

#### 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.** Eine neue Methode der Alkoholbestimmung im Wein, die hauptsächlich zur Anwendung in der Winzerpraxis bestimmt ist, hat Antonio Carpené<sup>1)</sup> auf die Eigenschaft alkoholischer Harzlösungen gegründet, sich bei Wasserzusatz milchig zu trüben. Das hierzu nöthige Reagens stellt er dar, indem er 600 cc 95 grädigen Alkohol mit 5 cc reinem Terpentinöl mischt und dann mit so viel Wasser und Alkohol zu einem Liter auffüllt, dass die fertige Mischung bei 15° C. das specifische Gewicht des 70 grädigen Alkohols besitzt. Die Flüssigkeit ist in einer schwarzen oder rothen Flasche mit eingeriebenem Stopfen aufzubewahren. Zur Alkoholbestimmung bringt man in ein Reagensglas von etwa 20 cm Länge und 16 mm lichter Weite 10 cc dieses Reagens und lässt aus einer Hahnbürette unter zeitweiligem Umschütteln so viel von dem zu untersuchenden Wein tropfenweise zufließen, bis eine auf der Rückseite des Reagensglases angebrachte Scala beim Hindurchsehen in Folge der eingetretenen Trübung eben nicht mehr erkannt werden kann. Die Scala besteht aus einem aufgeklebten Papierstreifen, auf den 20 mm lange und 3 mm breite schwarze Streifen in einem Abstand von 8 mm von einander aufgetragen sind. Das ganze Reagensglas ist ausserdem noch derart mit weissem Papier umklebt, dass nur der erwähnten Scala diametral gegenüber ein Längsspalt von 15 mm Breite offen bleibt. Ist der Versuch in der oben beschriebenen Weise beendet, so bestimmt man noch die Temperatur der Flüssigkeit; aus dieser und den verbrauchten Cubikcentimetern Wein kann man mit Hülfe einer vom Verfasser berechneten Tabelle, die in unserer Quelle leider nicht wiedergegeben ist, den Alkoholgehalt der untersuchten Probe bestimmen. Rothweine sind vor der Prüfung mit Thierkohle zu entfärben; die Extractbestandtheile des Weines sollen ohne Einfluss auf das Resultat

---

<sup>1)</sup> Di un nuovo processo di determinazione dell' alcoole nei vini etc. Cognegliano 1889; durch Moniteur scientifique [4 Série] 5, I, 283.

sein. Die Methode lässt nach Angabe ihres Urhebers Unterschiede von 0,25 % Alkohol erkennen.<sup>1)</sup>

Das Verfahren ist von Rubidio Carpené<sup>2)</sup> dahin abgeändert worden, dass er in einem etwa 25 mm weiten Reagensglase 10 cc der erwähnten Flüssigkeit mit 5 cc des Weines unter zeitweiligem Umschütteln erwärmt und im Momente, in dem sich die anfangs trübe Flüssigkeit geklärt hat, mittelst eines in  $\frac{1}{5}$  Grade getheilten Thermometers die Temperatur derselben bestimmt. Zieht man die abgelesenen Grade von 63,4 ab und dividirt die Differenz durch 1,325, so erhält man den Alkoholgehalt des Weines in Volumprocenten. Bei Süssweinen bestimmt man die betreffende Temperatur nicht nur direct, sondern ausserdem noch mit dem entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volum gebrachten Wein und benutzt den hierbei erhaltenen Werth statt der Constanten 63,4. Die Methode ist auch auf Bier und Branntwein anwendbar, nicht aber auf Liqueure wegen deren Gehaltes an ätherischen Oelen oder Harzen. Handelt es sich um höhere Alkoholgehalte, so hat man die zu untersuchende Flüssigkeit zu verdünnen, und zwar beim ersten Verfahren bei mehr als 16, beim zweiten bei mehr als 24 Volumprocenten Alkohol.

Die Differenzen, die bei der Extractbestimmung im Wein durch verschiedene Analytiker nach der in Deutschland vereinbarten Methode<sup>3)</sup> vorkommen, finden nach Th. Omeis<sup>4)</sup> ihre Erklärung in der nicht genügend genauen Fassung eben dieser Vereinbarung. Es kommt nämlich nicht nur darauf an, dass 50 cc Wein in einer Platinschale von den bekannten Dimensionen auf dem Wasserbad eingedampft und im Wassertrockenschrank genau  $2\frac{1}{2}$  Stunden getrocknet werden, sondern die Art des Eindampfens und die Construction des Trocken-

---

1) Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das Resultat ausserordentlich beeinflusst wird von der Intensität der Schwärze der Scalenstriche und von dem Grade der Durchsichtigkeit des Papiers, das zur Herstellung der Scala und zum Umkleben des Reagensglases dient. Wenn also, wie aus der Beschreibung hervorzugehen scheint, an eine Selbstanfertigung des kleinen Instrumentes gedacht wird, so dürften übereinstimmende Resultate von Seiten verschiedener Beobachter kaum zu erwarten sein.

W. F. u. L. G.

2) Modificazione al methodo del dott. A. Carpené par la determinazione dell' alcool. Cognegliano 1890; durch *Moniteur scientifique*. [4 Série] 5, I, 284. — Auch *La settimana vinicola*. 1890, No. 16; durch *Weinlaube* 22, 349.

3) Diese Zeitschrift 23, 391.

