycerinverhältniss 7:100 überhaupt nur in einer sehr geringen Anzahl von Fällen erreicht, das niedrigste von Wortmann beobachtete Verhältniss betrug 3,85:100. Es wurde erhalten bei der Vergähren eines Ockenheimer (rhein Hessischen) Mostes von 19,87 % Zucker und 0,642 % Säure, der aus Oesterreicher und Rieslingtrauben gekeltet war mit der Ahrweiler Hefe. Kulisch's eigene Versuche haben im allgemeinen bestätigt, dass mit Reinhefe vergohrene Weine ein niedriges Glycerinverhältniss zeigen, Borgmann¹⁾ und Amthor²⁾ haben das gleiche früher bei Bier gefunden. Namentlich mit Rücksicht auf die Einführung reiner Hefen in die Kellerwirthschaft zieht Kulisch hieraus den Schluss, dass man nicht mehr ohne Weiteres berechtigt sei, auf einen Zusatz von Alkohol zu schliessen, wenn ein Wein weniger als 7 Theile Glycerin auf 100 Theile Alkohol enthält. Er gibt jedoch zu, dass die bei der erwähnten Gährversuchen mit reiner Hefe in sterilisirten Mosten gewonnenen Resultate nicht direct auf die mit Reinhefe im Grossen hergestellten Weine übertragen werden können, da hierbei die Eigenhefe des Mostes doch immer neben der eingesäeten reinen die Zusammensetzung beeinflussen muss. — Etwas günstiger beurtheilt der Verfasser die Verhältnisse bezüglich des Nachweises eines Glycerinzusatzes zum Wein, obwohl er auch hier Umstände für möglich hält, in denen

¹⁾ Diese Zeitschrift 25, 532.

²⁾ Zeitschrift f. physiologische Chemie 12, 69.

0,5 % und mehr zugesetzt sind, ohne dass der Beweis dafür erbracht werden könnte. Im Uebrigen weist er im Hinblick auf seine oben besprochenen Arbeiten nachdrücklich darauf hin, dass man sowohl bei wissenschaftlichen Untersuchungen über zymotechnische Fragen als auch bei der praktischen Beurtheilung des Weines für alle Schlüsse, die auf das Glycerinverhältniss gestützt sind, nur solche Analysen als Vergleichsmaterial heranziehen darf, bei denen die Glycerinbestimmung unter ganz genau denselben Cautelen durchgeführt wurde.

Abnorm hohe Glycerinverhältnisse beobachtete C. Schmitt¹⁾ bei den nassauischen Cabinetsweinen, dieselben bewegen sich zwischen 12,3 : 100 und 32,3 : 100 und sind fast durchweg höher als 16 : 100. Die gleiche Thatsache haben schon früher Winkelmann, Borgmann und Moritz²⁾ bei der Untersuchung alter Weine festgestellt und die beiden letztgenannten gaben auch die richtige Erklärung dafür, indem sie darauf hinwiesen, dass beim Schwinden des Weines fortwährend Alkohol verdunstet, während durch den Füllwein immer neue Extractstoffe, mithin auch Glycerin, in den Wein gelangen.

Dass die Constatirung dieser, wie auch sonstiger Anomalien bei Ausleseweinen keinerlei Einfluss haben kann auf die Beurtheilung der gewöhnlichen Handelsweine, beziehungsweise auf die hierfür allgemein angenommenen Normen, ist selbstverständlich und u. A. von M. Barth³⁾ ausdrücklich hervorgehoben worden.

Bei der Gerbstoffbestimmung nach dem Löwenthal-Neubauer'schen Verfahren⁴⁾ benutzt J. H. Vogel⁵⁾ zur Fällung des Gerbstoffs Gelatinelösung, und zwar verwendet er bei einem Gerbstoffgehalt von 1 $\frac{0}{100}$ auf ein Volumen Wein auch ein Volumen einer Gelatinelösung, die 1 g im Liter enthält, bei gerbstoffreicheren Weinen entsprechend mehr. Der Wirkungswerth der Gelatinelösung gegen Chamaeleon soll festgestellt und bei der Ausrechnung des Resultats entsprechend berücksichtigt werden.⁶⁾ Zwei mitgetheilte Beleganalysen

1) a. a. O., S. 28, 99.

2) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 643.

3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 162.

4) Vergl. diese Zeitschrift **10**, 1.

5) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1891. S. 69.

6) Bereits Löwenthal (diese Zeitschrift **16**, 33) benutzte — wie er mittheilt, „beinahe ausschliesslich“ — kochsalzhaltige Leimlösung bei seinem Verfahren. Ueber die Berücksichtigung eines Einflusses der Leimlösung auf das Resultat vergl. F. Simand, diese Zeitschrift **22**, 595.

zeigen ziemlich gut stimmende Resultate. Eine von Carpené vorgeschlagene Modification, bei welcher der Gerbstoff als Zinktannat ausgefällt werden soll, gibt nach dem Verfasser immer wesentlich zu hohe Werthe.

