

Die angeführten Vorzüge der titrimetrischen Methode lassen es wünschenswerth erscheinen, dass dieselbe von den Fachgenossen einer Prüfung unterzogen werde. Wäre der Farbenübergang bei der Titration ein sehr scharfer, dann würde die Methode sich wohl schnell einbürgern. Meines Erachtens aber ist der Uebergang für ein gutes Auge, sowie für den Geübten scharf genug, um genaue Resultate zu erzielen; eventuell kann man auch 2 g an Stelle von 1 g Substanz zur Fällung bringen, um den Fehler zu verkleinern.

Die Methode scheint mir besonders für die Laboratorien von Düngerefabriken und Versuchsstationen, in welchen täglich eine grössere Anzahl von Phosphorsäure-Bestimmungen auszuführen ist, empfehlenswerth zu sein.

Für freundliche Mittheilungen über die bei etwaiger Anwendung der Titrimethode erhaltenen Resultate würde ich den Fachgenossen sehr dankbar sein.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Bemerkungen zu einigen Veröffentlichungen über die Analyse der Süssweine.

Von

W. Fresenius.

Die Beschlüsse, welche die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie auf ihrer 16. Versammlung in Landshut¹⁾ gefasst hat, dürften einen gewissen Abschluss der Süssweinfrage, sowohl in Bezug auf die Untersuchungsmethoden, als auch hinsichtlich der Beurtheilungsnormen, herbeigeführt haben, in dem Sinne, in welchem ich in meinen Beiträgen zur Kenntniss der Süd- und Süssweine²⁾ auf S. 144 eine Klärung dieser Frage als wünschenswerth bezeichnet habe.

Unter diesen Umständen wirkte es befremdend, dass unmittelbar nach dem Bekanntwerden dieser Vereinbarungen eine Abhandlung von E. d. von Raumer³⁾, Erfahrungen auf dem Gebiete der Süssweinanalyse,

1) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 199.

2) Diese Zeitschrift **36**, 102.

3) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel etc. 1898, S. 49.

veröffentlicht wurde, welche bei den mit den Verhältnissen weniger Vertrauten den Eindruck hervorzurufen geeignet ist, dass dieses Gebiet vollkommen im Argen liege und selbst hinsichtlich der einfachsten Grundlagen desselben noch so gut wie nichts feststehe.

Diese Darlegungen sind also, wenn ihnen nicht widersprochen wird, geeignet, eine vollkommen unrichtige Auffassung zu verbreiten und die sachliche Würdigung der Ergebnisse in Frage zu stellen, welche durch die planmässige Bearbeitung des Gebietes durch die Commission der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie erzielt wurden.

Dies veranlasst mich, die Abhandlung in Nachstehendem etwas specieller zu besprechen.

Der Autor beginnt mit folgenden Worten:

»Die Süssweinanalyse ist wie die Beurtheilung der Süssweine ein besonderes Schmerzenskind des Nahrungsmittelchemikers, wegen des ständigen Wechsels in ihren Einzelheiten. Bald wird der Extract direct bald indirect bestimmt, bald wird diese bald jene Extracttabelle in Vorschlag gebracht. Diese Anleitung berechnet den Zucker als Dextrose, jene als Invertzucker und schliesslich wird Dextrose und Lävulose gesondert bestimmt. Wer alle diese Wandlungen mit durchgemacht hat, dürfte sehnlichst eine einheitliche Analysenmethode wünschen. Noch besser wäre es allerdings, wenn die Liberalität der Beurtheilung der Süssweine sich noch um einen Mikromillimeter nach links verschieben würde, so dass eine Untersuchung auf Arsen und andere stark wirkende Gifte für genügend erachtet und somit die Untersuchung wie die Beurtheilung vereinfacht würde.«

Dieser scheinbar vernichtenden Kritik des augenblicklichen Standes der Dinge gegenüber möchte ich darauf hinweisen, dass man mit demselben Rechte sich in Bezug auf fast alle Nahrungs- oder Genussmittel, über deren Untersuchung mehrfach gearbeitet worden ist, genau eben so abfällig äussern könnte. Denn es hat, um nur einige Beispiele zu nennen, bei Milch, Butter, Schweineschmalz, Fleischextract etc. innerhalb des gleichen Zeitraumes, auf den sich die Aeusserungen von Raumer's beziehen, mindestens ein eben so grosser Wechsel der Untersuchungsmethoden und Beurtheilungsnormen stattgefunden.

