

Bei der Acetonbestimmung in Rohholzgeistern kommt es nicht selten vor, dass dem sich ergebenden Jodoform theerige Substanzen beigemischt sind. In solchen Fällen empfiehlt es sich, durch einen Parallelversuch, bei welchem man einfach die Jodlösung weglässt, die Menge der theerigen Substanz zu bestimmen und diese als Correctur in Abzug zu bringen.

Die Nothwendigkeit einer Verdünnung, auf welche ich, was die Untersuchung gewisser acetonhaltiger Methylalkohole betrifft, bereits hingewiesen habe, kommt natürlich in noch viel höherem Grade bei der Untersuchung von Acetonen in Betracht, und sind hier dieselben Regeln einzuhalten.

Zur Prüfung der Weine auf Salpetersäure.

Von

Eugen Borgmann.

In letzter Zeit ist die von Egger*) empfohlene Prüfung der Weine mit Diphenylamin und concentrirter Schwefelsäure auf einen etwaigen Gehalt an Salpetersäure zur Unterscheidung von Naturweinen und solchen Weinen, welche unter Mitverwendung von Brunnenwasser bereitet worden sind, bei der Weinuntersuchung sehr in den Vordergrund getreten. So wurden in gerichtlich-chemischen Gutachten Weine oft einzig und allein auf eine schwache Salpetersäurereaction hin beanstandet. Es ist auch vorgekommen, dass Weine von einem Sachverständigen als salpetersäurehaltig beanstandet worden sind, während dieselben Weine, nachdem sie einige Zeit später von einem anderen Sachverständigen untersucht wurden, keine Reaction auf Salpetersäure mehr zeigten.

Bei dieser Sachlage glaube ich einige von mir in der letzten Zeit gemachte Beobachtungen der Oeffentlichkeit übergeben zu sollen, da dieselben dazu beitragen werden, Klarheit in diese scheinbaren Widersprüche zu bringen.

Was zuerst die Reaction selbst betrifft, so ist sie am empfindlichsten bei Verwendung einer frisch bereiteten Lösung von 0,01 g Diphenylamin in 100 cc reiner concentrirter Schwefelsäure. Um die Empfindlichkeitsgrenze der Diphenylaminreaction nochmals festzustellen, verwandte ich eine Lösung von Natronsalpeter in Wasser, deren Gehalt an Salpeter-

*) Archiv für Hygiene 2, 373. Diese Zeitschrift 24, 620.

säure 1 g im Liter betrug. Diese Lösung verdünnte ich nach und nach, unter jedesmaliger Prüfung der Reaction, bis letztere versagte und fand, dass bei einem Gehalt von nur 0,1 bis 0,05 mg Salpetersäure im Liter sich bei directer Prüfung noch Salpetersäure nachweisen liess.

Wie ich mich weiter überzeugte, ist bei Weinen, welche mit obiger concentrirten Salpeterlösung in wechselnden Mengen versetzt wurden, die Reaction weit weniger empfindlich und gelang es mir nur noch bei einem Gehalt von 10 mg Salpetersäure im Liter, bei directer Prüfung des mit Thierkohle entfärbten Weines, eine deutliche Blaufärbung zu beobachten; es stimmt dies auch mit den Angaben von Egger*) überein. Wurde die Prüfung unter Zuhülfenahme der von Egger beschriebenen Concentrationsmethode ausgeführt, so genügt schon ein Gehalt von 0,5 mg Salpetersäure im Liter, um noch eine deutliche Reaction zu erhalten. Auch diese Empfindlichkeitsgrenze fällt mit der von Egger beobachteten zusammen.

Unerlässlich ist die genaueste Vorprüfung der Reagentien und Gefässe. Ganz besonders ist darauf zu achten, dass die zum Entfärben verwandte Thierkohle keine salpetersauren Salze enthält.

Ich habe gefunden, dass unter Umständen bei einer Thierkohle, wenn man dieselbe nur mit Wasser übergiesst und das Filtrat prüft, letzteres keine Salpetersäurereaction zeigt, dass sich dagegen bei derselben Thierkohle, wenn man sie mit Wasser erhitzt, im Filtrat Salpetersäure nachweisen lässt.

Auf einen Punkt will ich aber ganz besonders aufmerksam machen. Es ist nämlich die Möglichkeit vorhanden, dass die in einem Weine enthaltene Salpetersäure nach und nach aus demselben verschwinden, beziehungsweise in andere Verbindungen übergehen kann.

So untersuchte ich einen Wein, der von anderer Seite als salpetersäurehaltig beanstandet worden war, und konnte in demselben, nachdem ich den Wein nach einiger Zeit prüfte, keine Spur Salpetersäure mehr nachweisen.

Ich setzte zu demselben Wein einige Körnchen Natronsalpeter und erhielt jetzt selbstverständlich eine sehr starke Reaction.

Den so behandelten Wein liess ich zugestopft ruhig stehen und prüfte denselben von Zeit zu Zeit. Hierbei beobachtete ich, dass die Reaction auf Salpetersäure immer schwächer wurde und nach Verlauf

*) l. c.

von drei Monaten keine Spur von Salpetersäure in dem betreffenden Wein mehr nachgewiesen werden konnte.

