

Th. Wilhelm Fresenius

Anleitung zur chemischen Analyse des Weines

Fourth Edition

ANLEITUNG

ZUR CHEMISCHEN

ANALYSE DES WEINES

VON

TH. WILHELM FRESENIUS.

DRITTE

UNTER MITWIRKUNG VON L. GRÜNHUT †

GÄNZLICH NEUBEARBEITETE AUFLAGE

VON **EUGEN BORGMANN'S** ANLEITUNG ZUR ANALYSE DES WEINES.

MIT ACHTUNDZWANZIG HOLZSCHNITTEN.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

ISBN 978-3-642-51902-4 ISBN 978-3-642-51964-2 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-51964-2

Nachdruck verboten.

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1921 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei J. F. Bergmann, München und Wiesbaden 1921.

Vorrede zur dritten Auflage.

Wie die bisherigen beiden Auflagen dieses Buches zeitlich und inhaltlich mit den amtlichen Anleitungen zur Analyse des Weines im engsten Zusammenhang stehen, so ist nun; nachdem im Dezember 1920 eine neue amtliche Anweisung erlassen wurde, auch wieder eine neue Ausgabe erforderlich geworden.

Die erste Auflage, deren Entwurf neben dem des gleichzeitig erschienenen Barthschen Büchleins, den Beratungen der Sachverständigenkommission von 1884 in erheblichem Maße als Grundlage diente und die sich in wesentlichen Teilen auf die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten meines Vaters, Carl Neubauers und Eugen Borgmanns gründete, enthält die damals vereinbarten Arbeitsweisen und Beurteilungsnormen.

Der zweiten Auflage liegt die amtliche Anweisung von 1896 zugrunde, an deren Ausarbeitung Eugen Borgmann selbst teilnahm. Sie stützt sich sowohl hinsichtlich der Methoden als auch der Beurteilungsnormen, namentlich auf die Arbeiten der Weinstatistikkommission, an der damals unser Laboratorium, speziell Borgmann und ich, wesentlich beteiligt waren.

Die neue amtliche Anweisung ging hervor aus den Arbeiten einer im Jahre 1912 durch das Kaiserliche Gesundheitsamt zusammenberufenen Sachverständigenkommission, der von unserem Laboratorium, Leo Grünhut und ich angehörten.

Die von uns herrührenden Vorschläge und ihre z. T. aus eigens für diesen Zweck ausgeführten Untersuchungen abgeleitete Begründung sind (mit Ausnahme der auf die Bestimmung anorganischer Stoffe bezüglichen) in den Bänden 59 und 60 der Zeitschrift für analytische Chemie veröffentlicht.

Es war ins Auge gefasst, dass wir beide nach dem Erscheinen der amtlichen Anweisung auch gemeinsam eine neue Auflage dieses Buches verfassen wollten.

Wie E. Borgmann seinerzeit starb, ehe er die von ihm geplante zweite Auflage bearbeiten konnte, so dass mir, der ich 11 Jahre mit ihm gemeinsam gearbeitet hatte, diese Aufgabe zufiel, so hat auch in diesem Fall der Tod meinem Freunde Grünhut, mit dem mich 23 Jahre gemeinsamer Arbeit verbanden, die Feder aus der Hand genommen, ehe er die begonnenen Vorarbeiten für die neue Auflage zum Abschluss bringen konnte.

Ich musste deshalb auch diesmal die Neubearbeitung ganz selbst in die Hand nehmen, wenn ich auch, namentlich bei dem zweiten Teile des Buches, vielfach die umfangreiche statistische Vorarbeit Grünhuts zur Grundlage nehmen konnte.

Der erste Teil musste natürlich den vollen Wortlaut der amtlichen Anweisung enthalten.

Da für die Arbeiten der Kommission der Grundsatz aufgestellt war, die Methoden so auszugestalten, dass Fehler in der Ausführung, soweit irgend möglich, ausgeschlossen würden, so sind die Arbeitsvorschriften recht eingehend und die Verfahren selbst z. T. verhältnismäßig umständlicher gestaltet worden, als es bei laufenden Weinanalysen nötig ist.

Die Vorschriften selbst sind seitens des Reichsgesundheitsamtes ohne jede Begründung gegeben und es ist deshalb nicht in allen Fällen leicht verständlich, weshalb gerade diese Form der Ausführung vorgeschlagen wurde.

Es ist auch vielfach nicht ohne weiteres zu ersehen, ob die Einhaltung aller angegebenen Einzelheiten Bedingung für die Richtigkeit des Ergebnisses ist, oder ob die Vorschrift nur eine von verschiedenen gleich guten Ausführungsformen gibt, ob man also ohne Schaden für die im gegebenen Fall erforderliche Genauigkeit davon abweichen kann, namentlich ob und wie man ein besonders ausgespitztes Verfahren für die gewöhnlich vorliegenden Verhältnisse vereinfachen darf.

Ich habe versucht, durch kurze Bemerkungen hier gewisse Anhaltspunkte zu geben, die Prinzipien der Methoden anzudeuten, auf das wesentliche und nebensächliche der Einzelheiten hinzuweisen. Nur in wenigen Fällen habe ich Anlass gehabt, auf nicht berührte Punkte aufmerksam zu machen.

Die Rücksicht auf den Umfang des Buches hat mich leider genötigt, mich bei diesen Bemerkungen auf das notwendigste zu beschränken. Ich habe namentlich wegen der Begründung der Vorschriften in nicht wenigen Fällen auf die obenerwähnten Veröffentlichungen von Grünhut und mir in der Zeitschrift für analytische Chemie verweisen müssen. In kleiner Auflage sind dieselben, zu einer Broschüre vereint, als Sonderabdruck im Buchhandel erschienen.

So wie die Vorschriften heute gegeben sind, setzen sie zu ihrer Ausführung einen ausgebildeten, mit analytischen Arbeiten vertrauten Chemiker voraus.

Es konnte daher grundsätzlich darauf verzichtet werden, die Beschreibungen der Methoden in einer solchen Form zu geben, dass sie auch von einem Nichtfachmann ausgeführt werden können. Hiervon ist nur abgewichen in Bezug auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Alkohols und der titrierbaren Säuren, da sich hinsichtlich dieser Bestimmungen das Bedürfnis herausstellen kann, sie auch durch nicht chemisch vorgebildete Personen auszuführen.

Der zweite Teil „die Beurteilung von Most und Wein auf Grund der Analyse“ musste gänzlich umgestaltet werden, einerseits wegen der veränderten Bedeutung die der Analyse nach der heutigen Weingesetzgebung zukommt, andererseits infolge der Erfahrungen über die Zusammensetzung des Weines, die seit Erscheinen der vorigen Auflage gemacht worden sind. Ich nenne nur die Frage des natürlichen Säurerückgangs und die Erkenntnis, dass der Zusatz wässriger Zuckerlösung durchaus nicht in dem früher angenommenen Maße den Extraktgehalt herabmindert. Für deutsche Weine sind diese Erfahrungen in erster Linie von der Weinstatistikkommission gesammelt, gesichtet und veröffentlicht worden. Durch eine grossenteils noch von Grünhut ausgeführte Durcharbeitung dieses reichen Materials habe ich sie bei der Bearbeitung berücksichtigen können.

Während die früheren Auflagen sich nur mit dem Wein beschäftigten, ist in dieser Auflage auch die Untersuchung und Beurteilung des Mostes, sowie die Verbesserung behandelt.

Möge das Buch auch in der neuen Form die gleiche freundliche Aufnahme finden, wie in den beiden früheren Auflagen.

Wiesbaden, 30. Juli 1922.

W. Fresenius.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Abschnitt 1 der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines	2
I. Entnahme und Behandlung der Proben, § 1	2
Erste Abteilung.	
Untersuchung des Weines.	
Vorprüfung, § 2	6
A. Farbe	6
B. Klarheit (mikroskopische Untersuchung)	6
C. Viskosität (Flüssigkeitsgrad).	11
D. Geschmack und Geruch (Weinkrankheiten)	11
E. Freie Kohlensäure	12
Bestimmung des spezifischen Gewichtes, § 3	12
a) Bestimmung mittelst eines Pyknometers	12
b) Bestimmung mit der Mohr-Westphalschen Wage	14
c) Bestimmung mittelst genauer Senkwagen (Spindeln, Aräometer)	15
Bestimmung des Alkohols, § 4	16
a) Direkte Methode	16
Bestimmung durch Destillation	16
b) Indirekte Methode (nach Hager)	18
Bestimmung des Extraktes, § 5	19
Berechnung der ursprünglichen Oechslegrade	20
Bestimmung der Asche, § 6	21
Bestimmung der Alkalität der Asche, sowie der Phosphorsäure (des Phosphatrestes), § 7.	23
a) Bestimmung der Gesamtalkalität	23
b) Bestimmung der Phosphorsäure	
α . Maßanalytisch	23
Eigentliche Alkalität	24
β . Gewichtsanalytisch	24
c) Bestimmung der Alkalität des in Wasser löslichen Anteils der Asche	25
Bestimmung der Gesamtsäure, § 8	26
Bereitung des Lackmuspapiers	26
Ausführung der Bestimmung	27
Bereitung der Normalweinsäurelösung	28
Bereitung der Normalnatronlauge (beziehungsweise $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ Normal- natronlauge)	28
Bestimmung der flüchtigen Säuren und Berechnung der nicht- flüchtigen Säuren, § 9.	29