4) *Chemiker-Zeitung* 18, 1660.

schranks sind von merklichem Einflusse auf das Resultat. Bei der Bedeutung der Extractbestimmung für die Weinanalyse erscheint eine eingehendere Vereinbarung dringend nothwendig, in die der Verfasser folgende Festsetzungen aufzunehmen empfiehlt: Das Abdampfen des Weines ist auf einem in flottem Sieden befindlichen Wasserbade vorzunehmen und, um Glycerinverluste zu vermeiden (die sonst bis 0,06 % betragen können), nur so lange fortzusetzen, bis das Extract anfängt schwerflüssig zu werden. Das  $2\frac{1}{2}$ stündige Trocknen des Extractes ist in einem Trockenschranke vorzunehmen, der mehrere (zum Beispiel 4), von 5 Seiten von siedendem Wasser, respective Wasserdampf umspülte, somit vollständig von einander getrennte, gleich grosse Abtheilungen enthält. Die Höhe einer solchen Abtheilung soll 6 cm, die Breite und Tiefe 10 cm betragen. Trockenschränke mit grösseren Innenräumen oder mit mehreren direct übereinander liegenden Etagen sind nicht brauchbar. Der von Borgmann<sup>1)</sup> beschriebene Trockenschrank entspricht diesen Anforderungen völlig. Grössere Differenzen als 0,02 % entstehen bei Beobachtung dieser Vorschriften nicht.<sup>2)</sup>

Recht bedeutende Abweichungen im Extractgehalt stellen sich natürlich heraus, wenn man die Bestimmung nach dem in Frankreich üblichen Verfahren vornimmt, das heisst den Abdampfückstand von 25 cc Wein  $6\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. So erhielt B. Haas<sup>3)</sup> bei einem Weisswein, der 0,86 g Glycerin in 100 cc enthielt, nach dem deutschen Verfahren 1,75 g Extract, nach dem französischen 1,46 g.

J. A. Muller<sup>4)</sup> behauptet, dass man das wahre Weinextract ohne jeden merklichen Glycerinverlust erhält, wenn man eine solche Menge Wein, die nicht mehr als 0,15 g Rückstand hinterlässt, im Vacuum 4—5 Tage über Schwefelsäure oder 3—4 Tage über Phosphorsäureanhydrid bei einer  $15^{\circ}$  nicht übersteigenden

1) Anleitung zur chemischen Analyse des Weines, S. 28. — Vergl. auch den von R. Fresenius im Jahre 1850 angegebenen Apparat: Journal für praktische Chemie 50, 130.

2) Wir können diese Abhängigkeit der Resultate der Extractbestimmung von der Arbeitsweise und insbesondere der Construction des dabei gebrauchten Trockenschranke auf Grund der Erfahrungen im hiesigen Laboratorium im vollen Umfange bestätigen.  
W. F. u. L. G.

3) Weinlaube 24, 207.

4) Bull. de la soc. chim. de Paris [3 Série] 9, 6.

Temperatur verdunsten lässt, falls der Wein nicht mehr als 0,50 bis 0,60 g Glycerin in 100 cc enthält. Er glaubt dieselben Resultate wie nach diesem Verfahren erhalten zu können, wenn er je nach dem Glycingehalt 2,5—5 cc Wein in einem rechteckigen Porzellanschiffchen von 55 mm Länge, 35 mm Breite und 9 mm Höhe im Kohlensäurestrom trocknet. Zu diesem Zwecke kommt das Schiffchen in ein 20 cm langes Messingrohr von rechteckigem Querschnitt, das horizontal durch ein bedecktes kochendes Wasserbad hindurchgeführt ist und durch das reine, trockene Kohlensäure mit einer Geschwindigkeit von 14—14,5 l stündlich hindurchgeleitet wird. Nach 12 stündigem Trocknen hat man zu wiegen, und — da die Austrocknung in Wahrheit noch nicht beendet ist — noch einen Abzug an dem so bestimmten Gewichte zu machen, der mit dem Glycingehalt des Weines wechselt und einer Tabelle des Originals entnommen werden kann. Schon um dieser nöthigen und immerhin doch unsicheren Correction willen, scheint sich die Anwendung des Verfahrens nicht zu empfehlen, noch mehr deshalb nicht, weil die Resultate zuweilen auch verschieden ausfallen, je nachdem man ein oder zwei Schiffchen in demselben Rohr erhitzt, weshalb gegebenen Falls eine weitere Correction angebracht werden soll.<sup>1)</sup>

Da die vorläufige Anleitung zur Untersuchung der Verschnittweine<sup>2)</sup> auf Extract inzwischen ausser Kraft gesetzt ist, so begnügen wir uns hinsichtlich der von R. Frühling<sup>3)</sup> und von G. Lange<sup>4)</sup> veröffentlichten Kritiken derselben auf das Original zu verweisen.

E. László<sup>5)</sup> hat eine indirecte Bestimmung des Extractes vorgeschlagen. Er bestimmt den Alkoholgehalt des Weines in Volumprocenten mit dem Ebullioskop und misst die Anzeige, die der Wein direct beim Spindeln mit einem feinen, 0,1 % anzeigenden Alkoholometer bei 15° C. gibt. Zieht man den zweiten Werth vom ersten ab und multiplicirt die Differenz mit 0,32, so soll man das Extract er-

1) Hierzu möchten wir bemerken, dass die früher im hiesigen Laboratorium übliche, von Neubauer herrührende Methode (R. Fresenius und Borgmann, diese Zeitschrift 22, 46) in gewisser Beziehung Aehnlichkeit mit obigem Vorschlag hat, aber constante und mit der jetzigen deutschen Methode übereinstimmende Werthe lieferte. W. F. u. L. G.

2) Vergl. diese Zeitschrift 31. A. V. u. E. 19.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 331.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 417.