E. Manceau ¹⁾ benutzt — wie vor ihm Girard ²⁾ — zur Fällung des Gerbstoffes Darmsaiten, die durch wiederholtes Waschen mit alkoholhaltigem Wasser, angesäuertem Wasser und reinem Wasser so weit gereinigt sind, dass sie an kaltes Wasser keine reducirenden Substanzen mehr abgeben. Die Chamäleonlösung stellt Verfasser auf gewöhnliches Tannin. Die Arbeit enthält nichts wesentlich neues.

A. Vigna ³⁾ benutzt zur Fällung entweder essigsäures Zink und neutralisirt darauf mit Ammoniak oder er verwendet Alaunlösung. Die Titration selbst erfolgt auch hier wie bei Löwenthal.

Für die Abscheidung des Weinfarbstoffes bringt L. Hugou-nenq ⁴⁾ ein neues Verfahren in Vorschlag, bei dem er sich des Roos'schen Reagens bedient. Dasselbe besteht aus einer 10 procentigen Weinsäurelösung, die man bis zum schwachen Ueberschuss mit Ammoniak versetzt, worauf man so lange Bleizucker hinzufügt, bis der entstehende Niederschlag aufhört sich zu lösen. Man lässt dann absetzen und filtrirt. Von dieser Lösung fügt man dem mit Ammoniak neutralisirten Weine so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, sammelt diesen, wäscht ihn aus und suspendirt ihn in möglichst wenig 80 procentigem Alkohol. Nunmehr gibt man tropfenweise 15 procentige Schwefelsäure zu, bis alles Blei in Sulfat übergeführt ist, wobei man einen Ueberschuss ängstlich vermeidet. Filtrirt man nach mehreren Stunden vom schwefelsauren Blei ab und versetzt das Filtrat mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser, so fällt der Farbstoff aus. Man sammelt ihn auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn bei niedriger Temperatur. Zur Reinigung löst man ihn nochmals in Alkohol und verdunstet die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure. — Man kann nach demselben Verfahren auch den Farbstoff aus der Weinhefe gewinnen, indem man dieselbe mit schwefelsäurehaltigem 40 procentigem Alkohol in der Kälte auszieht und diesen Auszug so behandelt, wie es soeben für den Wein beschrieben wurde.

¹⁾ Comptes rendus **121**, 646.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **24**, 289 und **34**, 630.

³⁾ Le stazioni speriment. agrar. italian. **28**, 19; durch The Analyst **20**, 184.

⁴⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Sér.] **6**, 89.

Einige qualitative Reactionen des rothen Farbstoffs des herbstlichen Weinlaubes, sowie der Blätter von Pflanzen, die während der ganzen Vegetationsperiode roth gefärbt sind, hat L. Weigert¹⁾ mitgetheilt. Danach stimmt das Roth der verfärbten Blätter der Rebe in seinen Reactionen mit dem Farbstoff der Traube sehr nahe überein, während der Farbstoff der dauernd roth gefärbten Blätter anderer Pflanzen namentlich in seinem Verhalten zu Bleiessig und zu Alkohol deutlich von dem vorigen verschieden ist. — Als bemerkenswerth für den Analytiker heben wir aus der umfangreichen Abhandlung hervor, dass der Bleiessigniederschlag des echten Rothweins selbst von derselben Traubensorte alle möglichen Nuancen von Blaugrau bis zu reinem Blauviolett zeigen kann, so dass man den Schlüssen, die von mancher Seite aus der Farbe eben dieses Niederschlages auf die Echtheit der Färbung gezogen werden, einige Vorsicht gegenüberstellen muss.²⁾ Auch die von Erdmann³⁾ angegebene Reaction des echten Rothweinfarbstoffes tritt nach des Verfassers Erfahrungen keineswegs immer in der Schärfe auf, wie sie von ihrem Urheber beschrieben wurde. — Der Arbeit ist eine ausführliche Zusammenstellung der bisher erschienenen Arbeiten über rothe Pflanzenfarbstoffe beigelegt, auf die hiermit verwiesen sei.

Ueber die Prüfung des Rothweins auf fremde Farbstoffe sind wieder mehrere Arbeiten erschienen. J. Weirich⁴⁾ macht allen Ernstes den Vorschlag, ein Urtheil auf die Farbennuance zu gründen, die man erhält, wenn man mit dem Wein mittelst eines Tuschpinsels auf gutes Schreibpapier malt. Obwohl nach seinen eigenen Angaben die Nuance schon bei Naturweinen verschieden ist, je nach deren Abstammung, Jahrgang, Bereitung und Alter, obwohl er selbst zur Schilderung dieser Nuancen zu Ausdrücken greifen muss, wie »bläuliches Grauviolett mit Rosa-Reflex«, meint er dennoch, dass man nach Erwerb einiger Uebung nach seinen Angaben nicht nur die Frage mit Sicherheit würde beurtheilen können, ob ein Wein künstlich gefärbt ist, sondern innerhalb gewisser Grenzen auch die weitere, mit welchem Farbstoff dies geschehen sei.

1) Jahresber. d. k. k. öhol. pomol. Lehranstalt Klosterneuburg 1894/95. Vom Verfasser eingesandt.

2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 502.

3) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 617 und E. Borgmann, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines 1884, S. 108.

4) Moniteur scientifique [4. Sér.] **4**, II, 689.