	Seite
Berechnung der ursprünglichen Mostsäure, § 10	31
Bestimmung des Säuregrades, § 11.	31
Nachweis und Bestimmung der einzelnen organischen Säuren	35
Bestimmung der Milchsäure, § 12	36
Bestimmung der Weinsäure, § 13	37
Bestimmung der Bernsteinsäure und Aepfelsäure, § 14	38
Nachweis der Citronensäure, § 15	41
Nachweis und Bestimmung der Salicylsäure, § 16	42
Nachweis der Ameisensäure, § 17	44
Nachweis und Bestimmung der Benzoesäure, § 18	44
Nachweis der Zimtsäure, § 19	46
Bestimmung der Ester, § 20	46
Bestimmung des Glycerins, § 21	48
Nachweis und Bestimmung des Mannits	48
Glycerinbestimmung	48
A. Kalkverfahren	48
B. Jodidverfahren	50
Bestimmung des Zuckers, § 22	51
A. Bestimmung des Zuckers in trocknen Weinen	52
a) Maßanalytisches Verfahren	52
b) Gewichtsanalytisches Verfahren	53
α . Vorbereitung des Weines	54
β . Bestimmung des reduzierenden Zuckers	54
γ . Bestimmung des Rohrzuckers	56
B. Bestimmung des Zuckers in Süßweinen	57
a) Vorbereitung des Weines	57
b) Bestimmung des reduzierenden Zuckers	57
c) Bestimmung des Rohrzuckers	59
d) Berechnung des Gehalts an Fruktose und Glukose	60
Prüfung des Weines vermittelt des Polarisationsapparates, § 23	60
a) Ausführung der polarimetrischen Prüfung bei trocknen Weinen	61
α . Direkte Polarisation	61
β . Polarisation nach der Inversion	62
b) Ausführung der polarimetrischen Prüfung bei Süßweinen	62
α . Direkte Polarisation	62
β . Polarisation nach der Inversion	62
c) Berechnung des Rohrzuckergehalts aus der Polarisation	62
Nachweis fremder rechtsdrehender Stoffe, § 24	63
a) Vorprüfung auf fremde rechtsdrehende Stoffe	63
b) Unterscheidung der fremden rechtsdrehenden Stoffe, insbesondere Nachweis des unreinen Stärkezuckers	63
Nachweis von Dextrin, § 25	64
Prüfung auf fremde Farbstoffe, § 26	65
A. Rotwein	65
I. Teerfarbstoffe	65
a) Wollprobe	65
b) Baumwollprobe	67
c) Bleiessigprobe	68
d) Amylalkoholprobe	68
Ausschütteln mit Aether	69
e) Quecksilberoxydprobe	69

Inhalt.	IX
	Seite
II. Natürliche Farbstoffe	70
Fällung mit Bleiessig	70
Spektroskop	71
Nachweis von Kermesbeerenfarbstoff	71
Ferrocyankalium und Bleiacetat	71
Formol und Salzsäure	71
B. Weisswein	72
Nachweis des Caramels	72
Zichorienfarbe	73
Safflorgelb	73
Entfärbte Rotweine	73
Quantitative Bestimmung von Gerb- und Farbstoff, § 27	74
Bestimmung des Stickstoffs, § 28	75
Nachweis des Formaldehyds, § 29	76
Nachweis des Abastrols (Asaprols), § 30	76
Nachweis künstlicher Süsstoffe, § 31	77
Erkennung und Bestimmung des Saccharins	77
Nachweis des Dulcins	81
Vorbemerkung zu § 32—44	81
Bestimmung der Schwefelsäure (des Sulfatrestes), § 32	82
a) Vorprobe	82
b) Bestimmung der Schwefelsäure	82
Bestimmung der schwefligen Säure (des Bisulfitrestes), § 33	83
a) Gesamtschweflige Säure	84
b) Freie schweflige Säure	85
c) Gebundene schweflige Säure	85
Prüfung auf Schwefelwasserstoff, § 34	86
Bestimmung des Chlors, § 35	86
Bestimmung	86
Annähernde Vorprüfung	88
Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure (des Nitratrestes), § 36	88
Nachweis und Bestimmung der Borsäure, § 37	89
a) Nachweis	89
b) Bestimmung	90
Nachweis des Fluors, § 38	91
Bestimmung des Kupfers, § 39	91
Bestimmung des Arsens, § 40	92
Bestimmung des Zinks, § 41	92
Bestimmung des Eisens und Aluminiums, § 42	95
Bestimmung des Calciums und Magnesiums, § 43	97
Bestimmung der Alkalien, § 44	98
Nachweis von Obstwein im Traubenwein, § 45	101
Nachweis von Saponinen im Schaumwein, § 46	102
Untersuchung von Most, § 47	103

Zweite Abteilung.

Beurteilung von Most und Wein auf Grund der chemischen Analyse.

Auszug aus dem Weingesetz vom 7. August 1909, § 48	105
Auszug aus den Ausführungsbestimmungen des Bundesrats vom 9. Juli 1909	108

1. Traubenmost.

A. Zuckering, § 49	112
Allgemeine Gesichtspunkte	112
Entsäuerung	113
Berechnung der Zusätze von Zucker und Wasser	113
Berechnungsformeln	114
Umgärung von Wein	116
B. Begutachtung in Bezug auf Reinheit und gesundheits- gemäße Beschaffenheit, § 50	117
Oechslegrade und Säuregehalt	118
Weinsäure, Asche, einzelne Mineralstoffe, Nitratrester Arsen, Kupfer, Blei, Bisulfitrest	119 120

2. Wein.

A. Zusammensetzung der Weine	121
a) Alkohol, § 51	121
b) Extrakt und Extraktreste, § 52	124
c) Asche, § 53	128
d) Alkalität der Asche, § 54	131
e) Titrierbare Säure, § 55	132
f) Nichtflüchtige titrierbare Säure und Säurerest, § 56	133
g) Flüchtige Säure, § 57	135
h) Milchsäure, § 58	137
i) Weinsäure, § 59	137
k) Aepfelsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Ester, § 60	138
l) Glycerin, § 61	139
Verhältnis zum Alkohol	139
m) Zucker (Mannit, Dextrin), § 62	142
n) Gerb- und Farbstoff, § 63	142
o) Stickstoff, § 64	144
p) Einzelne Mineralstoffe, § 65	145
Sulfatrester	146
Schweflige Säure	148
Chlor. Phosphatrester. Borsäure. Kieselsäure	149
Kalium. Natrium. Calcium	150
Magnesium. Aluminium. Eisen	151
B. Beurteilung der Weine auf Grund der Untersuchungs- ergebnisse der Analyse	151
Gewöhnliche stille Weine, § 66.	
a) Sind dem Wein fremde Stoffe zugefügt, welche im Wein an und für sich nicht vorkommen?	152
b) Lässt die quantitative Zusammensetzung auf unzulässige Veränderungen oder Zusätze von an sich auch im Naturwein vorkommenden Stoffen schliessen, oder entspricht sie der Bezeichnung des Weines?	155
Naturwein	155
c) Liegt innerhalb der erlaubten Grenzen verbesserter Wein oder ein nach unerlaubtem Verfahren hergestelltes Erzeugnis vor?	156
Zuckering	156
Uebermäßige Zuckering, Spritzzusatz	157
Ueberstreckung, Wasserzusatz	157

Inhalt.	XI
	Seite
Kellerbehandlung	158
Tresterweine	159
Rosinenweine	159
Obstweine	159
Malzweine	160
Haustrunk	160
d) Liegt ein normaler, kranker oder verdorbener Wein vor? .	160
Dessertweine, Südweine, Süßweine, § 67	160
Begriffsbestimmung	161
Deutung der Analysenergebnisse	162
Beurteilung der einzelnen Süd- und Süßweine	165
Grenzwerte für die einzelnen Sorten	166
Schaumwein, § 68	169
Berechnung des Zuckerzusatzes zur Erreichung eines bestimmten Kohlensäuredrucks	170

Dritte Abteilung.

Tabellen.

Alkoholtabelle	171
Umrechnungstabelle auf Maßprocente, Alkohol	172
Extrakttafel	173
Zuckertabellen	174
Alphabetisches Sachregister	181



Einleitung.

Der Wein nimmt unter den Genussmitteln von jeher eine ganz hervorragende Stellung ein.

Seine Zusammensetzung, seine Entstehung und die bei seiner Entwicklung sich abspielenden Vorgänge haben deshalb auch in besonderem Maße das Interesse der wissenschaftlichen Forschung in Anspruch genommen¹⁾.

Infolgedessen sind die Untersuchungsmethoden bei dem Wein früher in spezieller Weise ausgebildet worden, als bei den meisten anderen Genussmitteln.

Seit dem Erlass des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 hat die Weinanalyse eine besondere praktische Bedeutung erlangt, da sie in sehr vielen Fällen zur Entscheidung der Frage herangezogen wurde, ob eine Verfälschung von Wein vorliege oder nicht.

Die Ansichten darüber, inwieweit sie diese Aufgabe zu lösen imstande ist, haben im Laufe der Zeit gewechselt, wie sich dies auch in den verschiedenen deutschen Weingesetzen widerspiegelt. Immer aber ist die Weinanalyse als ein wesentliches Hilfsmittel zur Durchführung derselben anerkannt worden.

Dieser Bedeutung entsprechend ist bereits im Jahre 1896 vom Bundesrat eine amtliche Anweisung zur chemischen Analyse des Weines erlassen worden, die die Grundlage der Beschreibung der Methoden in der vorigen Auflage dieses Buches bildete. Entsprechend den Fortschritten der Forschung auf dem Gebiete der Weinanalyse hat sich diese Anweisung als abänderungsbedürftig erwiesen, und es ist dann im Jahre 1912 seitens des Reichsgesundheitsamtes eine Sachverständigenkommission zusammenberufen worden, um eine neue amtliche Anweisung auszuarbeiten. Infolge des Krieges ist dieselbe erst am 24. Dezember 1920 veröffentlicht worden. In der folgenden ersten Abteilung ist sie wörtlich abgedruckt und wie in der vorigen Auflage mit Zusätzen und Erläuterungen versehen, z. T. auch durch die

¹⁾ Aus der umfangreichen Literatur hebe ich als zusammenfassend hervor: L. Grünhut, Die Chemie des Weines (Ferdinand Enke, Stuttgart 1897); Nessler, Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines, sowie Barth, Die Kellerbehandlung der Traubenweine (Verlag von Ulmer, Stuttgart 1897); den Abschnitt Wein in: v. Buchka, Das Lebensmittelgewerbe II. von Günther (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1916); in Band IV des Ergänzungswerks zu Muspratts exzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie von F. Schmitthenner und C. von der Heide (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1922); von Babo und Mach, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft, 5. Auflage (Berlin, Paul Parey 1921); P. Kulisch, Anleitung zur sachgemäßen Weinverbesserung (Berlin, Paul Parey 1909); Günther und Marschner, Weingesetz vom 7. April 1909 (Berlin, Carl Heymann 1910); F. Goldschmidt, Weingesetz vom 7. April 1909 (Verlag der Deutschen Weinzeitung Mainz 1909); Günther, Gesetzgebung des Auslandes über den Verkehr mit Wein (Berlin, Carl Heymann 1910).