Ein derartiger Wechsel ist nun aber keineswegs ein Zeichen für eine herrschende Verwirrung, sondern beweist nur, dass auf dem betreffenden Gebiete gearbeitet wird und dass Fortschritte gemacht werden.

Wenn im Uebrigen schon im Jahre 1886 gelegentlich des List'schen Vortrags über Süssweine — von welchem an überhaupt erst von einer Süssweinanalyse im heutigen Sinne gesprochen werden kann — alle, welche zu dieser Frage das Wort ergriffen, einstimmig der Ansicht waren, dass die Extractbestimmung auf indirectem Wege den Vorzug verdiene, und wenn, so viel mir bekannt ist, seit jener Zeit von keiner Seite vorgeschlagen wurde, die directe Methode anzunehmen, so kann doch hinsichtlich dieses Punktes nicht von einem steten Wechsel gesprochen werden. Und ähnlich liegt es bei der Zuckerbestimmung. Es sind deswegen die Eingangsworte des Autors durchaus nicht zutreffend.

Sie sind aber auch in Bezug auf den dringenden Wunsch nach einer einheitlichen Untersuchungsmethode ganz unverständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass im Jahre 1896 die amtliche Anweisung zur Untersuchung des Weines erlassen worden ist, und dass in Landshut über die bei den Süssweinen speciell zu berücksichtigenden Punkte nähere Vereinbarungen getroffen worden sind, die eigentlich nur in einem Punkte eine Abweichung von der amtlichen Anweisung zeigen.

Wenn solche amtliche Vorschriften und Vereinbarungen nicht genügen, dann würde allerdings nur noch »die Verschiebung um einen Mikromillimeter nach links« übrig bleiben.

Bei dem experimentellen Theil seiner Arbeit, zu dem ich mich jetzt wende, hat von Raumer den an und für sich ja entschieden lobenswerthen Versuch gemacht, sich hinsichtlich der wesentlichen Punkte der Süssweinanalyse auf Grund der eigenen Erfahrung ein Urtheil zu bilden.

Er hat aber dabei die bisherigen Arbeiten theilweise etwas zu wenig berücksichtigt und sich deshalb mehrfach bemüht, Fragen zu entscheiden, hinsichtlich deren bereits völlige Klarheit herrscht.

So hat sich der Autor zunächst auch seinerseits von der Unzulänglichkeit der directen Extractbestimmungsmethode überzeugt und somit die allgemeine Erfahrung durchaus bestätigt.

Die von dem Verfasser gegebene Erklärung, warum die directe Methode unrichtige Werthe liefert, indem er annimmt die Fehler seien im Wesentlichen auf Glycerinverluste beim Eindampfen stark verdünnten Weines zurückzuführen, kann ich jedoch nicht für zutreffend ansehen, denn einerseits steht die Annahme, dass beim Eindampfen verdünnter Glycerinlösungen nennenswerthe Glycerinverluste eintreten, im Widerspruch mit

den Beobachtungen Hehner's¹⁾ und andererseits haben Halenke und Möslinger bei der Publication ihrer Mostextractabelle darauf hingewiesen, dass ein Eindampfen des Mostes (der doch frei von Glycerin ist) bei höherer Temperatur ganz ausgeschlossen sei, weil eine mit Substanzverlust (namentlich Lävulosezerstörung) verbundene Röstung einträte.²⁾

von Raumer stellte ferner Versuche darüber an, ob sich das zuckerfreie Extract durch Vergärung unter Zusatz von Hefe bestimmen lasse. Er erhielt dabei ganz unrichtige Werthe, theils in Folge des von ihm vorausgesehenen Umstandes, dass sich bei der Gärung mehr Glycerin bildete, theils natürlich auch deshalb, weil bei der Gärung Extractivstoffe zur Ernährung der Hefe verbraucht werden. Wenn viel Hefe angewandt wird, können umgekehrt von dem Wein Hefebestandtheile gelöst werden. Auch aus diesen Gründen muss man mit dem Autor übereinstimmen, dass der Weg, das zuckerfreie Extract durch Vergärung zu ermitteln, völlig ungangbar ist.