Marouby¹⁾ studirte die Farbenreactionen, die man erhält, wenn man einen Tropfen echten oder künstlich gefärbten Weines auf Filtrirpapier bringt, das zuvor mit geeigneten Reagentien, insbesondere essigsaurem Blei, getränkt ist. Die beobachteten Verschiedenheiten sollen zur Erkennung einer etwaigen Färbung, sei es mit Pflanzen-, sei es mit Theerfarbstoffen dienen. Die Angaben über die Herstellung der nöthigen Reagenspapiere sind nicht detaillirt genug,²⁾ als dass man hoffen könnte, die Reactionen in derselben Weise zu erhalten, wie sie der Verfasser beschrieb; wir sehen daher von der Wiedergabe seiner ausführlichen Tabelle ab.

Die von P. Cazeneuve angegebene Quecksilberoxydprobe³⁾ versagt nach A. J. Ferreira da Silva⁴⁾ zuweilen, auch wenn man den Wein mit der angegebenen Menge gelben Quecksilberoxydes kocht. So ist ihm ein 7 Monate alter reiner spanischer Rothwein vorgekommen, der auf 10 cc 5 g Quecksilberoxyd zur Entfärbung brauchte. Solche Weine würde man also für künstlich gefärbt halten, wenn man sie mit den ursprünglich vorgeschriebenen 0,2 g behandelt. Der Verfasser empfiehlt deshalb dann, wenn man ein gefärbtes Filtrat erhält, Ammoniak zuzusetzen. Säurefuchsin würde dadurch entfärbt werden, Rothweinfarbstoff einen grünlichen Ton zeigen, sodass man wenigstens für den Fall, dass nicht Mischungen vorliegen, Sicherheit hätte.

Das Verfahren von Cazeneuve ist von E. Ludwig⁵⁾ empfohlen worden.

Nach Debrun⁶⁾ wird echter Rothwein völlig entfärbt, wenn man 10 cc desselben mit 0,1 g eines Gemenges von 2 Theilen Quecksilberacetat und 1 Theil Zinkoxyd 1 Minute lang aufkocht; mit Theerfarben versetzter soll hierbei mit wenigen Ausnahmen rosenroth bleiben.

Matthieu⁷⁾ verwendet Streifen weisser Seide, die durch Eintauchen in 10procentige Salpetersäure gebeizt sind. Legt man einen solchen 4 Minuten in den Wein, drückt ihn darauf aus und bringt ihn

1) Bull. soc. chim. de Paris [3. Sér.] 9, 13.

2) Wie hat man sich z. B. ein Papier zu bereiten, das mit „Hydrate de plomb et d'antimoine“ getränkt ist? F. W. u. L. G.

3) Vergl. diese Zeitschrift 28, 629.

4) Revue intern. des falsific. 4, 188; durch Chemiker-Zeitung Repert. 15, 229.

5) Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins 1894, S. 441; durch Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1, 446.

6) Zeitschrift f. Nahrungsmittel-Untersuch., Hygiene etc. 10, 52.

7) Ebendasselbst.

in Wasser, dem einige Tropfen mit Essigsäure angesäuerter Bleiacetatlösung hinzugefügt sind, so soll bei echtem Rothwein die Farbe in Grün übergehen, bei gefälschtem jedoch unverändert bleiben.

Der sehr brauchbaren Wollprobe von Arata¹⁾ haben L. Sostegni und F. Carpentieri²⁾ folgende, ebenfalls gute Form gegeben. Man entgeistet 200 cc Wein, säuert ihn mit 2—4 cc 10procentiger Salzsäure an und kocht einige Fäden weisser, mit Aether oder besser mit Soda entfetteter Wolle 5 Minuten lang in der Flüssigkeit. Die Wolle wird dann nach einander in reinem, in siedendem salzsäurehaltigem und wieder in reinem Wasser gespült und hierauf mit einer Mischung von 50 cc Wasser und 2 cc Ammoniak bei Siedetemperatur behandelt. Danach wird die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, worauf man in ihr neue Wollfäden bei Siedetemperatur ausfärbt und dann spült und trocknet. Bei echten Rothweinen sind diese meist rein weiss, zuweilen schmutzig weiss oder schwach gelb oder orange, niemals aber roth oder rosenroth. Ist dies also der Fall, so kann auf die Gegenwart künstlicher Farbstoffe geschlossen werden. Fuchsin und Corallin liefern ebenfalls schmutzig weisse Färbungen, ihre Gegenwart vermag man demnach durch diese Probe nicht zu erkennen. — Ist die Wolle in Folge der Gegenwart fremder Farbstoffe gefärbt und gibt sie ihre Färbung beim Kochen mit Ammoniakwasser an dieses ab, so kann der Eindampfungsrückstand desselben zur Vornahme von Identitätsreactionen des Farbstoffes dienen. Doch hat man dabei zu beachten, dass die Wolle eine gewisse Menge Salzsäure fixirt, die sich als Chlorammonium im Eindampfungsrückstand wiederfindet und die Reactionen beeinflusst.