5) Chemiker-Zeitung 14, 455.

halten. Vier mitgetheilte Beleganalysen zeigen Differenzen von 0,02 bis 0,11 % gegen das gewichtsanalytische Verfahren. Das Verfahren ist direct anwendbar nur auf Weine von einem specifischen Gewicht unter 1, bei schwereren muss man statt des Alkoholometers das Balling'sche Saccharometer verwenden und dessen Angabe, nachdem sie auf Volumprocente umgerechnet ist, zu dem mit 0,32 multiplicirten Alkoholgehalt, der wieder mit dem Ebullioskop bestimmt wird, addiren. In diesem Falle würde bereits der einzige, übrigens auch nur höchst unbedeutende Vortheil des ganzen Verfahrens, keiner Tabellen zu bedürfen, verloren gehen.

M. T. Lecco<sup>1)</sup> hat in serbischen Weissweinen aus Gebieten, die von der Peronospora befallen waren, sehr niedrige Extractgehalte (bis herab zu 1 g in 100 cc) constatirt. Auch C. Amthor<sup>2)</sup> fand in Elsässer Peronosporaweinen sehr geringe Extractmengen auf, daneben verhältnissmässig hohen Aschengehalt, so dass die betreffenden Weine in dieser Beziehung Tresterweinen gleichen. (Hierzu sind auch mehrfache Angaben der Weinstatistikcommission in dieser Zeitschrift zu vergleichen.)

J. Nessler<sup>3)</sup> weist mit Recht darauf hin, wie wichtig es ist, bei der Analyse von Jungweinen die Bestimmung des Extractes und des Zuckers gleichzeitig in Angriff zu nehmen und zeigt an Beispielen, wie leicht man anderenfalls Täuschungen über die Höhe des für die Beurtheilung so wichtigen zuckerfreien Extractes anheimfällt.

Mit Rücksicht darauf, dass im Jahrgang 1892 der Mineralstoffgehalt der Weine in einzelnen Weinbaugebieten öfters, und zwar in nicht unerheblichem Grade niedriger gefunden wurde, als der durch die Bekanntmachung, betreffend die Ausführung des Gesetzes über den Verkehr mit Wein etc. vom 29. April 1892 festgesetzte Mindestgehalt von 0,14 %, hat das württembergische Ministerium des Innern unterm 4. Februar 1895 darauf hingewiesen, dass eine Bestrafung allein auf Grund eines zu niedrigen Mineralstoffgehaltes nicht gerechtfertigt ist.<sup>4)</sup> Ebenso beweisen die von P. Kulisch<sup>5)</sup>,

1) Chemiker-Zeitung **14**, 1409.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 19.

3) Chemiker-Zeitung **17**, 878.

4) Weinlaube **27**, 292.

5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 238 und 1893, S. 567.

von A. Schnell<sup>1)</sup>, von C. Amthor<sup>2)</sup>, von Fr. Mallmann<sup>3)</sup> und von M. Barth<sup>4)</sup> veröffentlichten Analysen geringerer, aber naturreiner Weine des Rheingaus, des Moselgebietes und des Elsass, dass die erwähnte untere Grenze auch in diesen Weinbaugebieten nicht unter allen Umständen festgehalten werden kann. Barth hebt bei dieser Gelegenheit hervor, dass Verluste bei der Aschenbestimmung ohne Auslaugen des Verkohlungsrückstandes nicht sowohl durch Verflüchtigung von Chloralkalien, vielmehr durch Entweichen der Alkalimetalle bewirkt werden, welche beim Glühen der Asche mit Kohle entstehen. Er hält es deshalb für unerlässlich, bei Aschenbestimmungen stets vor dem Weissbrennen die Kohle mit Wasser zu extrahiren.

Von den Arbeiten, welche die Bestimmung einzelner Mineralbestandtheile des Weines betreffen, erwähnen wir zunächst M. Ripper's<sup>5)</sup> Mittheilungen über den Eisengehalt, den er nach seinem volumetrischen Verfahren<sup>6)</sup> ermittelte. Er fand in den von ihm untersuchten Weinen (meist italienischen rothen) in 100 cc 0,001—0,002 g Eisenoxyd, zwei besonders eisenreiche Proben (Castelli Romani rosso) enthielten 0,0046 beziehungsweise 0,0050 g Eisenoxyd in 100 cc.

Hat man Wein auf gesundheitsschädliche mineralische Verunreinigungen, insbesondere auf Zink, Blei, Kupfer und Arsen zu prüfen, so genügt es nach L. Liebermann<sup>7)</sup> keinesfalls, sich mit einer etwaigen Prüfung der Weinasche zu begnügen, da selbst Weine, denen er 0,1 % Bleioxyd, Kupferoxyd oder Zinkoxyd in Form löslicher Salze zugesetzt hatte, in ihrer Asche nur noch Spuren hiervon hinterliessen. Das Zerstören der organischen Substanz, etwa mit chloresurem Kali und Salzsäure erscheint dem Verfasser zu umständlich; ein Ausfällen des Farbstoffes bei Rothweinen durch Thierkohle ist unstatthaft, weil letztere auch Metalloxyde zurückhalten würde. Der Verfasser verfährt zur Prüfung auf Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe derart, dass er 100 cc Wein auf die Hälfte eindampft, mit 10—15 cc Salzsäure versetzt und mit starkem Schwefelwasserstoffwasser auf das ursprüng-

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 209.

2) a. a. O.

3) Zeitschrift für angewandte Chemie 1895, S. 341.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1, 166.

5) Weinbau und Weinhandel 10, 636.

6) worüber wir in einem der nächsten Hefte berichten werden.

