

50 ccm = 41,6 g Phosphorlösung in 90% igem Alkohol (gesättigt) lieferten  $0,1078 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0801 \text{ Phosphor} = 0,0723\% \text{ Phosphor}$ .

50 ccm = 39,8 g gesättigte Phosphorlösung in absolutem Alkohol lieferten  $0,2496 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0697 \text{ Phosphor} = 0,175\% \text{ Phosphor}$ .

Den gleichen Uebelstand, den die Lösungen von Phosphor in Alkohol bei der analytischen Bestimmung zeigen, weisen auch die Lösungen des Phosphors in Aether auf, so daß es mir bislang noch nicht gelungen ist, die Löslichkeit des Phosphors in dieser Flüssigkeit festzustellen. Da ich jedoch diese Frage weiter zu bearbeiten gedenke, so werde ich vielleicht in einer späteren Publikation sowohl hierüber wie auch über die Löslichkeit des Phosphors in noch anderen Lösungsmitteln zu berichten Gelegenheit finden.

## Ueber den quantitativen Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen.

Von J. Weirich und G. Ortlieb.

(Eingegangen den 16. I. 1904.)

Mit der Untersuchung von Weinen beschäftigt, die bei der Krankenbehandlung Verwendung finden können, fiel uns ein Wein auf, welcher einen sehr hohen Phosphorgehalt aufwies. Dieser Wein, ein Süßwein, garantiert ohne Zusätze aus Trauben der Insel Thyra gekeltert, enthielt  $0,095\% \text{ P}_2\text{O}_5$ . Ein älterer Jahrgang desselben Weines hatte bei der damaligen Untersuchung  $0,092\% \text{ P}_2\text{O}_5$  ergeben.

Vergleichsweise sei hier der Phosphorgehalt anderer Krankenweine angegeben:

Ein Wein aus Trauben griechischen

Ursprungs enthielt . . . . .  $0,053\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,

Malagaweine enthalten . . . . .  $0,04 \text{ bis } 0,049\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,

Tokayerweine . . . . .  $0,02 \text{ „ } 0,06 \text{ „ „}$

Nach Fischer, Jahresbericht der

U.-A. der Stadt Breslau enthalten

herbe Tokayer . . . . .  $0,023 \text{ „ } 0,041 \text{ „ „}$

Nachdem nun Schulze und Likiernik, ferner Schlagdenhaufen und Reeb, in neuerer Zeit auch Posternak die Anwesenheit von Lecithinen oder anderen organischen Phosphorverbindungen in den

Samen vieler Pflanzen nachgewiesen hatten, so stellte sich uns die Frage auf, ob nicht in den Kernen reifer Trauben sich ebenfalls organische Phosphorverbindungen vorfinden, von welchen dann ein Teil durch die Gärung und den Alkoholgehalt des Weines in diesen mit übergehe. Wir wurden durch den Vergleich vieler Weinanalysen in unserer Annahme bestärkt, da mit zunehmendem Alkoholgehalt gewöhnlich der Phosphor- und oft auch der Stickstoffgehalt zunimmt. Wir versuchten nun mit jenem an Phosphor so außergewöhnlich reichen Thyrawein obige Frage zu lösen.

Ehe wir zur Untersuchung des Weines selbst schritten, wurden die Kerne der zu diesem Weine benützten nicht gegorenen Trauben auf ihren Gehalt an unorganischem und organischem Phosphor (Lecithin) untersucht. Zu diesem Zwecke wurden sorgfältig gereinigte und getrocknete Traubenkerne nach der Schulze'schen Methode<sup>1)</sup> mit Aether, Petroläther und schließlich mit absolutem Alkohol bei einer Temperatur von 45—50° C. extrahiert. Im Gegensatz zu den Angaben von Schulze konnten wir jedoch in dem als Oel- und Fettlösungsmittel angewandten Aether und Petroläther nach der Extraktion ebenfalls Phosphor nachweisen.

Bei 2,51% Mineralbestandteilen enthielten die Kerne 0,5475 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,3488 \text{ g P}_2\text{O}_5$  als Gesamtphosphor in 100 g.