Zur Erkennung eines Zusatzes von Theerfarbstoffen zum Rothwein benutzt Ruizand³⁾ das Verhalten gegen Natriumsuperoxyd. Er versetzt 5 cc Wein mit 0,1—0,15 g Natriumsuperoxyd und säuert nach 20 Minuten mit Essigsäure an, wobei der erst gebildete Niederschlag in Lösung geht. Ist die Farbe hierbei unverändert geblieben, so sind Theerfarbstoffe zugegen; die natürliche Rothweinfärbung müsste während des Verlaufs der Reaction in der angegebenen Zeit durch Braun in Blassgelb übergehen. Andere Pflanzenfarbstoffe verhalten sich ebenso

1) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 639.

2) Le staz. sperim. agrar. ital. **26**, 151; durch Chemiker-Zeitung Repert. **18**, 131.

3) Journ. de Pharm. et Chim. [5. Sér.] **29**, 17; durch Journ. Chem. Soc. **66**, II, 170.

wie Rothweinfarbstoff, können also auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden.

Monaron¹⁾ studirte die Ausscheidung von Theerfarbstoffen aus damit gefärbtem Wein im Laufe der Zeit und gelangte hierbei, namentlich in Bezug auf die Mitwirkung von *Mycoderma* und anderen Mikroorganismen, zu demselben Resultat wie früher Cazeneuve.²⁾

Bei der Prüfung des Weines auf Salicylsäure sind Wahrnehmungen zu beachten, die L. Medicus³⁾ gemacht hat. Derselbe fand, dass viele zweifellos reine Weine einen natürlichen Bestandtheil enthalten, der in die Ausschüttelung mit Aether-Petroläther übergeht und sodann die Salicylsäurereaction mit Eisenchlorid zeigt. Derselbe stammt vielleicht aus den Traubenkämmen. Eine falsche Deutung der durch diese Substanz veranlassten Reaction als Salicylsäurereaction kann nach des Verfassers Erfahrungen vermieden werden, wenn man folgende Regeln streng beobachtet. Man darf nicht mehr als 50 cc Wein zur Ausschüttelung nehmen und muss den Verdampfungsrückstand der Aether-Petrolätherlösung mit mindestens 10 cc Wasser versetzen. Erhält man dann eine Violettfärbung mit sehr verdünnter, höchstens 1 procentiger Eisenchloridlösung, die tropfenweise zuzusetzen ist, so stammt dieselbe von Salicylsäure her.

Zum Nachweis der Salicylsäure prüft M. Spica⁴⁾ das Aetherextract (beziehungsweise Aether-Petroläther-Extract) des Weines nicht mit Eisenchlorid, sondern erwärmt den Verdunstungsrückstand desselben vorsichtig mit einem Tropfen Salpetersäure. Bei Gegenwart von Salicylsäure muss sich hierbei Pikrinsäure bilden, die mit einigen Tropfen Ammoniak und 1 cc Wasser aufgenommen wird; in der erhaltenen Lösung färbt man ein Wollfädchen heiss aus. Das Verfahren soll die Gegenwart von 0,00002 g Salicylsäure in 100 cc Wein erkennen lassen, während die Eisenchloridreaction nur 0,0002 g anzeigen soll.

Der bereits unter dem Namen Asaprol im Handel befindliche β -naphtolsulfosaure Kalk ist neuerdings unter der veränderten Bezeichnung Abrastol zur Klärung und Conservirung des Weines em-

1) Journ. de Pharm. et Chim. [5. Sér.] 21, 239; durch Chemiker-Zeitung Repert. 14, 108.

2) Vergl. diese Zeitschrift 28, 641.

3) Bericht über die neunte Versammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie in Erlangen. Berlin 1890, S. 42.

4) Le stazioni speriment. agrar. italian. 28, 246; durch The Analyst 20, 184.

pfohlen worden. Nach Scheurer-Kestner¹⁾ ist die Anwendung desselben ungefährlich. Er hat ferner gezeigt, dass durch diesen Zusatz der Weinstein als neutraler weinsaurer Kalk ausgefällt wird unter Bildung von β -naphtolsulfosaurem Kali und freier β -Naphtolsulfosäure, ohne dass eine Abspaltung von Schwefelsäure stattfände. Um Abrastol nachzuweisen, benutzt Sanglé-Ferrière²⁾ folgenden Gang. 200 cc Wein werden mit 8 cc concentrirter Salzsäure 3 Stunden im Wasserbade erhitzt oder 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das so abgespaltene β -Naphtol wird nach dem Erkalten mit 50 cc Benzol ausgeschüttelt; man lässt das Benzol alsdann freiwillig verdunsten und löst den Rückstand in 10 cc Chloroform, fügt ein Stückchen Aetzkali hinzu und erwärmt 1—2 Minuten zum Kochen. Bei Gegenwart von β -Naphtol tritt Blaufärbung ein, die allmählich in Grün, dann in Gelb übergeht.³⁾ Bei Spuren von β -Naphtol ist nur das Aetzkali blau gefärbt. Die Reaction zeigt noch die Gegenwart von 0,01 g Abrastol in 100 cc Wein an. Die Blaufärbung, die eine Abrastollösung mit Eisenchlorid annimmt, ist für den Nachweis nicht zu verwenden, da sie selbst in wenig gefärbten Weinen nicht deutlich zu erkennen ist. — L. Briand⁴⁾ versetzt behufs des Nachweises von Abrastol 50 cc Wein mit 1 cc reiner Schwefelsäure, schüttelt um und fügt dann noch 25 g Bleisuperoxyd hinzu. Man schüttelt abermals 5 Minuten lang um, filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter und schüttelt 40 cc des Filtrats eine Minute mit 1 cc Chloroform aus. Enthält der Wein Abrastol, so ist das Chloroform gelb gefärbt und hinterlässt beim Verdampfen einen gelben krystallinischen Rückstand, der beim Befeuchten mit 1 cc concentrirter Schwefelsäure eine prächtig grüne Färbung annimmt. Die Gelbfärbung des Chloroforms zeigt noch die Gegenwart von 0,001 g in 100 cc Wein an, während die Grünfärbung des Rückstandes mit Schwefelsäure nur bei mindestens 0,002 g in 100 cc Wein eintritt. — Eine dritte Methode zum Nachweis des Abrastols hat M. Bellier⁵⁾ angegeben. Er schüttelt es mit 10 cc Amylalkohol aus 50 cc des mit einigen Tropfen Ammoniak zuvor alkalisch gemachten Weines aus und nimmt den Verdampfungsrückstand der Ausschüttelung mit 1 cc verdünnter Salpeter-