Angabe anderer für die besonderen Zwecke gleichfalls geeigneter Methoden ergänzt. Durch verschiedene Schrift ist der Wortlaut der amtlichen Anweisung von den Zusätzen unterschieden ¹⁾.

Die zweite Abtheilung enthält die Schlussfolgerungen, die sich aus den durch die Analyse gefundenen Resultaten ziehen lassen, und die Normen zur Beurteilung der Weine auf Grund der analytischen Ergebnisse.

Je nach den Fragen, welche an den Chemiker, der sich mit Weinuntersuchungen beschäftigt, gestellt werden, hat derselbe die Untersuchung mehr oder weniger eingehend vorzunehmen.

Zuweilen genügt schon die Bestimmung eines einzelnen Bestandtheiles oder nur die Prüfung auf die Gegenwart oder Abwesenheit irgend eines Zusatzes. In den meisten Fällen aber muss die Untersuchung doch so ausführlich vorgenommen werden, dass man einen Einblick in die quantitative Zusammensetzung eines Weines erhält.

Auch hierbei ist wieder zu unterscheiden zwischen den stets auszuführenden und den nur in besonderen Fällen vorzunehmenden Bestimmungen und Prüfungen.

In dieser Hinsicht findet sich eine entsprechende Angabe unter 9 des nachstehenden einleitenden

Abschnitt I der amtlichen Anweisung.

§ 1.

I. Entnahme und Behandlung der Proben.

1. Die Entnahme der Proben für die chemische Untersuchung hat mit der gebotenen Sorgfalt zu geschehen. Die Probe muss im allgemeinen der wirklichen durchschnittlichen Beschaffenheit des zu untersuchenden Erzeugnisses entsprechen. Liegt daher bei Wein in Fässern die Möglichkeit vor, dass seine Zusammensetzung in den einzelnen Schichthöhen verschieden ist, so ist bei der Probeentnahme entsprechend zu verfahren, und zwar muss bei Wein, der vor kurzem mit Zucker oder Zuckerlösung versetzt worden ist, eine Durchmischung vorgenommen werden; bei Wein, der auf der Hefe lagert, oder bei kahmig gewordenem Weine ist die Probe aus der mittleren Flüssigkeitsschicht des nicht durchmischten Weines zu entnehmen. Soll im besonderen Falle durch die Untersuchung festgestellt werden, dass die Zusammensetzung des Fassinhalts in verschiedenen Schichthöhen ungleich ist, so sind Proben aus mehreren Schichthöhen der nicht durchmischten Flüssigkeit zu entnehmen.

Ungleichmäßige Zusammensetzung des Inhaltes eines Fasses findet sich bei mangelhafter Vermischung von Verschnitten, namentlich aber von Most, bezw. Wein, und Zuckerlösung bei gezuckerten Weinen. Im letzteren Falle besonders wenn die Gärung noch nicht ganz abgelaufen ist und auch dadurch noch keine völlige Mischung erzielt wurde. Auch wenn der Wein länger auf der Hefe liegen bleibt, können die verschiedenen Schichten Unterschiede zeigen ²⁾.

2. Die Proben sind entweder durch den Zapfhahn des Fasses — unter Verwerfung der zuerst ablaufenden Anteile der Flüssigkeit — oder mit einem gereinigten Stechheber aus Glas zu entnehmen. Ist beides nicht ausführbar, so darf ein sauberer Gummischlauch verwendet werden, der zunächst mit dem zu entnehmenden Weine auszuspülen ist.

¹⁾ Bei den Anmerkungen sind die in der amtlichen Anweisung selbst enthaltenen mit römischen, die von mir herrührenden mit arabischen Ziffern bezeichnet.

²⁾ Baragiola, Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs-, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände **12**, 139 (1906). — Meissner, ebenda **13**, 292 (1907). — Mallmann, Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **22**, 236 (1911). — Kulisch, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **32**, 310 (1909).

Die Flaschen für die Aufnahme der Proben müssen rein und trocken oder mit dem zu entnehmenden Weine mehrmals ausgespült sein; Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in denen etwa vorhandene Unreinlichkeiten und Abscheidungen (Bodensatz und dergleichen) nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

Flaschen aus schlechtem Glase können von dem Weine angegriffen werden und dieser kann dadurch in seinem Gehalt an Säure und Mineralstoffen verändert werden. Derartige Flaschen sind natürlich ganz ungeeignet zur Aufbewahrung von zur Analyse bestimmten Weinproben.

3. Von Wein ist für die chemische Untersuchung eine Probe von annähernd $1\frac{1}{2}$ l (2 Flaschen zu etwa $\frac{3}{4}$ l) zu entnehmen. Diese Menge genügt für die gemäß Nr. 9 a auszuführenden Prüfungen und Bestimmungen. Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren und der besonderen Fragestellung im einzelnen Falle abhängig.

Diese Mengenangabe, wie überhaupt die ganze Vorschrift über die Probeentnahme, bezieht sich auf Untersuchungen für die Kellerkontrolle oder für gerichtliche Zwecke. In vielen Fällen genügt schon eine geringere Menge, 1 l, häufig sogar schon eine Flasche von $\frac{3}{4}$ l Inhalt. Werden zum Zweck späterer Kontrolle mehrere Proben entnommen, so empfiehlt es sich, die aufzubewahrenden Flaschen verschlossen mindestens eine Stunde auf 76° zu erhitzen, um Veränderungen auf der Flasche vorzubeugen. [Kulisch, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 32, 310 (1909).]

4. Von Traubenmost und Traubenmaische ist für die chemische Untersuchung eine Probe von mindestens $\frac{3}{4}$ l (1 Flasche zu etwa $\frac{3}{4}$ l oder, was den Vorzug verdient, 1 Flasche zu 1 l) zu entnehmen. Diese Menge genügt für die in der Regel auszuführenden Bestimmungen (Nr. 10). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren und der besonderen Fragestellung im einzelnen Falle abhängig.

Die Proben sind aus der mittleren Flüssigkeitsschicht zu entnehmen und müssen von Schalen, Teilen der Kämme und dergleichen freibleiben. Sie dürfen nicht filtriert werden und sind in der Weise haltbar zu machen, dass die zu drei Vierteln gefüllten Flaschen, nach Entfernung der Kohlensäure durch Schütteln, fest verkorkt, zugebunden und darauf $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad auf 80° erhitzt werden. Ist eine geeignete Vorrichtung hierzu nicht vorhanden oder sollen die Proben auf Rohrzucker untersucht werden, so sind der Flüssigkeit in jeder Flasche 6 Tropfen ätherisches Senföl zuzusetzen.

Von der Haltbarmachung darf abgesehen werden, wenn die Proben ohne grösseren Zeitverlust an die Untersuchungsstelle abgeliefert werden können, ferner wenn sie nicht mehr deutlich gären und keinen süßen Geschmack zeigen.

5. Die Flaschen sind mit reinen, ungebrauchten Korkstopfen zu verschliessen und so zu versiegeln, dass ein Entfernen des Stopfens, ohne das Siegel zu verletzen, nicht möglich ist. Zu diesem Zwecke ist die Flaschenmündung fest zu umschnüren und das Siegel auf dem trockenen Korkstopfen so anzubringen, dass der Stopfen und der auf ihm liegende Teil der Schnur von dem Siegellack vollständig bedeckt werden. Die beiden Enden der Schnur sind zu verknoten und gleichfalls mit einem Siegel zu versehen.

6. Jede Flasche ist mit einem Zettel, der angeklebt wird, oder, was den Vorzug verdient, mit einem Schildchen aus Pappe oder dergleichen, das angebunden wird, zu versehen. Auf dem Zettel oder Schildchen sind die zur Festlegung des Inhalts der Flaschen notwendigen Angaben, etwa nach folgendem Muster anzubringen:

Nummer der Probe: 103; 2. Flasche.

Entnommen am: 20. 12. 20 in Eheim.

bei: *Scimitz II* aus Fass Nr. 16. Raumgehalt: 1200 l.

Bezeichnung: 1918er Eheimer Kirchweg.

Name des Probeentnehmers: Müller.

7. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern. Ist dies nicht alsbald ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten kühlen Orte liegend aufzubewahren. Bei Jungwein und Traubenmost ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.

8. Für jede Probe ist ein Begleitschreiben nach dem Muster der Anlage 1 auszufüllen und der Sendung beizufügen ¹⁾.

9. Bei der Beurteilung der Erzeugnisse ist auf Aussehen, Geruch und Geschmack Rücksicht zu nehmen ¹⁾.

a) Der Umfang der Untersuchung bleibt dem Ermessen des Sachverständigen nach Lage des einzelnen Falles überlassen. Bei Beanstandungen von Wein sollen die auszuführenden Prüfungen und Bestimmungen sich im allgemeinen auf folgende Eigenschaften und Bestandteile jeder Probe erstrecken:

Spezifisches Gewicht, Alkohol, Extrakt, Asche, Gesamtalkalität der Asche, Alkalität des in Wasser löslichen Anteils, Phosphorsäure (Phosphatrest), Titrierbare Säuren (Gesamtsäure), Flüchtige Säuren, Titrierbare nichtflüchtige Säuren, Milchsäure (bei trockenen Weinen), Weinsäure, Glycerin, Zucker, Polarisation, Fremde Farbstoffe bei Rotwein, Schwefelsäure bei Rotwein.

b) Falls der Ausfall der Prüfung gemäß a oder Aussehen, Geruch und Geschmack der Proben oder sonstige Verdachtsgründe und Umstände es notwendig erscheinen lassen, sind die Prüfungen und Bestimmungen nach Lage des einzelnen Falles noch auf einen oder mehrere der nachbezeichneten Stoffe auszudehnen:

Wasserstoffionen (Säuregrad), Fremde rechtsdrehende Stoffe (unreiner Stärkezucker, Dextrin), Fremde Farbstoffe bei Weisswein und Dessertwein, Schwefelsäure bei Weisswein und Dessertwein, Schweflige Säure, Salicylsäure, Saccharin, Gerbstoff und Farbstoff, Chlor, Salpetersäure, Stickstoff, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Formaldehyd, Borsäure, Fluor, Kupfer, Arsen, Zink, Eisen und Aluminium, Calcium und Magnesium, Kalium und Natrium.