7) Chemiker-Zeitung 14, 635.

liche Volumen bringt. Ein etwa ausfallender Niederschlag, dessen Gegenwart auch in Rothweinen sich durch ein Missfarbigwerden zu erkennen gibt, kann dann nach dem Abfiltriren in üblicher Weise weiter untersucht werden.<sup>1)</sup> Zur Prüfung auf Arsen empfiehlt der Verfasser die Anwendung der Gutzeit'schen Reaction.

Ist ein Wein auf Zink zu prüfen, so verdampft ihn Verfasser ebenfalls bis zur Hälfte, macht dann mit Ammoniak alkalisch, versetzt mit überschüssiger Essigsäure und bringt mit starkem Schwefelwasserstoffwasser auf das ursprüngliche Volumen. Den etwa entstehenden Niederschlag prüft er in bekannter Weise weiter.

Zur Prüfung, ob der Chlorgehalt eines Weines die in Frankreich zulässige Grenze von 0,0606 g in 100 cc (entsprechend 1 g Chlornatrium im Liter) nicht überschreitet, versetzt J. Gondoin<sup>2)</sup> 10 cc Wein mit 4 cc einer Lösung, die 7,25 g Silbernitrat im Liter enthält. Nach dem Umrühren bringt er einen Tropfen der Flüssigkeit auf Papier, das mit Kaliumchromat imprägnirt ist. Entsteht ein ziegelrother Fleck von Silberchromat, so war noch überschüssiges Silbersalz in Lösung und der Wein entsprach den gesetzlichen Anforderungen. Als Tüpfelmethode erfordert die Bestimmung eine Correctur, die nach des Verfassers Versuchen 0,07 cc Silberlösung für 10 cc Wein beträgt, es empfiehlt sich daher statt 4 cc in zweifelhaften Fällen 4,07 cc der Lösung zuzusetzen.<sup>3)</sup> Zur Herstellung des erforderlichen Papieres trägt

---

1) Wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, können sich bei Anwendung der angegebenen Salzsäuremenge sehr namhafte Mengen Blei dem Nachweise entziehen. Vergl. auch R. Fresenius. Qualitative Analyse 16. Aufl., S. 196 und Quantitative Analyse. 6. Aufl. I, S. 181. An letzterer Stelle sind auch die Versuche von M. Martin über die Löslichkeit des Schwefelbleies in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-procentiger Salzsäure citirt.

W. F. u. L. G.

2) Journ. Pharm. Chim. [5 Série] 24, 8; durch Chemiker-Zeitung. Repert. 15, 194.

3) Danach erschiene es am einfachsten, die Silberlösung von vornherein entsprechend stärker zu machen und ein für allemal zu 10 cc Wein 4 cc einer Lösung von 7,3908 g Silbernitrat im Liter zuzusetzen. Man vermeidet so das Abmessen von Hundertstel Cubikcentimetern. — Zur Prüfung, ob die in Deutschland gültige Grenze von 0,05 g Chlornatrium in 100 cc nicht überschritten wird, hätte man 10 cc Wein mit 4 cc einer Lösung zu versetzen, die im Liter 3,7590 g Silbernitrat enthält, wobei der erwähnten Correction gleichfalls schon Rechnung getragen ist. Wegen der Gegenwart von Phosphaten wird man übrigens den Wein mit Salpetersäure ansäuern müssen, dann wird aber die Endreaction mit Kaliumchromat bekanntlich ungenau, so dass sich das Verfahren kaum bewähren

man mittelst eines weichen Pinsels eine 10 procentige Kaliumchromatlösung in 1 *cm* breiten Streifen in Zwischenräumen von 1—2 *cm* auf weisses Filtrirpapier auf. Es muss in gut verschlossenen gelben oder blauen Gefässen aufbewahrt werden und ist frisch bereitet am empfindlichsten.

Zur Vornahme derselben Untersuchung empfehlen Sinibaldi und Combe<sup>1)</sup> den Wein zunächst behufs Entfärbung mit einer Mischung von Calciumcarbonat, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd und etwas Natriumcarbonat zu versetzen und zu filtriren. Das Filtrat wird mit überschüssiger Silberlösung völlig ausgefällt, worauf man 10 *cc* verdünntes Ammoniak zusetzt. Die Concentration desselben muss so bemessen sein, dass 10 *cc* genau eben ausreichen, den Silberniederschlag eines in gleicher Weise behandelten Weines, der 0,0606 *g* Chlor in 100 *cc* enthält, aufzulösen. Klärt sich bei dem zu untersuchenden Wein die Flüssigkeit nach dem Ammoniakzusatz völlig, so soll sein Chlorgehalt innerhalb der zulässigen Grenzen liegen. T. Thabuis<sup>2)</sup> hat das Verfahren geprüft und empfiehlt seine Anwendung, doch scheint er zuweilen Schwierigkeiten bei der geschilderten Entfärbungsweise gefunden zu haben.<sup>3)</sup>

Wir reihen hier die Mittheilung an, dass Fr. Turié<sup>4)</sup> in auf salzigem Terrain gewachsenen Weinen namhafte Chlormengen auffand (bis zu einer 0,217 *g* Chlornatrium in 100 *cc* entsprechenden Menge). Das Salz findet sich nach diesen Untersuchungen in den Kernen und nicht auf der Haut der Beeren. (Eine Bestätigung dieser ganz vereinzelt dastehenden Beobachtung dürfte abzuwarten sein, ehe man die Grenze des zulässigen Chlorgehaltes entsprechend erhöht. W. F. u. L. G.).

dürfte. Wir verfahren im hiesigen Laboratorium so, dass wir zu 50 *cc* Wein nach dem Ansäuern mit Salpetersäure 5 *cc* einer 14,5273 *g* Silbernitrat im Liter enthaltenden Lösung zusetzen, erwärmen, abfiltriren und prüfen, ob das Filtrat mit Salzsäure noch eine deutliche Reaction gibt. Ist dies nicht der Fall, so ist die Wahrscheinlichkeit gross, dass der Gehalt an Chloriden die in Deutschland gültige Grenze von 0,05 *g* Chlornatrium pro 100 *cc* überschreitet. In diesem Falle wird eine exacte gewichtsanalytische Bestimmung vorgenommen.