1) Comptes rendus **118**, 74.

2) Revue internat. des falsif. 1894, S. 185; durch Pharm. Centralh. **35**, 659.

3) Vergl. S. Lustgarten, diese Zeitschrift **22**, 97 und 468.

4) Comptes rendus **118**, 928.

5) Moniteur scientifique [4. Sér.] **9**, I, 191.

säure (1 : 1) auf. Die so erhaltene Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad bis zur Hälfte eingedunstet und dann in ein Reagensglas gebracht, wobei man mit etwa 1 cc Wasser nachspült. Dann setzt man 0,2 g Eisenoxydulsulfat zu und nach dessen Auflösung tropfenweise verdünntes Ammoniak (1 : 1) bis zum Ueberschuss, schliesslich 5 cc Alkohol und einige Tropfen Schwefelsäure, um den entstandenen Niederschlag wieder aufzulösen. Man schüttelt um, lässt absetzen und filtrirt. Bei reinem Wein erhält man eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, enthält der Wein aber auch nur 0,001 bis 0,0015 g Abrastol in 100 cc, so gibt er eine deutliche rothe Färbung. Der Niederschlag, den man mit Ammoniak nach dem Zusatz von Eisenoxydulsulfat erhält, muss grün oder schwärzlich sein, ist er statt dessen gelb, so muss man nochmals Eisenoxydulsulfat zusetzen, ansäuern und mit Ammoniak fällen. Die Salicylsäure gibt eine ähnliche, aber mehr orangegelbe Farbenreaction, man kann sie vom Abrastol unterscheiden, wenn man dem Verdunstungsrückstand der amyalkoholischen Ausschüttelung etwas Wasser und 2 Tropfen Eisenchlorid zufügt; die Violettfärbung durch Salicylsäure ist beim Kochen beständig, während Abrastol die oben erwähnte, beim Kochen verschwindende Blaufärbung gibt. Gewisse Theerfarbstoffe, namentlich Säurefuchsin und Safranin decken die beschriebene Farbenreaction vollständig oder theilweise zu; man muss daher, wenn die Ausschüttelung mit Amylalkohol gefärbt ist und dadurch die Gegenwart solcher Farbstoffe anzeigt, den Verdunstungsrückstand in sehr verdünnter Essigsäure lösen. Die Lösung dampft man mit einigen Wollfäden zur Trockne; nimmt man dann mit Wasser auf, so geht nur Abrastol in Lösung und man kann in der oben beschriebenen Weise fortfahren.¹⁾

Neben der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Weinstatistik für Deutschland erscheinen alljährlich eine Fülle von Analysen einheimischer und ausländischer Weine, auf die auch nur hinzuweisen den Rahmen dieses Berichtes bei weitem überschreiten würde. Wir begnügen uns daher damit, diejenigen Arbeiten aufzuzählen, deren Inhalt ein besonderes Interesse des Analytikers in sofern erregt, als er sich nicht auf gewöhnliche Handelsweine bezieht, sondern bestimmte Specialfälle in Rücksicht zieht und somit ein besonders werthvolles Material für die

¹⁾ Das Verfahren ist auch für die Untersuchung von Bier, Syrup und Conserven brauchbar. Bei der Prüfung von Butter und sonstigen Fetten bedient man sich zur Extraction des Abrastols nicht des Amylalkohols, sondern warmen 25 procentigen Aethylalkohols.

Beurtheilung der Weine darstellt. In diesem Sinne nennen wir die Arbeit von R. Kayser¹⁾ über die gallisirten Weine, die durch 38 Analysen auf's neue beweist, dass die Zusammensetzung gut gallisirter Weine nicht von der der Naturweine desselben Weinbaugebiets abweicht. Wir erwähnen an dieser Stelle gleich den sonderbaren Vorschlag von Sochaczewski²⁾, die Zuckering eines Weines an seinem Verhalten gegen Natriumbicarbonat zu erkennen, insbesondere an der bei Zusatz desselben erfolgenden Farbenänderung und an der Beschaffenheit des hierbei ausfallenden Niederschlages.