Die Prüfungen und Bestimmungen sind nach der Anweisung unter II (s. S. 12) auszuführen. Sollte in einzelnen Fällen, durch besondere Umstände veranlasst, ein anderes Verfahren angewendet werden, so ist dies zwar zulässig, das Verfahren ist aber zu bezeichnen und seine Anwendung für den vorliegenden Fall zu begründen.

10. Zur Beurteilung von Traubenmost und Traubenmaische sind in der Regel die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, des Gehalts an Alkohol, titrierbaren Säuren und Zucker nach der Anweisung unter III (s. S. 104) bzw. II) auszuführen. Erzeugnisse, die nicht oder nur schwach angegoren haben, sind auf Erhaltungsmittel zu prüfen, sofern ein Verdacht auf deren Anwesenheit besteht.

Wird die Untersuchung auf andere bei der Untersuchung von Wein aufgeführte Eigenschaften und Bestandteile ausgedehnt, so finden die für Wein vorgeschriebenen Verfahren sinngemäße Anwendung.

1) Anlage I.

Nummer der Probe: 103.

Begleitschreiben für Proben zur chemischen Untersuchung.

1. Zahl der Proben: 2 Flaschen *Wein*.
2. Ort, Strasse und Hausnummer: *Eheim, Hauptstrasse 16*.
3. Name des Betriebsinhabers: *Nikolaus Schmitz II. Winzer*.
4. Tag der Probeentnahme: *20. XII. 20*.
5. Bezeichnung des Kellers: *Hauskeller*.
6. Fassnummer: *16*; Raumgehalt: *1200 l*.
7. Füllungsgrad des Fasses: *fast spundvoll*.
8. Bezeichnung des Erzeugnisses:
Weinbaugebiet, Gemarkung, Lage: *Eheim, Kirchweg, angeblich geringe Lage*.
Jahrgang: *1918*.
Traubensorte: *Oesterreicher*.
9. Ist das Erzeugnis angeblich gezuckert oder nicht: *gezuckert*.
10. Bei Traubenmost Art der Haltbarmachung:
11. Verdachtsgründe: *Ueberstreckung und Obstweinnerschnitt*.
12. Bemerkungen: *Schmitz behauptet, dass der Most im Herbst 1918 70^o gewogen habe, der gleiche Most 1915 90^o. Im Keller lagerte viel Aepfelwein!*

An
das chemische Untersuchungsamt
für die Provinz Rheinhessen

Müller.

Mainz.

Eingegangen beim Untersuchungsamt am *21. XII. 20*.
Eingetragen unter Nr. *2367* des Probenverzeichnisses.

¹⁾ S. S. 12 und 152.

11. Wenn die Untersuchung bei Wein und Traubenmost auf vorstehend nicht genannte Eigenschaften und Bestandteile erstreckt wird, so bleibt die Wahl des Untersuchungsverfahrens dem Ermessen des Sachverständigen überlassen, jedoch ist stets das Untersuchungsverfahren anzugeben.

12. Es sind alle nachstehend vorgeschriebenen Abmessungen, sofern nicht ausdrücklich eine andere Temperatur vorgeschrieben ist, bei 15° vorzunehmen und die Ergebnisse darauf zu beziehen.

Die in 12 angegebene Normaltemperatur weicht von derjenigen der Arbeitsräume fast immer ab. Ist die Abweichung gering, so kann sie meist vernachlässigt werden. Soll sie berücksichtigt werden, was bei einigen Bestimmungen unerlässlich ist, so stellt man die entsprechenden Messkölbchen in Wasser von 15° C. Es empfiehlt sich in vielen Fällen, einen grösseren Behälter mit Wasser von dieser Temperatur anzufüllen, der so eingerichtet ist, dass sowohl die ganzen Flaschen mit dem Wein, als auch die kleineren Gefässe in denselben gestellt werden können. In diesen Fällen lassen sich auch die abzupipettierenden Mengen wirklich bei der vorgeschriebenen Temperatur abmessen.

13. Die Proben sind, ausser wenn auf schweflige Säure geprüft werden soll [vgl. II Nr. 18 (s. S. 84)], von ihrem etwaigen Kohlensäuregehalte durch wiederholtes kräftiges Schütteln möglichst zu befreien [vgl. II Nr. 1 (s. S. 12)]. Sind die Proben nicht klar und liegt ihre Temperatur unter 15°, so sind sie mit den ungelösten Bestandteilen auf 15° zu erwärmen und umzuschütteln, um die ausgeschiedenen Stoffe in Lösung zu bringen, und alsdann durch ein bedecktes doppeltes Papierfilter zu filtrieren. Ist eine chemische oder mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes oder der schwebenden Teilchen auszuführen, so lässt man vor dem Filtrieren den grössten Teil dieser Stoffe sich absetzen oder schleudert sie ab.

14. Die ermittelten Mengen der Bestandteile werden teils in Gramm, teils in Milligramm-Aequivalenten in 1 Liter angegeben, die Menge des Alkohols daneben auch in Maßprozenten.

In Milligramm-Aequivalenten ausgedrückte Werte sind ohne Dezimalstelle, jedoch bei Beträgen unter 1 mit einer gültigen Ziffer hinter dem Komma anzugeben.

In Gramm ausgedrückte Werte sind mit der folgenden Anzahl von Dezimalstellen anzugeben:

ohne Dezimalstelle: Zucker bei 50 g oder mehr in 1 l;

mit einer Stelle: Alkohol (bei Angabe in Maßprozenten mit 2 Stellen), Extrakt, titrierbare Säuren (Gesamtsäure), flüchtige Säuren, titrierbare nichtflüchtige Säuren, Milchsäure, Weinsäure, Glycerin, Zucker bei weniger als 50 g in 1 l, Apfelsäure;

mit zwei Stellen: Asche, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Gerbstoff, Chlor, Stickstoff, Bernsteinsäure, Calcium, Magnesium;

mit drei Stellen: schweflige Säure, Salpetersäure, Benzoesäure, Borsäure, Kupfer, Zink, Eisen, Aluminium, Kalium, Natrium;

mit vier Stellen: Salicylsäure;

mit fünf Stellen: Arsen.

Das spezifische Gewicht ist mit vier, der Säuregrad mit zwei und die Polarisation mit einer Dezimalstelle anzugeben.

15. Die bei der Untersuchung nicht verbrauchten Reste der Proben sind erforderlichenfalls durch Erhitzen oder durch Zusatz eines Erhaltungsmittels haltbar zu machen und, vor Verderben geschützt, 6 Monate aufzubewahren, sofern nicht nach Lage der Umstände eine längere Aufbewahrung notwendig ist.

Sind noch unangebrochene Flaschen vorhanden und ist der Wein ganz vergoren, so können diese Proben ohne weiteres Haltbarmachen aufbewahrt werden.

Kleinere Reste ausgegorenen Weines kann man meist einfach in kleinere, ganz zu füllenden Flaschen abfüllen und ohne weiteres aufbewahren.

Enthält der Wein noch erhebliche Mengen unvergorenen Zuckers oder zeigt er Neigung kahmig zu werden¹⁾, so muss man ihn durch Erhitzen auf 80° oder mit ätherischem Senföl haltbar machen. Mit Traubenmost ist ebenso zu verfahren (vergl. I 4 S. 3).

Die Proben sind stets in ganz gefüllten, gegebenenfalls kleinen, Flaschen aufzuheben.

I. Abteilung.

Untersuchung des Weines.

§ 2.

Vorprüfung.

Man prüft den Wein in betreff seines Ansehens, seines Geschmacks und seines Geruches.

A. Farbe.

- a) Weissweine. Die Farbe ist gelb, dunkelgelb oder gelbbraun.
- b) Rotweine. Die Weine sind violettrot bis braunrot gefärbt.
- c) Schillerweine sind hellrötliche Weine. Lässt man blaue und weisse Weintrauben zusammen gären oder zieht man den noch gärenden Most bald von den blauen Schalen ab, so erhält man derartige Weine.

Die Prüfung auf fremde Farbstoffe erfolgt nach § 26 S. 65.

Abnorme Färbungen, die namentlich der Weisswein zeigt, treten meist bei Einwirkung der Luft unter gleichzeitiger Trübung ein; sie sind daher unter B besprochen.

B. Klarheit.

1. Der Wein ist klar. Derselbe kann so zur Analyse nach § 3 ff. verwandt werden. Man bringt ungefähr 20 *ccm* Wein in einen 100 *ccm* fassenden Kolben, schüttelt den Wein öfters mit Luft, lässt 12—24 Stunden unbedeckt stehen und beobachtet, ob die Farbe des Weines sich ändert.

Manche Weissweine besitzen die Eigenschaft, sich an der Luft braun zu färben (rahn zu werden). Die Ursache des Braunwerdens liegt darin, dass bei dem Keltern viele trockene und faule Beeren mitgekeltert wurden. Durch Schönen mit Hausenblase und Abziehen, unter Vermeidung der Berührung mit Luft, in ein stark geschwefeltes Fass lässt sich diese Krankheit des Weines beseitigen und ihr Wiederauftreten verhüten.

Es wird auch beobachtet, dass sich Weine an der Luft blauschwarz färben und dass sich nach längerer Zeit ein schwarzer Niederschlag absetzt (s. S. 11). Das Schwarzwerden rührt von Eisen her. Das Eisen ist als

¹⁾ S. S. 10, Anm. 2.

Ferriion in dem Weine vorhanden, dieses wird durch den Sauerstoff der Luft in Ferriion umgewandelt, welches, wenn der Säuregehalt des Weines unter einer gewissen Grenze liegt, mit dem Gerbstoff des Weines eine schwarze Verbindung bildet. Durch Schönen kann man den Uebelstand momentan beseitigen. Um zu verhindern, dass er von neuem eintritt, empfiehlt es sich unter Umständen, den Wein vor dem Schönen gründlich mit Luft zu behandeln. Auch ein Verschnitt mit einem säurereichen Wein empfiehlt sich zuweilen.