Die von der Lecithinextraktion zurückgebliebenen Kerne enthielten noch 0,5035%  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,3210\% \text{ P}_2\text{O}_5$ . Berechnet man die Differenz, so mußten 0,044 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  im veraschten Aether- und Alkoholextrakt als Rest des organischen Phosphors gefunden werden. In Wirklichkeit wurden im Extrakt von 100 g Kernen 0,0397 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gefunden, wovon auf das alkoholische Extrakt 0,0347, auf das Aetherextrakt 0,005  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  kommen. Rechnet man diese gefundenen Werte in Lecithin (Stearinsäure- oder Oelsäure-Lecithin) um, so ergibt sich als Gesamtlecithingehalt in 100 g Kernen 0,2854 g. Hiervon sind durch Alkohol extrahiert 0,2198 g, durch Aether, Petroläther 0,0360 g<sup>2)</sup>.

Nach der Methode von Schlagdenhaufen und Reeb, welche das Untersuchungsmaterial mit siedendem Petroläther und Alkohol im Extraktionsapparat auf dem Wasserbade ausziehen, wurden geringere Resultate an organischem Phosphor gefunden. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil der organischen Verbindung durch die 50° übersteigende Temperatur bei dieser Behandlung zersetzt wird.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 1891, S. 406.

<sup>2)</sup> Zu bemerken ist an dieser Stelle, daß diese Bestimmungen des Lecithins in den Traubenkernen, auf unsere Veranlassung, ebenfalls durch Herrn E. Lütt ausgeführt wurden. Die gefundenen Resultate stimmten vollständig mit den hier angegebenen überein.

Nachdem wir also die Anwesenheit einer organischen Phosphorverbindung in den Kernen nachgewiesen hatten, traten wir an die Beantwortung der Frage heran, ob nicht ein Teil dieser organischen Phosphorverbindung, die wir vorläufig, der Kürze halber, mit dem Namen Lecithin bezeichnen wollen, — eine weitere Begründung hierzu soll weiter unten angeführt werden —, in den Wein übergehe. Zu diesem Zwecke wurden 500 ccm des 0,095%igen  $P_2O_5$  enthaltenden Thyrweines in einer flachen Schale auf dem Dampfbade bei einer  $50^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur bis zur Extraktstärke eingedampft, dann das Extrakt mit gewaschenem Seesand zu Pulver zerrieben und schließlich auf Glasplatten im Trockenschrank wieder bei  $50^\circ$  getrocknet, bis das Pulver so trocken war, daß es sich unter dem Druck eines Pistills im Mörtel nicht mehr ballte.

Vor dem Vermengen des Seesandes mit dem Extrakte des Weines ist ersterer auch auf  $50^\circ$  zu erwärmen, da das Extrakt beim Erkalten leicht Klumpen bildet, welche sehr schwer zu verteilen und für das Extraktionsmittel dann undurchlässig sind. Das mit Seesand vermischte pulverförmige Extrakt wurde dann mit immer neuen Mengen, auf  $45\text{--}50^\circ$  erwärmten absoluten Alkohol in einer Porzellanschale so lange angerieben, bis die letzten Portionen Alkohol nichts mehr lösten<sup>1)</sup>. Es blieb dann ein in Wasser mit der Farbe des Weines klar lösliches Extrakt übrig. Der die gelösten Stoffe enthaltende absolute Alkohol wurde einige Tage stehen gelassen, klar abfiltriert, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet, das Extrakt schließlich in eine Platinschale gebracht, verkohlt und mit Natriumkarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen, nach der bekannten Methode mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt und in der Lösung die Phosphate mit Ammoniummolybdatlösung gefällt und der Phosphor schließlich als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Aus letzterem wurde das entsprechende Lecithinquantum berechnet. Dieser Versuch wurde viermal wiederholt mit folgenden Resultaten:

#### Versuch I.

500 ccm Wein bei  $50^\circ$  eingedampft. Extrakt mit absolutem Alkohol extrahiert. Resultat =  $0,0245 \text{ Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### Versuch II.

500 ccm Wein mit Kreide neutralisiert, eingedampft. Bei diesem Versuche stieg die Temperatur während kurzer Zeit auf ca.  $80^\circ$ . Extrakt behandelt wie bei I. Resultat  $0,0 \text{ Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### Versuch III.

500 ccm Wein im Vakuum eingedampft. Temperatur stieg auf  $55^\circ$ , sonst wie bei I. Resultat  $0,0240 \text{ Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ .

<sup>1)</sup> Vor dem Abgießen des Alkohols ließen wir das Extrakt jedesmal gut absetzen.

## Versuch IV.

500 ccm Wein behandelt wie bei I. Resultat  $0,0248 \text{ Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ .

Der Phosphorgehalt in Lecithin umgerechnet gibt folgende Resultate:

Versuch I pro Liter 0,3528 g Lecithin.

"	II	"	0,0	"	"
"	III	"	0,3456	"	"
"	IV	"	0,3571	"	"

Ein V. Versuch wurde angestellt, um das Löslichkeitsvermögen des Weinlecithins in Aether und Chloroform festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde aus 500 ccm Wein der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der etwas trübe<sup>1)</sup> Rückstand wurde dann zunächst mit Aether und nachher mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei er sich wieder aufhellte.

Beide Ausschüttelungsflüssigkeiten blieben vollständig farblos und klar, färbten sich jedoch beim Erwärmen und hinterließen beim Abdampfen einen braunen Rückstand, in welchem Phosphor nachweisbar war. Es hatte also auch hier, wie bei den Kernen, eine teilweise Lösung der organischen Phosphorverbindung in Aether und Chloroform stattgefunden.

Welche Fettsäureradikale sich in diesem Pflanzenlecithin befinden, ist nicht festgestellt worden, handelte es sich doch in dieser Arbeit besonders darum, nachzuweisen, daß in alkoholreichen Naturweinen aus kernreichen Trauben organisch gebundener Phosphor vorhanden sein kann und im untersuchten Weine vorhanden war. Auch läßt sich der Gedanke nicht ausschließen, daß vielleicht ein Teil des Phosphors als Anhydrooxymethylendiphosphorsäure, deren Vorkommen Posternak in Pflanzen und Pflanzensamen nachwies<sup>2)</sup>, vorhanden sei. Doch ist dies weniger wahrscheinlich: wenn wir, wie oben schon angedeutet, diese organische Verbindung des Phosphors mit Lecithin identifizieren zu dürfen glaubten, so gab uns hierzu der mit zu- und abnehmendem Phosphorgehalt sinkende und steigende Stickstoffgehalt der Weinextrakte Veranlassung.

Ein griechischer Wein mit 0,0535 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält 0,025 % Stickstoff

Wein aus Thyrratrauben " 0,092 " " " 0,05 " "

" " " " 0,095 " " " 0,057 " "

Außerdem ist mit einem Quantum Trauben der Versuch gemacht worden, vor dem Gären derselben die Kerne zu zerhacken, um festzustellen, ob hierdurch vielleicht eine Erhöhung des Phosphorgehaltes im fertigen Weine zu erzielen sei, was nur in geringem Grade eintrat, da der Phosphorsäuregehalt sich auf 0,0966 % erhöhte. Der Stickstoffgehalt jedoch hielt auch hier gleichen Schritt und erhöhte sich auf 0,0596 %.

<sup>1)</sup> Ausscheidung von Lecithin, das in Wasser unlöslich ist.

<sup>2)</sup> Compt. rendus 1903, tome 137, No. 5.

Hieraus darf wohl geschlossen werden, daß dieses gleichmäßige Steigen und Sinken des Phosphors und Stickstoffs auf Lecithin hinweist.

Durch die Feststellung der Anwesenheit von Lecithin im Weine, welches in alkoholärmeren Weinen wohl nur in ganz kleinen Quantitäten oder garnicht, in alkoholreicheren Weinen jedoch, wie in dem hier untersuchten mit 15,36 Volumprozenten Alkohol, in schon ansehnlichem Maße vorhanden ist, läßt sich auch die von alters her bekannte und bewährte kräftigende Wirkung des Weines auf den menschlichen Organismus erklären und als berechtigt ansehen.