Hinsichtlich der Phosphorsäurebestimmung hat von Raumer eine Reihe vergleichender Versuche angestellt über die Methode von F. Glaser und K. Mühle³⁾, die directe Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche, und über die Bestimmung nach der Vergärung des Zuckers. Leider hat der Verfasser aber die letztere Methode, welche ich seinerzeit vorgeschlagen,⁴⁾ und die Barth neuerdings empfohlen hat,⁵⁾ in einer Weise zur Anwendung gebracht, die er selbst als nicht einwandfrei bezeichnet. Während bisher stets diese Methode so angewandt wurde, dass man den entgeisteten Wein mit einer Spur Hefe versetzte und dann nach Vergärung der Hauptmenge des Zuckers die ganze Flüssigkeit inclusive der gebildeten Hefe eindampfte (jetzt ganz allgemein unter Zusatz von Soda und Salpeter) und veraschte, versetzt von Raumer mit einem Ueberschuss von Hefe, bringt nach der Gärung

1) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 523. Der von dem Autor angezogene, seiner Zeit von Kayser gemachte Vorschlag, das Glycerin zu corrigiren, ist längst ganz allgemein verlassen.

2) Diese Thatsache hat auch Barth in seinem Landshuter Referat nochmals hervorgehoben. (Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 289.)

3) Vergleiche auch diese Zeitschrift **37**, 188.

4) Diese Zeitschrift **28**, 67. Diese Arbeit hat der Verfasser jedenfalls nicht eingesehen, ehe er seine Versuche ausführte.

5) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 289.

auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt, dampft einen aliquoten Theil ein und verascht. In der Asche bestimmt er die Phosphorsäure. Da man so unrichtige Resultate erhalten muss, können die von Raumer'schen Werthe natürlich nicht zur Beurtheilung der Vergärungsmethode herangezogen werden. Ich will aber doch die Meinung von Raumer's nicht unwidersprochen lassen, dass die Vergärung mit einer Spur Hefe sich wochenlang hinziehe. Bei den hunderten von Bestimmungen, die im hiesigen Laboratorium nach dieser Methode ausgeführt wurden, haben wir immer nach Zusatz einer stecknadelkopfgrossen Menge Hefe nur etwa 3 Tage gähren lassen.

Im Uebrigen kann man natürlich auch ohne Vergärung direct mit kohlensaurem Natron und Salpeter eindampfen und veraschen, man erhält dabei auch richtige Werthe. Wer aber einmal beide Methoden neben einander durchgeführt hat, der wird wohl nicht im Zweifel darüber sein, dass bei einem einigermaassen stark zuckerhaltigen Wein die Vergärungsmethode bei weitem bequemer ist.

Nach der ganzen Art der Darstellung scheint es übrigens, als seien die »direct in der Asche ausgeführten« von Raumer'schen Bestimmungen auch nicht in der durch Veraschen unter Zusatz von Soda und Salpeter erhaltenen Masse, sondern unter Anwendung der ohne Zusatz hergestellten Asche durchgeführt worden.

Solche Bestimmungen können unter Umständen ja richtig werden, es liegt aber nach den Erfahrungen von mir, Barth und vielen Anderen stets die Gefahr nahe, dass Verluste eintreten.

Wenn nun die vergleichenden Bestimmungen von Raumer's hinsichtlich dieser und der Methode von Glaser und Mühle bei letzterer stets geringere Werthe ergaben, so ist, selbst wenn die »direct in der Asche« erhaltenen Zahlen nicht zu niedrig sind, die Methode von Glaser und Mühle danach als zur Süssweinanalyse nicht geeignet anzusehen¹⁾, denn im Gegensatz zu von Raumer kann ich einen durchschnittlichen Fehler von 3—6 mg in 100 cc bei der Phosphorsäurebestimmung nicht als belanglos ansehen.²⁾

Fasst man die Mittheilungen des Autors zusammen, so lässt sich daraus wohl entnehmen wie hinsichtlich einiger Punkte der Süsswein-

1) Ich kann auf Grund eines im hiesigen Laboratorium gemachten Versuches nicht zu einem so ungünstigen Urtheil gelangen, doch ist meine Erfahrung über die Methode noch keine hinreichende.

2) Vergl. hierzu diese Zeitschrift 37, 189.

analyse nicht verfahren werden darf, sie haben aber nicht in einem einzigen Punkte dargethan, dass etwa die nunmehr vereinbarte Untersuchungsmethode unzureichend ist.

Wenn ich im Anschluss an die von Raumer'sche Abhandlung nun noch auf zwei andere Veröffentlichungen hier kurz eingehe, so geschieht dies nur, weil ich in meinen Beiträgen zur Kenntniss der Süd- und Süssweine ausgesprochen habe,¹⁾ es sei erwünscht, wenn gelegentlich der Regelung der Süssweinfrage auch die Vorschläge dieser beiden Abhandlungen besprochen würden und weil dies bei der Commissionsberathung schliesslich doch unthunlich war. Es sind dies die Arbeiten von Elsner und Pinette.