Trübt sich der Wein beim Stehen an der Luft, oder bildet sich auf seiner Oberfläche eine Kahmhaut, so ist er hinsichtlich der Trübung nach 2 zu beurteilen.

Weine mit Neigung zur Kahmbildung muss man möglichst nicht in angebrochenen Flaschen stehen lassen, wenn man sie noch zur Analyse benutzen will (vergl. S. 10, Anmerkung 2).

2. Der Wein ist trübe. Man überlässt denselben einige Zeit der Ruhe, trennt, wenn möglich, die klare Flüssigkeit von dem Bodensatz mittelst eines Hebers und lässt den Satz sich vollständig in einem Spitzglas absetzen oder man zentrifugiert die den Bodensatz enthaltende kleine Probe; oder man filtriert den Wein, wenn sich die Trübung nicht von selbst niederschlägt [kahnige Weine filtriert man sofort, falls man sie überhaupt zur Analyse benutzen kann (s. S. 10, Anmerkung 2)].

a) Der klare Wein wird zur Analyse nach § 3 ff. verwandt.

b) Den Bodensatz unterwirft man, sofern man seine Natur näher erforschen will, einer mikroskopischen Prüfung.

a) Konnte man denselben in ein Spitzglas bringen oder abschleudern, so nimmt man mit einer an einem Ende fein ausgezogenen Glasröhre einen Tropfen des Absatzes auf einen Objektträger und untersucht unter dem Mikroskop¹⁾.

β) Musste filtriert werden, so breitet man das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt mit Hilfe einer Spritzflasche den Niederschlag in ein Spitzglas und verfährt dann nach b α.

Der Niederschlag kann gebildet sein:

1. Durch Gärungsfermente (Hefezellen)¹⁾:

In nachstehenden Figuren 1—4 sind einige Formen von Weinhefen wiedergegeben.

Im Vergleich hierzu zeigt Fig. 5 die Bierhefe.

Neben den eigentlichen Weinhefen finden sich auf den Trauben und infolgedessen im Most und Jungwein häufig grosse Mengen der zugespitzten Hefe.

Die Apiculatushefen können gleichfalls Gärung hervorrufen und überwuchern namentlich bei erhöhter Temperatur anfänglich die eigentlichen Weinhefen. Ihre Lebenstätigkeit wird jedoch

¹⁾ Die nachstehenden Angaben sollen nur ganz allgemeine Anhaltspunkte geben. Eine Anleitung zur eingehenden mikroskopischen Untersuchung und zur Unterscheidung der einzelnen Kleinlebewesen würde den Rahmen dieses Buches überschreiten. Ich verweise in dieser Hinsicht auf Band III des Handbuches der Nahrungsmitteluntersuchung von Beythien, Hartwich und Klimmer, Leipzig, C. H. Tauchnitz 1920, speziell auf das von Kossowicz bearbeitete Kapitel Wein, ferner auf von der Heide in Muspratt's Ergänzungswerk II.

Fig. 1.

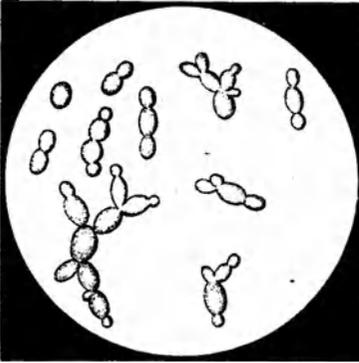
*Saccharomyces ellipsoideus.*

Fig. 2.

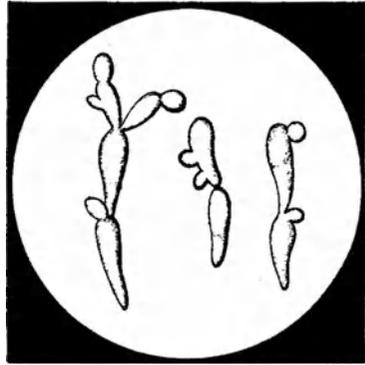
*Saccharomyces Pastorianus.*

Fig. 3.

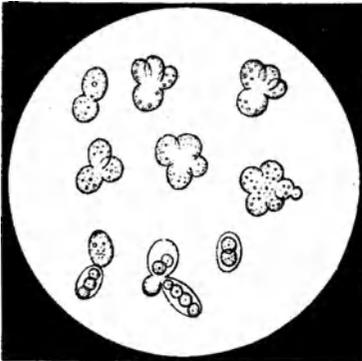
*Saccharomyces conglomeratus.*

Fig. 4.

*Saccharomyces Reesii* Blankenhorn¹⁾.

Fig. 5.

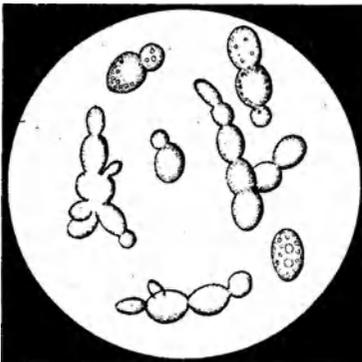
*Saccharomyces cerevisiae.*

Fig. 6.

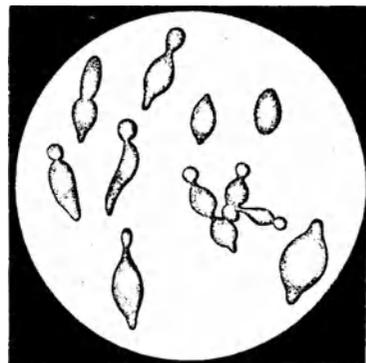
*Saccharomyces apiculatus.*¹⁾ Annalen der Oenologie 3, 11 (1873).

Fig. 7.



Fig. 8.

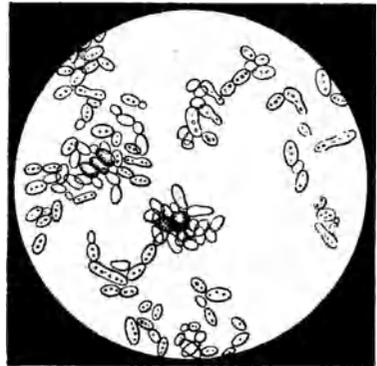


Fig. 9.



Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.



schon bei verhältnismäßig niedrigem Alkoholgehalt gehemmt. Trotzdem sind sie sehr unerwünscht, weil sie die völlige Vergärung des Zuckers hindern und den Geschmack des Weines ungünstig beeinflussen und flüchtige Säuren bilden.

2. Durch andere Pilze, welche die verschiedenen Krankheiten der Weine bedingen¹⁾.

Als solche sind zu nennen:

Der Pilz der Essiggärung *Mycoderma aceti* (Fig. 7),
 die Milchsäure bildenden Pilze, namentlich das *Bacterium mannitopoeum*,
 die Kahlhefe *Mycoderma vini* (Fig. 8)²⁾,
 Kettenkokken (Streptokokken) die neben Pilzen beim Zäh- oder Langwerden des Weines auftreten (Fig. 9),
 die Schleimhefen *Dematium*, die beim Schleimigwerden des Weines auftreten
 der Pilz, welchen man im sogenannten „umgeschlagenen“ Wein findet (Fig. 10),
 die ausser verschiedenen Bakterien beim Bitterwerden des Weines auftretenden Pilze, *Botrytis*³⁾, *Peronospera*, *Penicillium*, letzteres s. Fig. 11.

3. Durch Weinsteinkristalle und Kristalle von Calciumtartrat (Fig. 12, a Weinsteinkristalle, b Kristalle von Calciumtartrat). Der Weinstein kommt häufig auch in besser ausgebildeten Formen vor. Fig. 13

Fig. 13.



zeigt solche Weinsteinkristalle, wie sie Haas⁴⁾ beobachtet hat.

Die namentlich in Rotweinen nicht selten vorkommenden kristallinischen Abscheidungen der beiden genannten weinsäuren Salze rühren in vielen Fällen daher, dass der Wein zeitweilig stark abgekühlt wurde, so dass Ausscheidung in Kristallen erfolgte, die sich auch bei höherer Temperatur nicht wieder lösen. Derartige Weine zeigen beim Umschütteln unter

Umständen einen eigentümlichen Seidenglanz durch die in ihnen verteilten Kristalle.

4. Durch Stärke. Diese kommt im Weine nicht vor, dagegen im Obstwein (Aepfel- oder Birnwein). Ihr Nachweis kann demnach zur Erkennung von Obstwein, bezw. eines Zusatzes desselben zum Wein dienen. (vergl. S. 102).

¹⁾ Pasteur, *Études sur le vin*.

²⁾ Kahlmige Weine zeigen sich mit einer weissen Kahlhaut bedeckt. Hat sich eine solche in einer angebrochenen Flasche gebildet, so ist der Wein als verdorben anzusehen und gar nicht mehr, oder nur in gewisser Hinsicht, zur Analyse verwendbar. [Vergleiche *Ztschrft. f. anal. Chem.* **30**, 672, Anmerkung (1891)].

³⁾ Dieser auch die Edelfäule bedingende Pilz ist nicht unbedingt als Krankheitserreger zu bezeichnen.

⁴⁾ *Annalen der Oenologie* **2**, 476; respektive Tafel X, Fig. 1

5. Durch sonstige Abscheidungen. Im letzteren Falle prüft man den Absatz durch Behandeln desselben mit Salzsäure und Kaliumferrocyanid auf Eisen (s. S. 6 letzter Absatz).

C. Viskosität (Flüssigkeitsgrad).

Die meisten Weine sind leichtflüssig, sehr zuckerreiche etwas dickflüssig. Durch fehlerhafte Gärung werden aber die Weine unter Umständen schleimig oder lang und haben dann eine zähe Konsistenz; sie sind fadenziehend. Die Erscheinung tritt besonders leicht auf bei gezuckerten Weinen, bei welchen keine gleichmäßige Mischung von Zucker und Most vorgenommen wurde.

Durch energisches Peitschen kann man den Schleim zerteilen und durch Schönen mit spanischer Erde entfernen.

D. Geschmack und Geruch (Weinkrankheiten).

Man prüft durch den Geschmack, ob der Wein noch eine erhebliche Menge von unvergorenem Zucker enthält (Süsswein) oder nicht; ferner beobachtet man, ob ein, nicht dem Wein als solchem zukommender Geschmack oder Geruch vorhanden ist, wie z. B., ob der Wein schimmelig, nach Hefe, essigstichig oder milchsäurestichig, nach schwefeliger Säure oder nach faulen Eiern (Schwefelwasserstoff) — was beim sogenannten Böckser vorkommt — schmeckt oder riecht¹⁾.