W. F. u. L. G.

1) *Moniteur scientifique* [4. Série] 5, I, 291.

2) Ebendasselbst.

3) Auch die Genauigkeit dieses Verfahrens muss wegen der Gegenwart von Phosphaten bezweifelt werden.

W. F. u. L. G.

4) *Journ. de Pharm. et de Chim.* [5. Série] 28, 542; durch Chemiker-Zeitung Repert. 18, 6.

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann nach Morgenstern und Pawlinow<sup>1)</sup> nach der Citratmethode direct im Weine vorgenommen werden. Man erhitzt zu diesem Zweck 200 *cc* Wein einige Zeit, um den grössten Theil des Alkohols auszutreiben, setzt darauf 20 *cc* Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,38 zu und kocht weiter, bis der grösste Theil der Stickstoffsauerstoff-Verbindungen entfernt ist. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak neutralisirt und die vollkommen kalte Lösung mit 50 *cc* der Maercker'schen Citratlösung<sup>2)</sup> versetzt, worauf man durch tropfenweisen Zusatz von Magnesiainmixtur unter Umschütteln die Phosphorsäure fällt. Die Verfasser verglichen die Ergebnisse mit denen, die bei der Analyse des salpetersauren Auszuges der Weinasche nach der Molybdänmethode erhalten wurden und fanden Uebereinstimmung bis auf 0,001 %. Leider ist dieser Vergleich nicht auf die Resultate ausgedehnt, die man nach der Molybdänmethode aus dem mit Salpeter und Soda verpufften Weinextract erhält.

E. László<sup>3)</sup> bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, nimmt jedoch die Molybdänfällung direct im Weine vor. Zu diesem Zwecke erhitzt er 100 *cc* Wein mit 15 *cc* Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 und mit 100 *cc* Molybdänlösung 1 $\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade. Bei circa 60° beginnt eine mit steigender Temperatur zunehmende Gasentwicklung, bei 80° trübt sich die Flüssigkeit und der Niederschlag scheidet sich fast momentan aus. Nach Beendigung des 1 $\frac{1}{2}$  stündigen Erhitzens lässt man noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtrirt das phosphor-molybdänsaure Ammon ab und verfährt in bekannter Weise weiter. Das Verfahren liefert, den mitgetheilten Beleganalysen zu Folge, sowohl bei Süssweinen, als auch bei trockenen Weinen Resultate, die vorzüglich mit denen übereinstimmen, die man unter Benutzung des mit Salpeter und Soda verpufften Weinextractes erhält.

Ueber den Phosphorsäuregehalt einer grösseren Zahl nicht süsser Weine liegen Mittheilungen von E. Mach<sup>4)</sup> vor. Danach bewegt sich derselbe bei reinen Naturweinen zwischen 0,009 und 0,038 *g* in 100 *cc*

1) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **24**, 341; durch Chemiker-Zeitung, Repert. **16**, 228.

2) 1500 *g* Citronensäure werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 *l* 24%igem Ammoniak auf 15 *l* aufgefüllt.

3) Chemiker-Zeitung **18**, 1771.

4) Weinlaube **25**, 100.

und überschreitet meist 0,015 g, während er bei gestreckten Weinen in der Mehrzahl der Fälle unter 0,01 g in 100 cc zurückbleibt. Nach dem Verfasser bietet sonach der Phosphorsäuregehalt einen werthvollen Anhalt zur Beurtheilung der Weine in Bezug auf Streckung. Dies gilt besonders bei der Untersuchung ganz junger Weine, bei denen Extract und Aschengehalt, selbst wenn sie stark mit Wasser verlängert sind, oft noch eben so gross ist wie in Naturweinen. Der Phosphorsäuregehalt ist aber in diesem Stadium bereits ein sehr geringer und geht im Verlauf der weiteren Klärung kaum merklich zurück.<sup>1)</sup>

Die Borsäure ist bekanntlich als natürlicher Bestandtheil des Weines erkannt<sup>2)</sup> und von G. Baumert<sup>3)</sup> auch im Most, in Weinblättern und im Rebholz aufgefunden worden. C. A. Crampton<sup>4)</sup> bestätigt ihr Vorkommen im Wein, wie auch in verschiedenen Früchten, zum Beispiel Pflirsichen, Melonen; auch P. Kulisch<sup>5)</sup> hat sie in vielen Mosten und Weinen des preussischen Weinbaugebietes nachgewiesen. Um diesen Bestandtheil sicher aufzufinden, ist es nach S. Weinwurm<sup>6)</sup> nöthig, die Asche von 1 l Wein in Arbeit zu nehmen und ihre mit Salzsäure angesäuerte Lösung auf die Curcumapapier-Reaction zu prüfen. P. Kulisch<sup>7)</sup> macht darauf aufmerksam, dass im Interesse der Empfindlichkeit der Reaction die Aschenlösung möglichst concentrirt sein muss, weshalb es sich empfiehlt, die Asche ohne vorherigen Wasserzusatz gleich direct mit 1 bis 2 cc Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,12 aufzunehmen. Auch soll das Curcumapapier im Gegensatz zu Ripper's Anforderung möglichst intensiv gefärbt sein. Im Uebrigen begnügt er sich mit der Anwendung von 50 cc Wein.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure empfiehlt A. Bertschinger<sup>8)</sup> das folgende, auf einem von Wartha<sup>9)</sup> angegebenen

1) Vergleiche jedoch hierzu die namentlich von Barth an Elsass-Lothringer Weinen gemachten Beobachtungen (diese Zeitschrift **31**, 151).

2) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 645.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 3290.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1072.

5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 484, 572.

6) Zeitschrift f. Nahrungsmittel-Untersuch. und Hygiene **3**, 186; durch Chemiker-Zeitung Repert. **13**, 285.

7) Zeitschrift für angewandte Chemie 1894, S. 147.

8) Schweiz. Wochenschrift f. Chemie und Pharmacie **29**, 431; durch Chemiker-Zeitung Repert. **15**, 325.

9) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 660. — Vergl. auch Haas. Ebendas. **15**, 154.

Princip beruhende Verfahren an Stelle des zwar genauere Resultate gebenden, aber zeitraubenden von Haas.<sup>1)</sup> Apparat und Destillationsweise sind dieselben, wie bei diesem, nur schaltet Bertschinger einen Liebig'schen Kühler ein, saugt statt des Kohlensäurestromes Luft durch und beschickt die Pélilot-Röhre mit einer concentrirten Lösung von Natriumbicarbonat. Man destillirt von 100 cc Wein, dem man einige Tropfen Phosphorsäure zugesetzt hat, etwas mehr als die Hälfte über und titirt dann den Inhalt der Pélilot-Röhre nach Zusatz von Stärkekleister mit  $\frac{1}{100}$ -Normal-Jodlösung, die man zuvor auf  $\frac{1}{20}$ -Normal-Arsenlösung (4,95 g arsenige Säure und 30 g Soda im Liter) gestellt hat. 1 cc der verbrauchten Jodlösung entspricht 0,00032 g schwefeliger Säure. Wenn diese sehr expeditiv Methode Anlass zur Beanstandung gibt, soll zur Controle die genauere von Haas ausgeführt werden.

Um schnell zu entscheiden, ob ein Wein mehr als 0,008 g schwefelige Säure in 100 cc enthält<sup>2)</sup>, destillirt A. Kleiber<sup>3)</sup> 100 cc desselben unter Zusatz von Phosphorsäure im Kohlensäurestrom und fängt das Destillat in 2,5 cc  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung auf, die mit 25 cc Wasser verdünnt sind. Die Vorlage besteht aus einem Glaszylinder mit dreifach durchbohrtem Stopfen; durch die erste Bohrung geht das Kühlerrohr bis auf den Boden des Cylinders hinab, durch die zweite ein Scheidetrichter, durch die dritte ein Kugelrohr mit feuchten Glasperlen, um Joddämpfe zurückzuhalten. Nach 20 Minuten langem Destilliren muss in der Vorlage noch freies Jod enthalten sein, was durch Zusatz von Stärkekleister erkannt wird.

Ueber das Verhalten der schwefeligen Säure im Wein sind von C. Schmitt<sup>4)</sup> und seinen Mitarbeitern gelegentlich der Untersuchung der Cabinetsweine des herzoglich nassauischen Kellers neue Gesichtspunkte aufgefunden worden. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die schwefelige Säure, die beim Schwefeln der Fässer in den Wein gelangt, nur zum kleinsten Theil frei als solche darin verbleibt, zum weitaus grössten Theile dagegen eine verhältnissmässig stabile Verbindung eingeht, die von Schmitt als aldehydschwefelige

1) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 428.

2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 507.

3) Schweiz. Wochenschrift f. Chemie und Pharmacie **31**, 45; durch Chemisches Centralblatt **64**, I, 581.

4) Die Weine des herzoglich nassauischen Cabinetskellers. Berlin 1893, S. 34, 57, 62 ff., 97.

Säure angesehen wird. Nur ein kleiner Theil soll der Oxydation zu Schwefelsäure unterliegen. M. Ripper<sup>1)</sup> hat die speciellere Bearbeitung dieses Themas durchgeführt; nach seinen Untersuchungen ist die aldehydschweflige Säure eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Sie bildet sich bei relativ kurzer Einwirkungsdauer von schwefliger Säure auf Aldehyd, dessen Gegenwart im Wein schon länger bekannt<sup>2)</sup> und vom Verfasser durch mehrere Reactionen auf's Neue bestätigt worden ist. Sie wird durch verdünnte Säuren nicht verändert, auch wird sie nicht direct durch Jod oxydirt und gibt keinen Niederschlag mit Silbernitrat; durch Erhitzen und durch concentrirte Mineralsäuren wird sie in schweflige Säure und Aldehyd zerlegt, Alkalien spalten schweflige Säure quantitativ aus ihr ab unter gleichzeitiger Verharzung des Aldehyds. Auf Grund dieser Thatsachen hat Ripper das folgende Verfahren zur getrennten Bestimmung der freien und der gesammten schwefligen Säure ausgearbeitet.