J. A. Muller³⁾ veröffentlichte Analysen, die den Unterschied in der Zusammensetzung aus gleichen Trauben gekelterter Weine zeigen sollen, je nachdem der Most aus den Beeren allein oder aus Beeren und Kämmen, je nachdem er durch Treten mit den Füßen oder mit Hülfe der Mostpresse gewonnen wurde.

Th. Omeis⁴⁾ theilt eine ausführliche Analyse bei niederer Temperatur eingedickten italienischen Traubenmostes mit und bespricht die Frage, wie die aus einem solchen nach der nöthigen Verdünnung hergestellten Weine zu beurtheilen sind.

Ueber die Untersuchung und Beurtheilung von Weinen sind seitens des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker⁵⁾ Normen aufgestellt worden. Denselben ist die puristische Definition vorangestellt: »Wein ist das durch alkoholische Gährung aus dem Saft der frischen Trauben ohne jeden Zusatz bereitete Getränk; diesem allein kommt der Name Naturwein zu.« Im Uebrigen unterscheiden sich diese Vereinbarungen nur in einigen verhältnissmässig unwesentlichen Punkten von den auf dem internationalen Congress in Wien getroffenen⁶⁾, weshalb wir sie nicht näher wiedergeben. Die Beschlüsse dieses Congresses sind auch im Entwurf eines Codex alimentarius austriacus⁷⁾ als verbindlich anerkannt worden. Einige weitere Bestimmungen dieses Entwurfes geben wir im Folgenden wörtlich wieder, zunächst die Definitionen:

1) Chemiker-Zeitung **14**, 1201.

2) L'union pharm. **32**, 209; durch Chemiker-Zeitung Repert. **15**, 165.

3) Bull. soc. chim. de Paris [3. Sér.] **9**, 10.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 474.

5) Chemiker-Zeitung **15**, 1445.

6) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 499.

7) Weinlaube **25**, 327.

- a) »Naturwein ist der durch die alkoholische Gährung des Traubensaftes gewonnene und allenfalls nur zur Verbesserung seiner Qualität oder zur Erzielung grösserer Dauerhaftigkeit behandelte Wein.«
- b) »Weinhaltige Erzeugnisse oder Halbweine sind solche Erzeugnisse, welche durch künstliche Vermehrung des Mostes oder Naturweines mittelst Hinzufügung von Wasser und anderen zur Herstellung des Weingeschmacks in der vermehrten Flüssigkeit dienlichen Stoffen oder in gleicher Weise aus den Trestern der bereits zur Mosterzeugung verwendeten Trauben oder aus Weingeläger gewonnen werden. Hierher gehören insbesondere jene Erzeugnisse, welche durch das sogenannte Gallisiren (Verdünnung des Mostes mittelst Wassers und Zusatz von Alkohol oder Zucker) oder durch Pétiotisiren (Gährenlassen von Zuckerwasser auf den Traubenrückständen nach Ablassung des Mostes oder Auslaugung dieser Rückstände durch verdünnten Alkohol) bereitet werden.«
- c) »Weinähnliche Erzeugnisse oder Kunstwein sind solche Erzeugnisse, welche ohne Traubensaft aus einer den Wein nachahmenden Mischung verschiedener Stoffe (Wasser, Weingeist, Glycerin, Zucker, Weinstein Oenanthäther u. s. w.) hergestellt werden.«

Als erlaubte Zusätze werden bezeichnet: höchstens »2 Volumprocent Alkohol (fuselfreier Sprit oder Cognac), Kohlensäure, schweflige Säure, soweit als diese zum Schwefeln der Fässer unentbehrlich ist, reiner kohlensaurer Kalk zur Entsäuerung, concentrirter Most, reiner Rohr-, Rüben- oder Invertzucker zur Erhöhung des Zuckergehalts im zuckerarmen Moste, sowie zur Erzeugung der Schaumweine, Rosinen zur Bereitung von Süssweinen und endlich der Gesundheit nicht schädliche Klärmittel als Tannin, Eiweiss, Gelatine, Hausenblase Kaolin, Klärerde etc.«

»Als Verfälschungen sind sämtliche Zusätze von Substanzen zu betrachten, die sich mit Ausnahme der eben genannten im Naturweine nicht vorfinden, insbesondere Theerfarbstoffe, Salicylsäure, unreiner Stärkezucker, Saccharin, Zusatz von Glycerin, Gyps, Calciumsulfid, sowie gesundheitsschädliche Zusätze überhaupt.«

Wir erwähnen an dieser Stelle, dass das neue rumänische Nahrungsmittelgesetz ¹⁾ viele Grenzwerte für trockene und süsse

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 3, 104. — Das Gesetz enthält ferner noch detaillirte Bestimmungen über Branntwein, Bier, Braga (Hirse-trank, Milch etc.

Weine gibt, und führen hier nur an, dass für Weissweine minimal 1,4 g zuckerfreies Extract, für Rothweine 1,7 g, für süsse Süd- und starke Dessertweine 3,0 g und für Jungweine 1,55 g pro 100 cc verlangt werden.