Schimmelig wird der Wein beim Lagern in schlecht gereinigten Fässern.

Essigstich tritt namentlich bei unrichtig geleiteter Gärung²⁾ oder bei zu warmer Lagerung³⁾ in nicht vollen Fässern auf. Alkoholarme Weine werden leichter essigstichig als alkoholreiche. Der Stich lässt sich meist nicht wieder entfernen⁴⁾, auch Entsäuern verdeckt ihn kaum, Verschneiden mit anderem Wein setzt auch diesen der Gefahr aus, stichig zu werden. Der Weiterentwicklung des Essigstiches wirkt man entgegen durch vorsichtige Behandlung, kühle Lagerung in vollen Fässern, Beschränkung der Abstiche (Vermeiden der Luftenwirkung dabei) und Pasteurisieren (Erhitzen auf 80 °).

Milchsäurestich ist eine Folge von Bakteriengärung, die dann eintritt, wenn die normale Hefengärung durch schweflige Säure oder Mangel an Hefenahrungsstoffen etc. geschwächt oder unterdrückt wird. Er findet sich besonders bei Trester- oder Hefeweinen. Ausser aus Zucker entsteht in Wein die Milchsäure auch durch Zersetzung der Aepfelsäure; letzteres kann nicht als ein Krankheitsprozess angesehen werden,

¹⁾ Vergleiche hinsichtlich der Weinkrankheiten Barth, Ztschrft. für anal. Chem. **31**, 154 (1890); sowie: Die Kellerbehandlung der Traubenweine, Stuttgart, Verlag von Ulmer 1897; Kossowicz in dem Kapitel Wein des Handbuchs der Nahrungsmitteluntersuchung von Beythien, Hartwich und Klimmer; Günther in von Buchkas Handbuch Das Lebensmittelgewerbe, Band II, S. 555 ff.; von der Heide in Muspratt, Ergänzungswerk II 1166.

²⁾ Speziell bei Rotweinen wird der Essigstich schon während der Gärung häufig dadurch herbeigeführt, dass die Trester nicht unter der Oberfläche des Weines gehalten werden und sich auf diesen die Essigsäurepilze entwickeln.

³⁾ Deshalb zeigen namentlich die Weine südlicher Gegenden besondere Neigung zum Essigstich (vergl. S. 136).

⁴⁾ Im Beginn kann der Essigstich durch Aufgären mit kräftiger Hefe unter Umständen mit Erfolg bekämpft werden.

sondern ist der Vorgang, auf dem der natürliche Säurerückgang der Weine beruht. Dieser Veränderung entstammt die meiste im Wein sich findende Milchsäure.

Der Böckser (Schwefelwasserstoffgeruch und -geschmack) zeigt sich namentlich bei jungen Weinen und ist meist eine Folge der Einwirkung des gärenden Weines auf abgetropften Schwefel. Der Böckser wird beim Abziehen in ein geschwefeltes Fass beseitigt.

Rotweine besitzen zuweilen einen bitteren Geschmack, der durch die Gegenwart eines besondern Fermentes bedingt wird. Man prüft in diesem Falle den Wein mikroskopisch auf die Anwesenheit des betreffenden Fermentes (Fig. 11 Sg.).

Die Beurteilung der Qualität des Weines auf Grund von Geruch und Geschmack hat mit der chemischen Untersuchung nichts zu tun und kann daher hier nicht behandelt werden. Im übrigen vergl. hinsichtlich der Prüfung von Geruch und Geschmack, II. Abteilung B. S. 152.

E. Freie Kohlensäure.

Man beobachtet, ob sich beim Öffnen der Flasche Kohlensäure entwickelt. Ist dies der Fall, so schüttelt man dieselbe aus, bevor man den Wein zur Analyse verwendet.

Ist der Gehalt an Kohlensäure ein erheblicher, wie z. B. bei Schaumweinen, so muss das Schütteln in einem geräumigen Gefäss vorgenommen werden. Es empfiehlt sich in diesem Falle, den Wein erst durch ein Faltenfilter zu filtrieren, da hierbei schon sehr viel Kohlensäure entweicht. [S. aml. Anweisung I 13 (s. S. 5)].

§ 3.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschieht mit dem klaren oder filtrierten Wein.

Dieselbe hat einerseits den Zweck, die Identität zweier oder mehrerer Weine festzustellen, andererseits dient dieselbe vor allem zur indirekten Bestimmung des Extraktes nach § 5, resp. des Alkoholgehaltes nach § 4 b; endlich ermöglicht sie, das Volumen gewogener oder das Gewicht gemessener Weinmengen zu berechnen.

a) Bestimmung vermittelt eines Pyknometers.

Die pyknometrische Bestimmung ist die in der amtlichen Anweisung vorgeschriebene, deren erster Paragraph in der Abteilung: „II. Ausführung der Untersuchungen“¹⁾ lautet:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht des Weines wird mit Hilfe des Pyknometers bestimmt.

Falls der zu untersuchende Wein merkliche Mengen Kohlensäure enthält, ist er zunächst durch wiederholtes kräftiges Schütteln in einem geräumigen Kolben und darauffolgendes Filtrieren durch ein bedecktes Faltenfilter möglichst vollständig von Kohlensäure zu befreien. Erforderlichenfalls ist diese Behandlung zu wiederholen.

¹⁾ Alle folgenden Vorschriften der amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines sind Teile dieser Abteilung II und mit je einer Nummer bezeichnet. Wo bei der Anweisung auf eine andere Nummer Bezug genommen ist, ist stets zitiert, z. B.: [II Nr. 1]. Ich werde an allen entsprechenden Stellen die Seitenzahlen dieses Buches zufügen, auf denen die zitierten Vorschriften sich finden.

Als Pyknometer ist ein durch einen eingeschlifften Glasstopfen verschliessbares oder mit becherförmigem Ansatz für Korkverschluss versehenes Fläschchen von etwa 50 *ccm* Inhalt mit einem etwa 6 *cm* langen, im mittleren Drittel mit einer eingeritzten Marke versehenen Halse von nicht mehr als 4 *mm* lichter Weite anzuwenden.

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustand — bei Korkverschluss nach Abnahme des Stopfens ¹⁾ — leer gewogen, nachdem es $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde im Wagekasten gestanden hat. Dann wird es bis über die Marke mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser gefüllt, verschlossen und in ein Wasserbad von 15° gestellt. Nach halbstündigem Stehen in dem Wasserbade wird das Pyknometer herausgehoben, wobei man nur den oberen leeren Teil des Halses anfasst, und die Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt. Dies geschieht zweckmäfsig mit Hilfe einer zu einem feinen Haarröhrchen ausgezogenen Glasröhre. Die Oberfläche des Wassers bildet in dem Halse des Pyknometers eine nach unten gekrümmte Fläche; man stellt die Flüssigkeit in dem Pyknometerhals am besten in der Weise ein, dass bei durchfallendem Lichte der untere Rand der gekrümmten Oberfläche die Pyknometermarke eben berührt. Nachdem man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier gereinigt hat, setzt man den Stopfen wieder auf, trocknet das Pyknometer äusserlich ab, stellt es $\frac{1}{2}$ Stunde in den Wagekasten und wägt. Die Bestimmung des Wasserinhalts des Pyknometers ist dreimal auszuführen und aus den drei Wägungen das Mittel zu nehmen. Nachdem man das Pyknometer entleert und getrocknet oder mehrmals mit dem zu untersuchenden Weine ausgespült hat, füllt man es mit dem Weine und verfährt genau in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Wasserinhalts des Pyknometers; besonders ist darauf zu achten, dass die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Die Berechnung des spezifischen Gewichts (*s*), bezogen auf Wasser von 4°, geschieht nach folgender Formel:

$$s = \frac{0,99913}{b - a} \cdot (c - a)^1.$$

Hierbei bedeutet:

- a* das Gewicht des leeren Pyknometers,
- b* das Gewicht des bis zur Marke mit Wasser gefüllten Pyknometers,
- c* das Gewicht des bis zur Marke mit Wein gefüllten Pyknometers.

Der Faktor $\frac{0,99913}{b - a}$ ist bei allen Bestimmungen mit demselben Pyknometer gleich;

wenn das Pyknometer indessen längere Zeit im Gebrauche gewesen ist, müssen die Gewichte des leeren und des mit Wasser gefüllten Pyknometers von neuem bestimmt werden, da sich diese Gewichte mit der Zeit nicht unerheblich ändern können.

Liegt der Wert (*b* - *a*) zwischen 49,84 und 50,06 *g*, so kann bei trocknen Weinen das spezifische Gewicht (*s*), bezogen auf Wasser von 4°, in abgekürzter Weise auch nach folgender Formel berechnet werden:

$$s = 0,02 \cdot (c - a).$$

In dieser Formel ist *d* gleich (*b* - 49,9565).

Hierzu ist nur zu bemerken, dass das vorgeschriebene halbstündige Stehen des gefüllten Pyknometers im Wagekasten namentlich deshalb erforderlich ist, weil, wenn die Temperatur in dem Arbeitsraume über 15° liegt und die Luft feucht ist, sich das Pyknometer anfangs äusserlich mit Wasser beschlägt, welches wieder verdunstet, wenn das Pyknometer die Lufttemperatur angenommen hat.

¹⁾ Bei Korkverschluss sind auch alle folgenden Wägungen des gefüllten Pyknometers [II Nr. 1, 2, 3 (s. S. 13, 16, 19)] nach Abnahme des Korkstopfens vorzunehmen.