Zur Bestimmung der freien schwefligen Säure lässt man 50 cc Wein aus einer Pipette nahe am Boden eines circa 100 cc fassenden, nicht zu enghalsigen Kölbchens einfließen, in das man zuvor 10 Minuten lang Kohlensäure eingeleitet hat, fügt 50 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung hinzu und titrirt so rasch als möglich unter Umschwenken mit  $\frac{1}{50}$ -Normal-Jodlösung, bis die Blaufärbung nach 4- bis 5maligem Umschwenken bestehen bleibt und einige Zeit, und zwar mindestens eine halbe Minute lang, anhält. Sollte man übertitrirt haben, so ist ein Zurückmessen mit unterschwefligsaurem Natron nicht statthaft. Hört man an dieser Stelle mit dem Jodzusatz auf, so soll die freie schweflige Säure eben fertig oxydirt worden sein, während die anderen durch Jod oxydirbaren Bestandtheile des Weins, als welche der Verfasser Farbstoff, Tannin, Eiweiss und eine nicht näher bekannte Glykonsäure aufführt, noch nicht angegriffen sind. — Zur Bestimmung der gesammten schwefligen Säure bringt man 25 cc Normal-Kalilauge in ein 200 cc fassendes Kölbchen und lässt 50 cc Wein derart hinzulaufen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge eintaucht. Nach 10—15 Minuten fügt man 10 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkekleister hinzu und titrirt wie oben beschrieben. Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Jod-

---

1) Journal f. praktische Chemie [N. F.] 46, 428.

2) E. J. Maumené. Traité du travail des vins. 2 éd. 1874, S. 93.

lösung mit 0,00128 findet man die Gramme schwefliger Säure in 100 *cc* Wein. Die Menge der gebundenen (aldehyd-) schwefligen Säure ergibt sich durch Subtraction der freien von der gesammten schwefligen Säure. Es gelingt auch den Farbenumschlag der Jodstärke in nicht zu intensiv gefärbten Rothweinen zu beobachten, sobald dieselben mit der gleichen Menge ausgekochten Wassers verdünnt werden. Meist wird man sich jedoch bei Rothweinen mit der Bestimmung der gesammtschwefligen Säure begnügen müssen, für die der Verfasser ein Destillationsverfahren angibt, das dem oben beschriebenen von Bertschinger im Principe sehr ähnlich ist und sich von demselben nur dadurch unterscheidet, dass dem Wein statt Phosphorsäure Schwefelsäure zugesetzt wird, dass die Destillation im Wasserstoffstrome vorgenommen und das Destillat in 20 *cc* Normal-Kalilauge aufgefangen wird. Man fügt letzterem schliesslich 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzu und titirt mit  $\frac{1}{50}$ -Normal-Jodlösung.

Nach Schmitt<sup>1)</sup> besitzt die aldehydschweflige Säure andere physiologische Eigenschaften als die freie schweflige Säure und muss daher bei der Beurtheilung der Weine gesondert berücksichtigt werden. Die von ihm untersuchten alten Weine der besten Jahrgänge und edelsten Lagen des Rheingaus enthalten freie schweflige Säure überhaupt nicht, dagegen beträchtliche Mengen aldehydschwefliger Säure. Zum Beispiel:

1706er Hochheimer	. .	0,0073 g	in 100 cc
1868er	<	0,0207 g	< < <
1811er Steinberger	. .	0,0082 g	< < <
1868er	<	0,0219 g	< < <
1822er Marcobrunner	. .	0,0059 g	< < <
1868er	<	0,0201 g	< < <
1831er Rudesheimer	. .	0,0077 g	< < <
1868er	<	0,0167 g	< < <
1868er Johannisberger	. .	0,0223 g	< < <

Je älter die Weine sind, um so geringer ist verhältnissmässig ihr Gehalt an aldehyd-schwefliger Säure. Nach Schmitt steht die Abnahme derselben in Verbindung mit dem Schwinden des Weins beim Lagern.

Die vorstehenden Angaben sind von vielen Seiten einer sorgfältigen Nachprüfung unterzogen worden. W. Seifert<sup>2)</sup> fand in Ueberein-

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene 7, 125; durch Chemiker-Zeitung Repert. 17, 156.

stimmung mit Schmitt, dass die schweflige Säure im Weine nur zum geringen Theil als freie, zum grösseren Theil als aldehyd-schweflige Säure vorkommt. Das Verfahren von Ripper zur directen Titration der gesammten schwefligen Säure gab dem Verfasser übereinstimmende Resultate mit dem von Haas. Er meint im Gegensatze zu Schmitt, dessen Resultate er ja im Uebrigen bestätigt, dass der Beurtheilung eines Weines, dessen Gehalt an gesammter schwefliger Säure zu Grunde zu legen sei, so lange nicht von medicinischer Seite die Unschädlichkeit der aldehyd-schwefligen Säure festgestellt ist. Nach dem Verfasser enthalten auch nicht geschwefelte Weine schweflige Säure, deren Gegenwart möglicher Weise durch Bakterien veranlasst wird.<sup>1)</sup>

M. Barth<sup>2)</sup> fand gleichfalls, dass das neue volumetrische Verfahren von Ripper im allgemeinen Werthe gibt, die mit denen des umständlicheren Destillationsverfahrens genügend im Einklang stehen. In der Mehrzahl der Fälle erhielt er nach dem ersteren höhere Werthe, was er auf die Gegenwart sonstiger durch Jod oxydirbarer Körper im Wein zurückführt und er erklärt so auch das Auffinden von 0,0012 *g* gesamt-schwefliger Säure in einem ganz ungeschwefelten Rosinenwein, der nach Haas 0 ergeben hatte. Die beobachteten Differenzen zwischen beiden Verfahren machen 0,0008 bis 0,0038 *g* in 100 *cc* aus. Auch E. Mach<sup>3)</sup> fand nur sehr geringe Differenzen zwischen beiden Untersuchungsmethoden.