J. Nessler¹⁾ hat sehr nachdrücklich darauf hingewiesen, wie irrig es wäre, wenn man nach Erlass des neuen deutschen Weingesetzes und der Ausführungsbestimmungen des Bundesraths²⁾ sich bei der Untersuchung und Beurtheilung des Weines etwa mit der Bestimmung von Extract, Mineralbestandtheilen und Säure begnügen wollte. Dem Chemiker erwächst eben immer noch die Aufgabe festzustellen, dass der betreffende Wein nicht nur den gesetzlichen Anforderungen entspricht, sondern dass er auch überhaupt ein normaler, vergohrener Traubensaft sei, anderenfalls müsste er dahin kommen, eine »Auflösung zum Beispiel von 1,5 g irgend eines Pflanzenextractes und 0,4 g Weinsäure in 100 cc verdünntem Weingeist« als Wein passiren zu lassen.³⁾ Nessler warnt bei derselben Gelegenheit mit voller Berechtigung vor dem weitgehenden Gallisiren, insbesondere vor der Weinvermehrung bis an die äusserste gesetzlich noch zulässige Grenze.

Ueber die Untersuchung und Beurtheilung der Medicinal-Süssweine hat der Verein schweizerischer analytischer Chemiker⁴⁾ Beschlüsse gefasst, aus denen folgendes hervorgehoben werden mag. Nach der Definition der Medicinalweine als »solche, die insbesondere als Arznei- und Stärkungsmittel für Kranke, Genesende und Kinder Verwendung finden« und ihrer Eintheilung in gehaltreiche Naturweine, gewisse Sorten von Südweinen und Schaumweine wird in Uebereinstimmung mit den auch in anderen Kreisen gültigen Anschauungen festgesetzt, dass nur solche Süssweine als Medicinalweine gelten dürfen, die aus reinem Traubensaft hergestellt sind, wobei ein Versetzen des Weines mit reinem Spirit bis zu einer gewissen Grenze nicht zu beanstanden ist. Süssweine, die mittelst gewöhnlicher Trockenbeeren (Korinthen oder Rosinen) oder durch blossе Zuckerung oder Alkoholisirung von Wein erzeugt worden sind, sind als Medicinalweine nicht zulässig, sie müssen im Grosshandel auf der Factura als »Kunstwein« bezeichnet sein, während im Kleinhandel deren Bezeichnung als »Liqueurwein«, »Dessertwein« oder »Süsswein« erlaubt wird.

¹⁾ Chemiker-Zeitung **17**, 577.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **31**, A. V. u. E. 24.

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift **31**, 608.

⁴⁾ Schweizer. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmacie **31**, 477; durch Pharmaceutische Centralhalle **35**, 165.

Für die Untersuchung sind folgende Bestimmungen unerlässlich: Specifisches Gewicht, Alkohol, Extract, Zucker, Mineralstoffe, Acidität, Essigsäure, Kaliumsulfat, Phosphorsäure, schweflige Säure, Polarisation vor und nach der Inversion; facultativ: Rohrzucker, Glycerin, Polarisation nach der Vergährung, Bestimmung einzelner weiterer Mineralbestandtheile (Kali, Carbonate, Chloride etc.)

Von den vereinbarten Untersuchungsmethoden sind hervorzuheben:

- a) Extract. Indirect unter der Benutzung der Tabellen von Schultze-Ostermann; eventuell zur Controle eine directe Bestimmung mit 5—10 cc Wein.
- b) Zucker, besser gewichtsanalytisch nach Allihn, als volumetrisch nach Soxhlet.
- c) Mineralstoffe. Verglimmen des Verdampfungsrückstandes von 50 cc Wein (ohne vorherige Vergährung) Auslaugen mit Wasser etc.
- d) Schweflige Säure. In gelben Süssweinen kann die Bestimmung der gesammten schwefligen Säure nach Ripper¹⁾ erfolgen, auch die Methode von Kleiber²⁾ ist empfehlenswerth, sowie als Vorprüfung die Destillation des mit Phosphorsäure versetzten Weines in neutrale Silbernitratlösung. In allen Zweifelsfällen ist die gewichtsanalytische Bestimmung nach Haas³⁾ auszuführen.
- e) Die Inversion behufs Polarisation und Rohrzuckerbestimmung geschieht durch halbstündiges Erwärmen von 50 cc Wein, 50 cc Wasser und 3—4 Tropfen concentrirter Salzsäure auf höchstens 60° C.
- f) Zur Vergährung ist der Wein auf das Zehnfache zu verdünnen. Vergährungstemperatur 22--28° C.
- g) Phosphorsäure. Für gewöhnlich genügt die Titration der Aschenlösung⁴⁾ mit Uran; in Zweifelsfällen ist die Molybdän- oder Citratmethode beizuziehen.

Die Analysenresultate sind in Grammen pro 100 cc Wein anzugeben, der Alkoholgehalt ausserdem in Volumprocenten.

1) Vergl. S. 232.

2) Vergl. S. 231.

3) Vergl. diese Zeitschrift 21, 428.

4) Vergl. jedoch diese Zeitschrift 28. 67.