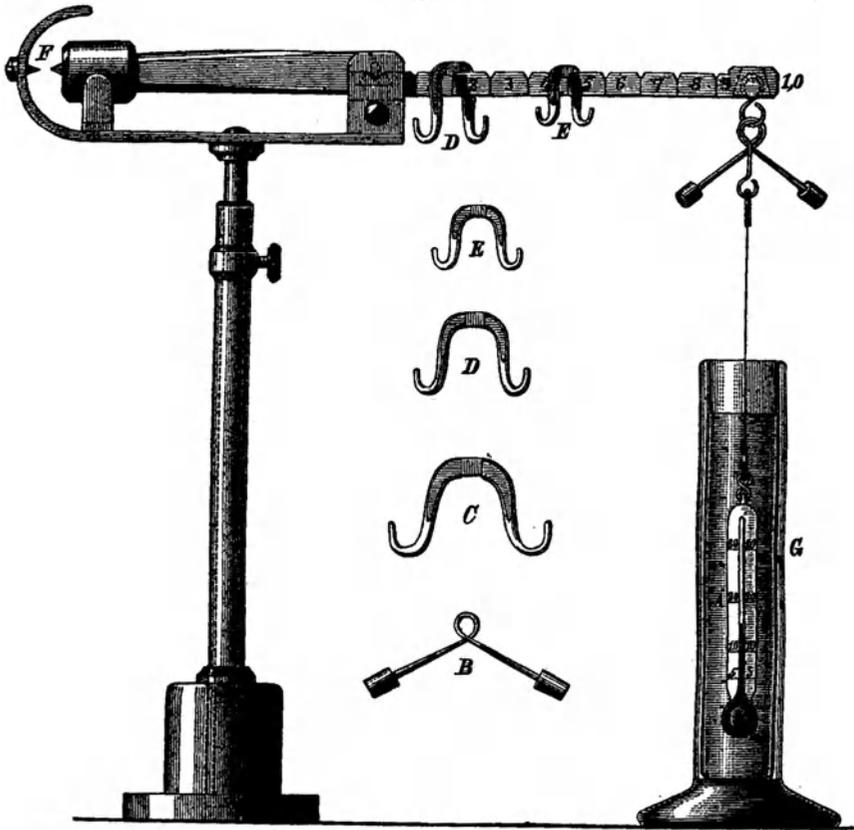
¹⁾ Die Zahl 0,99913 im Zähler dieses Bruches ist das spezifische Gewicht des Wassers bei 15°. Sie dient dazu, den auf Wasser von 15° bezogenen Wert des spezifischen Gewichtes auf Wasser von 4° umzurechnen. Hinsichtlich der Begründung der ganzen obigen Arbeitsvorschrift vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschr. f. anal. Chem. **59**, 49 (1920). Dort ist auch für den Fall, dass es unmöglich ist, die Temperatur von 15° einzuhalten, eine Umrechnungstafel für die bei 17,5° bestimmten Werte auf die Normaltemperatur angegeben.

b) Bestimmung mit der Mohr-Westphalschen Wage ¹⁾.

Diese Methode kann da, wo eine feine Analysenwage nicht zu Gebote steht, benutzt werden und liefert, ein gutes Instrument vorausgesetzt, genaue Werte. Sie ist wesentlich rascher ausführbar als die pyknometrische.

Das in Fig. 14 abgebildete Instrument besteht aus einem Wagebalken, dessen Lager durch Auf- und Abschieben der Stativstange höher- oder tiefergestellt werden kann. Links endet der Wagebalken in einen Klotz

Fig. 14.



mit der Spitze F, welche beim Einstehen der Wage der am Stativ angebrachten Spitze genau gegenübersteht. Rechts ist der Wagebalken mit je um $\frac{1}{10}$ der Länge voneinander abstehenden Einkerbungen versehen und trägt am Ende den an einem feinen Platindraht aufgehängten Senkkörper A, dessen Gewicht derartig bemessen ist, dass er in Luft dem links angebrachten Klotz das Gleichgewicht hält, so dass die Wage einsteht.

Taucht man den Senkkörper in eine in dem Zylinder G befindliche Flüssigkeit, so wird durch den Auftrieb derselben die linke Seite des Wagebalkens niedersinken.

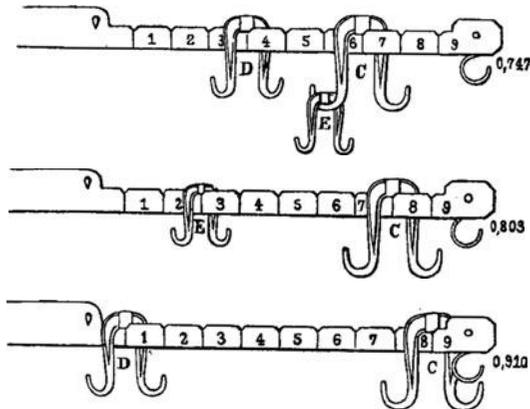
¹⁾ Ztschrft. f. anl. Chem., 9, 234 (1870).

Die Gewichte B und C sind genau gleich dem Auftriebe (Gewichtsverlust), den der Senkkörper beim Eintauchen in Wasser von 15°C erfährt, D ist ein Zehntel, E ein Hundertstel dieses Gewichtes.

Man wird deshalb beim Eintauchen von A in Wasser Gleichgewicht erhalten, wenn man B am Ende des rechten Wagebalkenarms aufhängt. Lässt man A in eine andere Flüssigkeit von 15°C eintauchen, so wird der Auftrieb ein anderer sein und man wird durch Aufsetzen der Gewichte an verschiedene Stellen das Gleichgewicht herstellen können. Die aus der Grösse der Gewichte und ihrer Stellung sich ergebende Zahl ist das gesuchte spezifische Gewicht, da sie ausdrückt, wievielmals so gross sie ist als der Auftrieb des Senkkörpers in Wasser oder der wievielte Teil dieser Grösse der Auftrieb der betreffenden Flüssigkeit ist.

Es würde also die in Fig. 14 angedeutete Belastung ergeben, dass die Flüssigkeit in G 1,025 spezifisches Gewicht hat. Andere Beispiele gibt Fig. 15.

Fig. 15.



Um die so gefundenen Werte auf Wasser von 4° zu beziehen, sind sie mit 0,99913 zu multiplizieren.

c) Bestimmung vermittelt genauer Senkwagen (Spindeln, Aräometer).

Diese Bestimmungsmethode erfordert keine nähere Besprechung; es ist aber zu berücksichtigen, dass alle Senkwagen nur bei einer bestimmten Temperatur, für die sie konstruiert sind, richtige Resultate liefern und es bei ihrer Anwendung nötig ist, den Wein zuvor auf diese Temperatur zu bringen. Zur Reduktion auf 4° müssen die Werte mit der Dichte des Wassers von der Temperatur, bei der das Instrument benutzt wird, multipliziert werden.

Die Anwendung von Spindeln bei der Weinanalyse ist vorgeschrieben bei der zollamtlichen Untersuchung der Verschnittweine¹⁾.

¹⁾ Ztschrift. f. anal. Chem. **33**, A. V. u. E. 15 (1894).

§ 4.

Bestimmung des Alkohols.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes beruht darauf, dass man ermittelt, welches spezifische Gewicht ein dem angewandten Volumen des Weines gleiches Volumen einer Mischung von Wasser und der in dem Wein vorhandenen Alkoholmenge hat und den entsprechenden Alkoholgehalt dann einer Tabelle entnimmt. Dies kann auf direktem Wege geschehen durch Destillation des Weines und Auffüllen des Destillates mit Wasser bis zu den ursprünglichen Volumen, oder indirekt, indem man den Alkohol wegkocht, den Rückstand mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen ergänzt und das spezifische Gewicht dieses entgeisteten Weines bestimmt. Aus der Differenz dieses Wertes und des spezifischen Gewichtes des ursprünglichen Weines kann man das spezifische Gewicht eines den gleichen Raum einnehmenden Gemisches des Weinalkohols mit Wasser berechnen.

a) Direkte Methode.**Bestimmung durch Destillation¹⁾.**

Die amtliche Anweisung schreibt vor:

2. Bestimmung des Alkohols.

Der zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes [II Nr. 1 (s. S. 12)] im Pyknometer enthaltene Wein wird in einen Destillierkolben von etwa 200 *ccm* Inhalt übergeführt und das Pyknometer dreimal mit zusammen 25 *ccm* Wasser nachgespült. Man verbindet den Kolben durch Gummistopfen und Kugelhöhre mit einem Schlangenkühler.

Als Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen (s. S. 12) worden ist.

Nunmehr destilliert man langsam, bis etwa 45 *ccm* Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zur Marke auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichte nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt das Pyknometer $\frac{1}{2}$ Stunde in ein Wasserbad von 15^o²⁾ und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15^o zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche die Marke eben berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, setzt den Stopfen wieder auf, trocknet das Pyknometer äusserlich ab, stellt es $\frac{1}{2}$ Stunde in den Wagekasten und wägt. Das spezifische Gewicht des Destillats, bezogen auf Wasser von 4^o, wird in der unter II Nr. 1 (s. S. 13) angegebenen Weise berechnet.

a) Enthält der Wein in 1 *l* weniger als 1,2 *g* flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure, so werden die dem gefundenen spezifischen Gewicht entsprechenden Gramm Alkohol in 1 *l* Wein aus der als Anlage beigegebenen Tafel I (am Schlusse des Buches) entnommen. Die Umrechnung auf Maßprocente erfolgt nach Tafel II (am Schlusse des Buches). Der Destillationsrückstand dient zur Bestimmung des Extraktgehalts.

b) Enthält der Wein in 1 *l* 1,2 *g* oder mehr flüchtige Säuren, so wird das im Pyknometer enthaltene Destillat nach erfolgter Wägung unter Nachspülen mit Wasser in einen Kolben übergeführt, in diesem bis zum beginnenden Sieden erhitzt und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ normaler Alkalilauge titriert. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lauge multipliziert man mit 0,00018 und zieht den gefundenen Wert von dem spezifischen Gewichte des

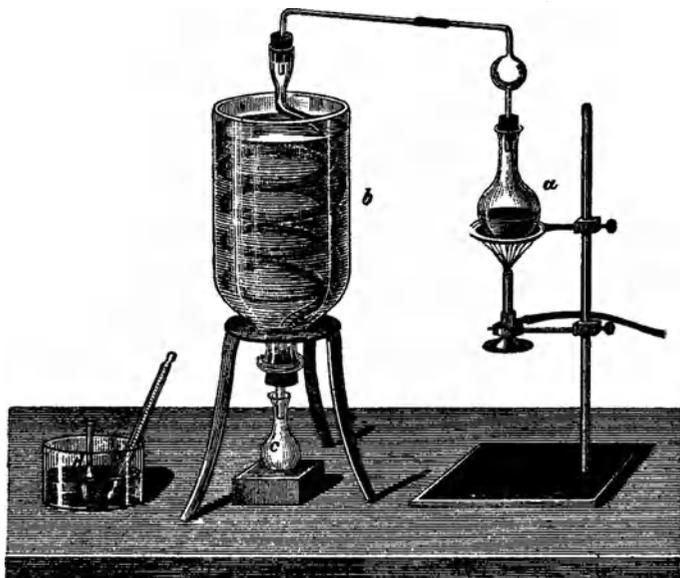
¹⁾ Hinsichtlich anderer direkter Methoden der Alkoholbestimmung durch Ermittlung des Dampfdrucks mit dem Vaporimeter, bezw. des Siedepunktes mit dem Ebulioskop vergl. Ztschrft. f. anal. Chem. **4**, 84 (1865), **24**, 206, 577 (1885), **28**, 698 (1889); sowie **3**, 225 (1864), **18**, 417 (1879), **29**, 704 (1890), **31**, 301 (1892).