F. Rieter<sup>4)</sup> bestätigt, dass die Umwandlung der freien schwefligen Säure in gebundene sehr rasch vor sich geht, glaubt jedoch aus seinen Erfahrungen und Versuchen den Schluss ableiten zu dürfen, dass die aldehyd-schweflige Säure nicht die einzige Verbindungsform ist, in der die gebundene schweflige Säure im Wein auftritt, sondern dass noch mehrere andere Verbindungsformen existiren.

Die durch die vorstehend referirten Arbeiten gewonnenen neuen Anschauungen machten neue Beurtheilungsnormen nöthig und es haben

---

1) Auch B. Haas (Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene **3**, 241; durch Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 188) hatte die Bildung von schwefliger Säure bei der langsamen Gährung des Mostes beobachtet.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 162. Vom Verfasser eingesandt.

3) Weinlaube **25**, 99.

4) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmacie **32**, 477; durch Chemiker-Zeitung Repert. **18**, 328.

F. Schaffer und A. Bertschinger<sup>1)</sup> umfassende Versuchsreihen angestellt, hauptsächlich in der Absicht, geeignete Grundlagen zur Feststellung von solchen zu finden. Es hat sich dabei ergeben, dass in hygienischer Beziehung hauptsächlich die freie schweflige Säure in Betracht kommt, die daher stets nach den Vorschlägen von Schmitt und Ripper für sich neben der gesammten schwefligen Säure zu bestimmen ist. Der Gehalt an letzterer soll in nicht süßen Weinen 0,02 *g* in 100 *cc* nicht übersteigen, der an ersterer soll unter 0,002 *g* in 100 *cc* bleiben. Das Gleiche gilt für Most und Obstwein, dagegen dürfen Medicinalweine nicht mehr als 0,002 *g* gesammte schweflige Säure in 100 *cc* enthalten. In letzteren ist die Bestimmung immer gewichtsanalytisch auszuführen. Diese Grenzzahlen hat der Verein schweizerischer analytischer Chemiker<sup>2)</sup> als maassgebend anerkannt, ebenso wie er das Untersuchungsverfahren von M. Ripper acceptirt hat. Dasselbe soll auch bei hellrothen (sogenannten Schiller-) Weinen direct anwendbar sein.

B. Haas<sup>3)</sup> empfiehlt den zulässigen Maximalgehalt des Weines an freier schwefliger Säure auf 0,0008 bis 0,0010 *g* in 100 *cc* festzusetzen. Medicinalweine dürfen nach ihm gar keine freie schweflige Säure enthalten. Zur Feststellung eines Grenzwertes für die aldehydschweflige Säure erachtet er noch weitere Versuche für nöthig. Aeltere Untersuchungen von L. Pfeiffer<sup>4)</sup> über denselben Gegenstand sind durch die erst später erfolgte Entdeckung der aldehydschwefligen Säure überholt worden. Wir begnügen uns daher mit der Erwähnung dieser Arbeit und bemerken nur, dass sie auch die toxischen Wirkungen der schwefligen Säure näher behandelt.

E. Chuard und M. Jaccard<sup>5)</sup> haben in einer leider nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungsreihe den Uebergang der freien schwefligen Säure in gebundene gleichfalls beobachtet, halten aber die

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmacie **32**, 41; durch Chemiker-Zeitung Repert. **18**, 284.

2) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmacie **32**, 389; durch Pharmaceutische Centralhalle **35**, 690.

3) Zeitschrift f. Nahrungsmittel-Unters. und Hygiene **9**, 38; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 211.

4) Bericht über die neunte Versammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie in Erlangen. Berlin 1890, S. 48.

5) Chemiker-Zeitung **18**, 702.

Oxydation zu Schwefelsäure für wesentlich bedeutender. Sie fanden in einem Jungwein:

	<i>g</i> in 100 <i>cc</i>	
	gesamte schweflige Säure	Schwefel- säure
am 21. Februar, vor dem Schwefeln . . .	0,0003	0,0107
« 22. « 12 Stunden nach dem Schwefeln . . . . .	0,0101	0,0139
« 15. April . . . . .	0,0082	0,0151
« 25. April (Abziehen) . . . . .	0,0080	—
« 20. Mai . . . . .	0,0062	—
« 4. Juni . . . . .	0,0050	0,0251 <sup>1)</sup>

Die Zunahme der Schwefelsäure ist natürlich theilweise auf Rechnung des Schwindens zu setzen. Auch hier ist, wie ersichtlich, in Uebereinstimmung mit Seifert und mit Haas<sup>2)</sup> in dem jungen, noch auf der Hefe liegenden und ungeschwefelten Wein etwas schweflige Säure aufgefunden worden, deren Vorkommen die Verfasser gleich Haas auf eine Reduction von Sulfaten während der Gährung zurückführen.

Unseren Bericht über die Untersuchung und Beurtheilung des Weines werden wir in einem der nächsten Hefte fortsetzen.

## 2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

**W. Lenz.**

**Die Thalleiochin-Reaction** wird nach Beobachtungen von A. Belohoubek und Sedlecky<sup>3)</sup> durch die Gegenwart von Caffein oder Antipyrin beeinträchtigt. Es hat sich herausgestellt, dass bei Gegenwart von 3 Theilen Caffein auf 2 Theile Chinin oder von 3 Theilen Antipyrin auf 1 Theil Chinin die sonst dem Chinin und Chinidin eigenthümliche Thalleiochinreaction nicht mehr erhalten werden kann. Die Angabe von Ducommune, dass Antipyrin im Verhältniss von 1:20 Chinin die Reaction aufhebe, ist nach Belohoubek nicht richtig.

1) Wohl ein Druckfehler! W. F. u. L. G.

2) Vergl. S. 234.

3) Pharm. Post; durch Apoth.-Ztg. 10, 676.