Die Elsner'sche Abhandlung²⁾ behandelt zunächst die Untersuchung von Süssweinen, speciell im Hinblick auf die Ausführung solcher Analysen in Apotheken. Die Veröffentlichung liegt vor dem Erlass der amtlichen Anweisung zur Weinuntersuchung, so dass schon auf Grund der letzteren eine Anzahl abweichender Vorschläge Elsner's als unzulässig erscheint. Ich möchte aber trotzdem principiell hervorheben, dass es gerade bei der Süssweinanalyse durchaus fehlerhaft ist, sich abgekürzter oder annähernder Methoden zu bedienen, denn mit ungefähren Zahlen lässt sich bei der Beurtheilung überhaupt nichts anfangen.

Hinsichtlich der einzelnen Vorschläge bemerke ich Folgendes:

Zur Extractbestimmung ermittelt Elsner das specifische Gewicht des entgeisteten Weines, indem er den Alkoholdestillationsrückstand auf das ursprüngliche Volumen auffüllt. Ich rathe dies nur als Controle auszuführen und den definitiven Werth aus dem specifischen Gewicht des Weines und dem des Destillates zu berechnen, wie es auch die amtliche Anweisung vorschreibt.³⁾

Dass an Stelle der von Elsner empfohlenen Brix'schen Rohrzuckertabelle die Halenke-Möslinger'sche treten muss, ergibt sich aus den Landshuter Beschlüssen, respective dem Barth'schen Referat.⁴⁾

1) Diese Zeitschrift **36**, 144.

2) Pharm. Centralhalle **36**, 324.

3) Vergl. zur Begründung diese Zeitschrift **36**, 116.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 282; vergl. diese Zeitschrift **37**, 199.

Ebenso kann ich auf diese eben citirte Stelle verweisen, wenn ich dem Ausspruche Elsner's, dass eine Glycerinbestimmung ohne jeden Werth sei, auf's Entschiedenste widerspreche. Gerade bei den Ungarweinen, die doch Elsner offenbar in erster Linie in's Auge fasst, ist die Glycerinbestimmung von wesentlicher Bedeutung.¹⁾

Die von dem Verfasser vorgesehene Titration der Säure unter Benutzung von Phenolphthaleïn wird sich bei irgend dunkel gefärbten Weinen nicht durchführen lassen, so dass allgemein die Tüpfelmethode mit neutralem Lackmuspapier, respective Azolitminpapier, anzuwenden ist.

Zu den Bemerkungen Elsner's über die Zuckerbestimmung sei ausser dem selbstverständlichen Hinweis, dass die Berechnung nunmehr als Invertzucker auszuführen ist, nur hervorgehoben, dass eine Ungenauigkeit von einem Procent völlig unzulässig ist.

Die indirecte, oder wie Elsner sagt, negative Zuckerbestimmung durch Vergärung, wobei der Zucker aus der Differenz des Extractes vor und nach der Gärung ermittelt wird, muss zu so falschen Werthen führen, dass sie als völlig werthlos zu bezeichnen ist. Man kommt weit einfacher zu einem mindestens eben so annähernden Werthe, wenn man vom Gesamtextract eine constante Zahl für zuckerfreies Extract (etwa 3 g pro 100 cc) abzieht. Doch verwahre ich mich ausdrücklich dagegen, etwa dies als eine brauchbare Methode empfehlen zu wollen.

Die Aschenbestimmung ohne Ausziehen mit Wasser, wie sie der Verfasser empfiehlt, hat schon bei gewöhnlichen Weinen, in viel höherem Maasse aber bei Süssweinen, ihre erheblichen Bedenken. Namentlich dann aber, wenn man in der Asche direct die Phosphorsäure bestimmen will, ist diese Arbeitsweise ganz zu verwerfen.

Dass ich trotzdem auch bei einer anderen Art des Veraschens eine abgekürzte Phosphorsäurebestimmung, speciell die Titrirung mit Uralösung²⁾ nicht für empfehlenswerth halte, braucht nach dem oben (S. 227) Ausgeführten kaum betont zu werden. Ebenso bezieht sich das oben über die Vergärung vor der Phosphorsäurebestimmung Gesagte auch auf die Ausführungen Elsners, welcher offenbar gleichfalls der Meinung ist, dass man erhebliche Hefemengen zusetzen müsse.

1) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift 28, 69.

2) Auch von Raumer wendet sich in der oben besprochenen Arbeit mit Recht gegen die Titration der Phosphorsäure.

In seinen Ausführungen über die Beurtheilung der Süssweine wendet sich Elsner namentlich gegen die Forderung eines hohen Gehaltes an zuckerfreiem Extract.