Bemerkt muss werden, dass der Wein eine leichte Kanhaut besass, die sich im Laufe des Versuches stark entwickelte.

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass diese Haut selbst oder in derselben enthaltene Bakterien reducirend auf die Salpetersäure eingewirkt haben.

Analoge Wirkungen von Bakterien haben auch schon Heraeus*) und Hueppe**) bei Bakterien, welche sich im Wasser befanden, beobachtet.

Zuweilen lässt sich auch in Weinen Salpetersäure mittelst der Diphenylaminreaction nachweisen, bei welchen man aus der sonstigen Zusammensetzung nicht im Geringsten auf einen Wasserzusatz schliessen kann.

Als Beispiele führe ich folgende Analysen von Weinen an, die eine deutliche Reaction auf Salpetersäure zeigten.

In 100 cc waren enthalten:					
	I.	II.	III.	IV.	V.
Alkohol . . .	9,20 g	9,55 g	8,42 g	9,25 g	9,31 g
Extract . . .	2,04 <	2,13 <	2,29 <	2,37 <	2,14 <
Mineralstoffe . .	0,23 <	0,21 <	0,22 <	0,27 <	0,23 <
Freie Säure . .	0,53 <	0,49 <	0,60 <	0,55 <	0,50 <
Glycerin . . .	0,73 <	0,78 <	0,73 <	0,70 <	0,71 <
Polarisation . .	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0

Es sind dies freilich nur sehr vereinzelte Ausnahmen, denen eine sehr grosse Anzahl von Weinanalysen gegenüber gestellt werden könnte, bei welchen, bei sonstiger normaler Zusammensetzung, nie Salpetersäure nachgewiesen werden konnte. Auch bei diesjährigen Jungweinen, welche ich selbst aus notorisch reinen Mosten vergären liess, lieferte die Prüfung mit Diphenylamin auf Salpetersäure ein negatives Resultat.

Während Egger bei seiner Untersuchung nachzuweisen suchte, eine wie geringe Menge Salpetersäure ein Wasser zu enthalten braucht, um in einem damit gallisirten oder petiotisirten Wein noch an der Salpetersäurereaction erkannt zu werden, muss man auf der anderen Seite berücksichtigen, dass Brunnenwasser zuweilen auch eine sehr bedeutende

*) Zeitschrift für Hygiene 1886, Bd. I, S. 193.

**) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1887.

Menge von Salpetersäure enthalten können. So fand Egger*) bei der Untersuchung der Brunnen der Provinz Rheinhessen eine grössere Anzahl, deren Wasser 300 *mg* Salpetersäure im Liter enthielt. In einem derselben betrug die Menge der Salpetersäure sogar 1000 *mg* im Liter.

Findet solches Wasser bei der Darstellung von Wein Verwendung, so genügt schon eine verhältnissmässig geringe Menge, um dem Wein so viel Nitrate zuzuführen, dass derselbe eine Reaction auf Salpetersäure liefert; ganz besonders wenn man die Egger'sche Concentrationsmethode zu Hülfe nimmt. Die sonstige Zusammensetzung des Weines kann dagegen so wenig durch einen solchen Wasserzusatz verändert worden sein, dass aus dieser allein nicht auf einen Zusatz von Wasser zu dem Wein, beziehungsweise Most, aus welchem der Wein entstanden ist, geschlossen werden kann.

Die Möglichkeit ist aber auch vorhanden, dass bei dem Schwenken der Fässer mit stark nitrathaltigem Brunnenwasser so viel Wasser in denselben zurückbleibt, dass sich in dem Wein, welcher in diese Fässer eingefüllt wurde, Salpetersäure nachweisen lässt.

Besonders kann dies der Fall sein, wenn die Spunddaube, wie dies häufiger geschieht, stärker im Holz gehalten wurde, als die anderen Dauben. Es bleibt dann leicht eine etwas grössere Menge des Schwenkwassers in dem Fasse zurück, und ein Wein, der beim Abstich wiederholt in solche frisch geschwenkte Fässer gelangt, wird allmählich reicher an Nitraten.

Nach dem Gesagten muss auch ich mich mit dem Beschluss der Versammlung österreichischer Oenochemiker**) einverstanden erklären, welcher lautet:

»Der Nachweis der Salpetersäure gibt einen werthvollen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob eine Verlängerung (Gallisirung, Petiotisirung) eines Weines stattgefunden hat, doch kann der Beweis für eine solche Verlängerung nicht ausschliesslich auf den Nachweis der Salpetersäure basirt werden, es müssen vielmehr noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Verlängerung des Weines bestimmt behaupten zu können.«

*) Erster Rechenschaftsbericht des Chemischen Untersuchungsamtes für die Provinz Rheinhessen 1884.

**) Bericht über die Versammlung österr. Oenochemiker in Bozen 1886, erstattet von K. Portele. Bozen, Druck von Ferrari jun. 1887.