

Ambühl¹⁾ gethan haben, die directe Wägung des abgeschiedenen Kupferoxyduls als solches. Der Verfasser filtrirt das Kupferoxydul durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, bringt den Niederschlag mittelst des Filtrates vollständig auf das Filter und wäscht letzteres 3 mal mit heissem Wasser aus. Das Filter wird dann bei 105° C. getrocknet und gewogen.

Diese Methode liefert etwas zu hohe Resultate; genügt aber für technische Zwecke, insbesondere für die Untersuchung von Bier.

IV. Specielle analytische Methoden.

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

Von

L. Grünhut.

Zum Nachweise der Salicylsäure im Wein. A. J. Ferreira da Silva²⁾ theilt mit, dass neuerdings portugiesische Weine mehrfach seitens der brasilianischen Zollbehörde beanstandet worden seien, weil sie angeblich Spuren von Salicylsäure enthielten. Bei einer Nachprüfung nach der officiellen deutschen Methode³⁾, bei welcher 50 cc Wein zur Anwendung gelangen, konnte er jedoch mit den betreffenden Proben keine Salicylsäurereaction erhalten. Benutzte er dagegen das Verfahren von Pellet und de Grobert, bei welchem man 200 cc Wein ausschüttelt, und welches die brasilianischen Zollchemiker sogar dahin abänderten, dass sie 600 bis 1000 cc benutzen, so erhielt er Aetherausschüttelungen, deren Rückstände mit Eisenchlorid eine licht rosa bis rothviolette Färbung gaben.

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 531.

2) Comptes rendus **131**, 423. — A questão dos vinhos portugueses no Brazil em 1900. Porto 1900. — Ainda a questão dos vinhos portugueses suppostos salicylados. Ebenda 1901. — O limite dos metodos de pesquisa do acido salicylico e a ficticia salicylagem dos vinhos portugueses. Ebenda 1901. — O criterio da salicylagem dos vinhos. Bibliotheca do Portugal agricola. Lisboa 1901.

3) Vergl. diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. 22.

Der Verfasser wird durch diese Beobachtungen an die älteren Mittheilungen von Medicus¹⁾ erinnert. Er nimmt dem zu Folge an, dass die betreffenden portugiesischen Weine in Wahrheit keine Salicylsäure enthalten, und dass in ihnen gleichfalls jener natürliche, nicht näher charakterisirte Bestandtheil auftritt, den Medicus für die Pseudo-*Reaction* verantwortlich macht. Er tritt deshalb in seinen zahlreichen ausführlichen Publicationen mit grossem Nachdruck dafür ein, die Methode von Pellet und de Grobert zu verlassen, und die Vorsichtsmaassregeln, welche Medicus angab, und die auch in der deutschen amtlichen Anweisung Berücksichtigung gefunden haben, stets zu befolgen.

Die Frage ist durch Untersuchungen, welche H. Mastbaum²⁾ in dem ihm unterstellten staatlichen Laboratorium in Lissabon anstellte, in eine neue Phase getreten. Nachdem er eine grosse Anzahl portugiesischer Weine unter Anwendung von 50 *cc* Wein geprüft hatte, ohne Salicylsäurereaction zu erhalten, fand er auf einmal solche, namentlich 1899er Rothweine von Torres Vedras auf, welche auch unter den Bedingungen von Medicus die Reaction gaben. Wie er mittheilt, sind in Rio de Janeiro sogar bei Anwendung von 25 *cc* Wein schwache Eisenchloridreactionen erhalten worden. Er selbst bekam sie auch mit dem Auszug aus frischen Weintrestern, die aus Crato und Basto in der Provinz Minho stammten, so dass die natürliche Abstammung der salicylsäureartigen Substanz in den portugiesischen Weinen dargethan ist. Er suchte dieselbe aus einem der Weine von Torres Vedras zu isoliren und erhielt sie in Krystallen, deren Schmelzpunkt mit demjenigen der Salicylsäure übereinstimmte. Auch gaben sie die Millon'sche Reaction, sowie die Reaction von Jorissen mit Natriumnitrit, Essigsäure und Kupfersulfat. Auch in Rio war man zur Abscheidung von Krystallen gelangt, deren Form unter dem Mikroskop als übereinstimmend mit Salicylsäure erkannt wurde. Die »salicylsäureähnliche Substanz«, die in Naturweinen verschiedener Herkunft aufgefunden wurde, ist also wirkliche Salicylsäure. Sie scheint theilweise in esterartiger Bindung vorzukommen. Dafür spricht zum Beispiel, dass die betreffenden Weine nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbade mit 1 % Schwefelsäure viel stärkere Reactionen gaben als zuvor. Das Auf-

1) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 398.

2) Chemiker-Zeitung **25**, 465.

treten von Salicylsäure als natürlicher Weinbestandtheil scheint auf einzelne Jahrgänge beschränkt zu sein.

Die Salicylsäure soll hiernach in der Weinbeurtheilung künftig dieselbe Rolle spielen wie die Borsäure. Der Nachweis ihrer Gegenwart genügt noch nicht, um den Wein zu beanstanden, es muss vielmehr dargethan werden, dass sie zugesetzt ist. In einem Falle bestimmte Mastbaum die Menge der natürlich auftretenden colorimetrisch zu $0,0009\text{ g}$ in 1 Liter Wein; in Rio wurden in demjenigen Wein, welcher die stärkste Reaction auf Salicylsäure zeigte, auf colorimetrischem Wege $0,0008\text{ g}$ in 1 Liter gefunden. Die zum Zwecke der Conservirung gemachten Salicylsäurezusätze zum Wein betragen dem gegenüber etwa $0,03$ bis $0,10\text{ g}$ pro Liter.

Gelegentlich dieser Untersuchungen stellte Mastbaum's Mitarbeiter C. Pereira die Empfindlichkeitsgrenze des Salicylsäurenachweises unter den von Medicus vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen fest. Bei $0,001\text{ g}$ Salicylsäure in 1 l Wein erhält man eine sehr deutliche Reaction, aber auch $0,0005\text{ g}$ im Liter findet man bei einiger Uebung ganz gut, wenn der Wein nicht gar zu reich an Tannin ist.

An diese Mittheilungen knüpft sich noch eine Controverse zwischen Ferreira da Silva und Mastbaum¹⁾, die sachlich nichts Neues bringt.

L. J. Simon²⁾ erhielt bei der Destillation von Weinsäure mit saurem Kaliumsulfat, neben Brenztraubensäure und Brenzweinsäure als Hauptproducten, eine neue Säure in einer Ausbeute von $0,1\%$. Dieselbe ist in Aether löslich, ist ungesättigt und entspricht der Formel $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$. Sie ist isomer mit der Pyrotitarsäure; der Verfasser nennt sie deshalb Isopyrotitarsäure. Sie gibt mit Eisenchlorid dieselbe Violettffärbung wie Salicylsäure, unterscheidet sich von letzterer jedoch dadurch, dass auf Zusatz von verdünntem Alkali vor der Ausfällung des Eisenhydroxyds eine Verfärbung gegen roth-orange hin eintritt. Der Verfasser hält es für möglich, dass diese Säure die sogenannte »salicylsäureähnliche Substanz« des Weines ist. Diese Arbeit ist vor derjenigen von Mastbaum erschienen.

Leinöl, Leinölfirnis und Oelfarben werden oft mit Harz und Harzöl verfälscht in den Handel gebracht, während Verfälschungen mit

1) Chemiker-Zeitung **25**, 548, 602 u. 677.

2) Comptes rendus **131**, 586 u. 618.