Aus den gestellten Anforderungen seien folgende Grenzzahlen hervorgehoben:

- a) Alkohol. Minimal 13, maximal 20 Volumprocent.
- b) Zuckerfreies Extract. Minimum für Tokayer 4 g, für braunen Malaga 3 g, für gelben Malaga, Marsala und alle anderen Medicinal-Süssweine 2 g pro 100 cc.
- c) Mineralstoffe. Minimum 0,2 g in 100 cc.
- d) Essigsäure. Maximum 0,2 g in 100 cc.
- e) Kaliumsulfat. Maximum 0,2 g in 100 cc.
- f) Gesammte schweflige Säure. Maximum 0,002 g in 100 cc.
- g) Zucker. Maximum der Differenz zwischen der directen Zuckerbestimmung und der nach der Inversion 1%. Unvergärbare Bestandtheile des Stärkezuckers dürfen nicht nachweisbar sein.
- h) Phosphorsäure. Minimum im allgemeinen 0,02 g in 100 cc, bei österreichisch-ungarischen Weinen (Tokayer etc.) 0,04 g.¹⁾

Wir weisen an dieser Stelle noch auf die Arbeiten von M. Barth²⁾ zur Untersuchung und Beurtheilung insbesondere griechischer und Tokayer Süssweine und von E. List³⁾ über griechische Süssweine hin, deren Inhalt der eine von uns (W. F.) gelegentlich einer zusammenfassenden Originalarbeit in einem der nächsten Hefte besprechen wird.

L. Cazeneuve und L. Ducher⁴⁾ machen Mittheilungen über den Stickstoffgehalt der Rosinenweine. Danach scheinen sich Unterschiede hierin zwischen trockenen Traubenweinen und Rosinenweinen nicht zu ergeben, während Rosinensüssweine einen höheren Stickstoffgehalt besitzen als echte Süssweine. (0,15 g Stickstoff in 100 cc gegenüber 0,10 g). Die wenigen von den Verfassern ausgeführten Analysen gestatten wohl noch nicht, diese Beobachtung als allgemein gültig anzusehen.

An dieser Stelle sei auf die Analyse eines Rhabarberweines hingewiesen, die R. Otto⁵⁾ mittheilt.

1) Gegen diese Grenzwerte sind mancherlei Einwendungen zu machen, auf welche ich in einem der nächsten Hefte zurückzukommen gedenke. Einige derselben ergeben sich aus dem von mir auf der 13. Versammlung der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie gehaltenen Vortrag über Süssweine (Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1, 146), auf den ich gleichfalls zurückkomme.

W. F.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 3, 20.

3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 3, 81.

4) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Sér.] 3, 514.

5) Landwirthschaftliche Jahrbücher 14, 273.

Nach Angabe der Weinlaube¹⁾ werden in Triest Kunstweine in grösserem Maassstabe durch Mischung verdünnten und filtrirten Tamarindensaftes mit Spirit hergestellt. Die Erkennung solcher zuweilen mit griechischem Weine verschnittener Producte bietet Schwierigkeiten. Die von St.²⁾ ausgeführte chemische Analyse eines spontan vergohrenen und nach beendigter Gährung zwei Jahre in kühlem Raume aufbewahrten versüssten Tamarindensaftes ergab:

Specifisches Gewicht bei 15° C.	1,018			
Alkohol	2,25	g	in 100 cc	
Extract	5,70	<	<	<
Mineralstoffe	0,14	<	<	<
Freie Säure als Weinsäure berechnet	2,25	<	<	<
Weinstein	0,37	<	<	<
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	0,09	<	<	<
Glycerin	1,11	<	<	<
Zucker als Invertzucker berechnet	0,52	<	<	<
Schwefelsäure	unter 0,046	<	<	<

Besonders auffällig ist der hohe Gehalt an Extract, Säuren und Glycerin; auf 100 g Alkohol kommen 61,1 g Glycerin. St. glaubt, dass der Tamarindensaft Substanzen enthält, deren Löslichkeitsverhältnisse sie in das nach der Conventionsmethode gefundene Glycerin mit eingehen lässt. Er hält es nicht für unmöglich, dass zu diesen Substanzen Mannit gehört, doch ist dies nur als Vermuthung angedeutet.³⁾

Analysen von Kunstsüssweinen Hamburger Ursprungs hat R. Scherpe⁴⁾ mitgetheilt. Die untersuchten Proben sind sämmtlich sehr arm an Glycerin und enthalten Dextrose und Lävulose sehr nahe im Verhältnisse 1 : 1, eine alkoholische Gährung dürfte bei ihnen daher kaum stattgefunden haben. Das zuckerfreie Extract, der Mineralstoffgehalt und die Phosphorsäuremenge sind sehr niedrig. Wegen aller weiteren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

¹⁾ Weinlaube 26, 592.

²⁾ Weinlaube 27, 40, 64, 87.

³⁾ Mannit geht nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen bei der Glycerinbestimmung zwar in die alkoholische Lösung über, scheidet sich aber nach Zusatz des Aethers beim Stehen in Form von Krystallen wieder aus. (Vergl. Borgmann, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines S. 68, Anmerkung).

W. F. und L. G.

⁴⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 640.