Von den angeführten Argumenten ist das gegen jede derartige Grenzzahl immer anwendbare, dass auch die Erreichung der Grenze kein Beweis für die Reinheit des Weines sei, zweifellos richtig, nur ist es in allen den Fällen, in welchen die Grenzwerte nicht erreicht werden, ganz belanglos.

Wenn weiter speciell hervorgehoben wird, dass in ganz reinen, süßen Ungarweinen die geforderten Grenzwerte im zuckerfreien Extract nicht erreicht würden, und Elsner sich dabei auf die Analysen von Preyss bezieht, so muss ich dem gegenüber darauf hinweisen, dass diese Analysen aus einer Zeit stammen, in welcher man noch keine exacten Extract- und Zuckerbestimmungen im heutigen Sinne ausführen konnte.¹⁾

Im Uebrigen darf man bei der ganzen Angelegenheit, zum Beispiel auch bei der Beurtheilung der angeführten Liebermann'schen Analysen nie vergessen, dass sich die Grenzwerte normaler Weise auf Weine mit 20 % Zucker beziehen²⁾, und man bei der Forderung eines bestimmten Restes an zuckerfreiem Extract die Concentration mit berücksichtigen muss.

Schliesslich ist auch darauf kein Gewicht zu legen, dass Elsner anführt, nur etwa 4 % der im Handel befindlichen Ungarsüssweine genügten dieser Anforderung und bei den dafür angelegten Preisen könne auch nichts anderes erwartet werden, denn aus dem Schlusssatz der Abhandlung geht hervor, dass Elsner selbst annimmt, die grosse Mehrheit solcher Weine sei mit Hülfe eines Zuckerzusatzes hergestellt. Die in Landshut aufgestellten Beurtheilungsnormen stellen nun ja keineswegs die gezuckerten Ungarweine (eine entsprechende Bezeichnung vorausgesetzt) als zu beanstandende, sondern nur als von den concentrirten verschiedene hin, so dass in dieser Beziehung der Gegensatz Elsner's nunmehr nicht mehr begründet erscheint.

Die Abhandlung von Pinette³⁾ ist schon vor meinem Aschaffenburg'schen Vortrage⁴⁾ geschrieben, sie enthält hinsichtlich der Methode

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 114.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 451. Diese Zeitschrift **36**, 113. Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1897, S. 295.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 433.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 449.

der Ausführung der Bestimmungen nichts, sondern nur Vorschläge zu Beurtheilungsnormen auf Grund einer Reihe von Analysen.

Die Tendenz des Verfassers, möglichst einheitliche Normen zu schaffen, musste ihn zu verhältnissmässig niedrigen Werthen führen, sie ist dem in Landshut angenommenen Grundsatz der möglichst individualisirenden Beurtheilung gerade entgegengesetzt und es konnten demgemäss die Pinette'schen Normen bei den neuen Vereinbarungen nicht berücksichtigt werden. Es hat unter diesen Umständen keinen Zweck, auf die Einzelheiten der Vorschläge einzugehen, gegen welche im Uebrigen die gleichen Einwände zu erheben wären wie gegen die Vorschläge des Vereins der Schweizer analytischen Chemiker.¹⁾

Hinsichtlich der von Pinette mitgetheilten Analysen ist zu bedauern, dass die Zucker- und Gesamtexttractgehalte nicht mitgetheilt sind, so dass man sich von dem Gesamtcharakter der Weine kein Bild machen kann.

Aus vorstehenden Darlegungen ergeben sich die Gründe, weshalb die beiden zuletzt besprochenen Arbeiten auf die der Landshuter Versammlung vorgelegten Beschlüsse der Commission einen bestimmenden Einfluss nicht ausüben konnten.

Die chemische Zusammensetzung des Champagners.

Von

Dr. L. Grünhut.

Bei Gelegenheit einer Besprechung meiner vor Kurzem erschienenen »Chemie des Weines« äussert P. Kulisch²⁾ Ansichten über die chemische Zusammensetzung des Champagners, die von den meinigen wesentlich abweichen. Ich hatte in der eben genannten Schrift die folgende Charakteristik gegeben:

»Die Champagner aus renommirten Fabriken stellen sich durch die sorgfältige Auswahl des Traubenmaterials, aus dem sie hergestellt werden, und durch die peinliche Kellerbehandlung durchweg als Quali-

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 146 (1897) und Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1897, S. 293.

2) Mittheilungen über Weinbau und Kellerwirthschaft **9**, 11 (1897).