Dank der Anwesenheit des Lecithins, dessen physiologisch wertvolle Wirkungen ja bekannt sind, wird bei der Krankenbehandlung in den Fällen, in welchen alkoholhaltige Anregungsmittel indiziert sind, starken natürlichen Südweinen vor Destillationsprodukten (Kognak, Arak, Rum u. s. w.) wohl der Vorzug gegeben werden müssen. Bei Beurteilung von Krankenweinen ist also vor allem der Phosphorsäuregehalt zu prüfen und die Anwesenheit von organisch gebundenem Phosphor festzustellen. In Weinen, welchen ein großer Teil des Alkohols erst nach der Gärung und Entfernung von den Trauben künstlich zugesetzt wird, wie dies bei der Sherry-, Malaga-, Porto- und oft auch bei der Tokayer-Behandlung geschieht, wird wohl kein Lecithin, oder sehr wenig, vorkommen. Die Gesamtphosphorsäurebestimmung wird dabei schon Aufschluß geben, da an Phosphorsäure arme Weine, neben dem unorganischen Phosphor kaum noch Lecithin enthalten können.

Wenn das Vorkommen von organisch gebundenem Phosphor in starken Südweinen sich als allgemein herausstellen sollte, so könnte der Nachweis desselben zugleich Aufschluß auf ihre Naturreinheit geben. Und sollte es sich bestätigen, daß Lecithin in sämtlichen Naturweinen sich befindet, so sei für diesen Fall hier noch eine letzte und nicht unwichtige Schlußfolgerung angeknüpft.

Es werden seit längerer Zeit schon verschiedene Behandlungen vorgeschrieben, um Weine vor Krankheiten zu schützen und haltbarer zu machen. Dazu gehören das Pasteurisieren des Weines und das Erhitzen des Mostes bei nachheriger Zugabe von neuer Hefe<sup>1)</sup>. Beides sind sicherlich gute Methoden um die schädlichen Pilze, Ursachen der bekanntesten Weinkrankheiten, zu zerstören oder am Weiterentwickeln zu verhindern. Sie scheinen rationell und angezeigt. Sie sind aber auch Methoden, die sicher den Hauptbestandteil des Weines, das Lecithin, zerstören, das schon bei wenig über 50° sich zersetzt. Wir möchten hier, im Interesse der physiologischen Wirkung des Weines, vor diesen Manipulationen, so unschuldig sie auch erscheinen

<sup>1)</sup> Rosenstiehl'sches Verfahren.

mögen, warnen, denn durch sie wird der Wein gerade seiner wohl-tuenden Eigenschaften beraubt und es bleibt ein Gemisch übrig, dem, so sehr es auch dem Gaumen des Konsumenten munden mag, der in dieser Arbeit nachgewiesene physiologisch aktive Stoff, das Pflanzen-lecithin, fehlt, und das den Namen „Wein“, im rein wissenschaftlichen Sinne des Wortes, nicht mehr verdient.

Fehlt aber dem Weine diese organische Phosphorverbindung, so sind, so seltsam sie auch scheinen mögen, die Behauptungen der Alkohol-feinde und auch berühmter Physiologen richtig, wenn sie sagen, daß schließlich Wein keine andere Wirkung hervorrufen kann, als ein entsprechend verdünnter Alkohol. Und fürwahr, entziehen wir dem Weine das Lecithin, welches ist dann der übrigbleibende Stoff, dem eine kräftigende und stärkende Wirkung beigemessen werden könne, eine Wirkung, die doch gewiß nicht aus Irrtum oder bloßem Wahne seit Jahrhunderten so hochgehalten, anerkannt und geschätzt wurde? Auch vom Alkohol oder den Aetherarten kann eine solche Wirkung nicht herkommen, beweisen doch all' die Arbeiten neuerer Zeit, daß jene dem Körper eher schädlich sind.

Erhalten wir deshalb dem Weine seine Bestandteile und er wird der Menschheit auch künftighin noch als ein wahres Nahrungs- und Kräftigungsmittel große und sichere Dienste leisten.

Straßburg i. E., im Dezember 1903.

---

## Ueber volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 21. I. 1904.)

In einer aus dem Probierlaboratorium des K. K. Hauptmünzamtes zu Wien hervorgegangenen Arbeit von H. Peterson<sup>1)</sup>, welche die Jodometrie von Edelmetallen zum Gegenstande hat, wird eine volumetrische Bestimmung von Gold und Platin auf die partielle Reduktion betreffender Chloride durch Jodkalium begründet. Die maßanalytische Operation besteht in der Titration des entbundenen Jods mit Thio-sulfatlösung.

---

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 19, 63.