²⁾ Hinsichtlich der Ausführung der Alkoholbestimmung bei 17,5^o (wenn sich 15^o nicht einhalten lassen) vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **59**, 64, bezw. **68**, (1920).

Destillats ab. Der diesem korrigierten spezifischen Gewicht entsprechende Alkoholgehalt wird aus Tafel I entnommen. Die Umrechnung auf Maßprocente erfolgt nach Tafel II. (Tafel I und II am Schlusse des Buches.)

Fig. 16 zeigt den in der amtlichen Anweisung angegebenen Alkoholdestillationsapparat, bestehend aus Destillationskölbchen a, Schlangenkühler b und unter demselben stehendem Pyknometer c. Bei d ist dargestellt, wie das Pyknometer mit dem Destillat auf die Temperatur von 15°C abgekühlt wird.

Fig. 16.



In den meisten Fällen ist der Gehalt an flüchtiger Säure so gering, dass man ihren Einfluss vernachlässigen, die Berechnung also nach a ausführen kann.

Bei höherem Gehalt an flüchtiger Säure muss aber, da in das Destillat übergehende flüchtige Säure das spezifische Gewicht erhöht und somit den Alkoholgehalt zu niedrig erscheinen lässt, der in das Destillat übergehende Anteil durch Titration ermittelt und eine ihm entsprechende Korrektur angebracht werden (s. Berechnungsweise b). Statt die flüchtige Säure des Destillates durch Titration zu bestimmen, kann man ihre Menge mit grosser Annäherung gleich der Hälfte der gesamten flüchtigen Säure in Anrechnung setzen [von der Heide, Ztschrft. f. anal. Chem. 55, 158 (1916); vergl. auch ebenda 61, 351 (1922)].

Da der Destillationsrückstand zur Extraktbestimmung verwendet werden soll, ist von einer Zugabe von Alkali vor der Destillation abgesehen. Aus dem gleichen Grunde ist auch die früher vorgeschriebene Zugabe von Tannin vor dem Destillieren weggelassen. Sie hatte den Zweck, das Schäumen junger Weine zu verhindern, was übrigens auch bei vorsichtigem Erhitzen zu Beginn der Destillation vermieden werden kann. Wegen der Begründung der Arbeitsvorschrift im einzelnen siehe W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. 59, 58 (1920).

Das Verfahren zur zollamtlichen Bestimmung des Alkoholgehalts in Verschnittweinen¹⁾ ist ganz analog dem oben beschriebenen, nur wird im Destillat die Menge des Alkohols mit einem Alkoholometer ermittelt. Eine Berücksichtigung der in das Destillat übergehenden flüchtigen Säure findet nicht statt, sondern man benutzt das direkt gefundene spezifische Gewicht des Destillates zur Berechnung.

b) Indirekte Methode.

Nach Tabarié kann man aus dem spezifischen Gewicht des Weines und dem des entgeisteten auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines das spezifische Gewicht des Destillates berechnen und daraus dann nach Tabelle I (am Schlusse des Buches) den Alkoholgehalt ermitteln. Auf diese Art lässt sich einerseits die direkte Alkoholbestimmung kontrollieren (vergl. S. 20), andererseits kann man auch, wie Hager vorgeschlagen hat, ohne Destillationsapparat den Alkoholgehalt des Weines ermitteln.

Hinsichtlich der Grenzen der Anwendbarkeit der Tabariéschen Formel verweise ich auf die Arbeit von L. Grünhut und mir, Ztschrft. f. anal. Chem. 51, 23 u. 104 (1912).

Die Hagersche Methode lässt sich folgendermaßen ausführen:

Man bestimmt das spezifische Gewicht des Weines nach § 3.

Hierauf werden 50 *ccm* Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, der Rückstand, vor dem vollständigen Erkalten, um einer Weinsteinausscheidung vorzubeugen, in ein 50 *ccm* fassendes Pyknometer gebracht und nach dem Erkaltenlassen bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Von der so erhaltenen Lösung bestimmt man wieder das spezifische Gewicht nach § 3.

Berechnung. Die Differenz zwischen den spezifischen Gewichten des Weines und des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines von 0,9991 (dem spezifischen Gewicht des Wassers bei 15°) subtrahiert, ergibt das spezifische Gewicht eines Weingeistes von demselben Alkoholgehalt, wie der des ursprünglichen Weines.

Den dem so gefundenen spezifischen Gewicht entsprechenden Alkoholgehalt entnimmt man aus der Tabelle I (am Schlusse des Buches).

Beispiel:

Spezifisches Gewicht des entgeisteten und auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines	= 1,0065
Spezifisches Gewicht des ursprünglichen Weines	= 0,9930
	0,0135

0,9991—0,0135 = 0,9856, entsprechend 80,5 *g* Alkohol in einem Liter.

Das gefundene spezifische Gewicht des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines kann zur Extraktbestimmung nach § 5 verwandt werden²⁾. Der Einfluss der flüchtigen Säuren ist hierbei ausser Acht gelassen.

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. 33, A. V. u. E. 16 (1894).

²⁾ Vergl. S. 26 Anmerkng I (im Text) denn die drei spezifischen Gewichte, das des ursprünglichen, des entgeisteten Weines und des Destillates stehen in dem dort angegebenen einfachen Zusammenhang.

§ 5.

Bestimmung des Extrakts.

Unter Extrakt versteht man die Gesamtmenge der nichtflüchtigen Bestandteile des Weines.

Die Bestimmung desselben erfolgt grundsätzlich durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes des entgeisteten Weines und Entnahme des entsprechenden Extraktwertes aus der Zuckertabelle Tafel III (am Schlusse des Buches).

Sind Weine nicht völlig vergoren (Jungweine oder Süssweine), so enthält das Extrakt auch noch den vorhandenen Zucker. Will man die Menge der übrigen Extraktstoffe kennen, so muss man von dem Gesamtextrakt den nach § 22 bestimmten Gehalt an Zucker abziehen. Da aber im Wein noch andere Fehlingsche Lösung reduzierende Stoffe, im wesentlichen Arabinose, vorhanden sind, die nach § 22 als Zucker mitbestimmt werden, so darf man nicht den vollen Betrag des gefundenen „Zuckers“ abziehen, sondern vermindert denselben um den Mittelwert der Arabinose: 1 g pro Liter Wein. So erhält man das zuckerfreie Extrakt (die Extraktstoffe).

Bei der gewöhnlichen Weinanalyse vermindert man den gefundenen Zucker um 1 g für 1 l (s. die amtliche Anweisung), bei der zollamtlichen Untersuchung der Verschnittweine um 2,5 g pro Liter¹⁾ und findet durch Abzug der so verbleibenden Zuckermenge vom Gesamtextrakt den Wert für „Extrakt“²⁾.

3. Bestimmung des Extrakts (Gehalts an Extraktstoffen).

Das für die Bestimmung des Extraktgehalts zu wählende Verfahren richtet sich danach, ob der Wein flüchtige Säuren in grösserer Menge als 1,2 g in 1 l, berechnet als Essigsäure, sowie ob er Rohrzucker enthält.

a) Bei rohrzuckerfreien Weinen mit einem geringeren Gehalt an flüchtigen Säuren als 1,2 g in 1 l wird der Destillationsrückstand von der Alkoholbestimmung unter dreimaligem Nachspülen mit Wasser in das gleiche Pyknometer eingefüllt, mit dem die Bestimmung des spezifischen Gewichtes vorgenommen worden ist. Das Pyknometer füllt man mit Wasser bis nahe zur Marke auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichte nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt das Pyknometer $\frac{1}{2}$ Stunde in ein Wasserbad von 15⁰) und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15⁰ zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche die Marke eben berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, setzt den Stopfen auf, trocknet das Pyknometer äusserlich ab, stellt es $\frac{1}{2}$ Stunde in den Wagekasten und wägt. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser von 4⁰, wird in der unter II Nr. 1 (s. S. 13) angegebenen Weise berechnet und der dem gefundenen Werte entsprechende Extraktgehalt aus der Tafel III (am Schlusse des Buches) entnommen.

b) Bei rohrzuckerfreien Weinen, die in 1 l 1,2 g oder mehr flüchtige Säuren enthalten, zieht man den aus der Titration des alkoholischen Destillats gemäß der Vorschrift unter II Nr. 2 b (s. S. 16) sich ergebenden Wert für den Gehalt des Destillats an flüchtigen Säuren, ausgedrückt in Gramm in 1 l, von dem Gesamtgehalte des Weines an flüchtigen Säuren ab, multipliziert die Differenz⁴⁾ mit der Zahl 0,0001⁵⁾ 1),

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **33**, A. V. u. E. 18 (1894).

²⁾ In Bezug auf die mit unreinem oder technisch reinem Stärkezucker, bezw. hergestellten Dextrin enthaltenden Weine s. S. 124, Anmerkung 2.

³⁾ Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmung bei 17,5⁰ (wenn sich 15⁰ nicht einhalten lässt) vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **59**, 71 (1920).

⁴⁾ Diese Differenz ist nahezu gleich der Hälfte der gesamten flüchtigen Säuren, hat man das Destillat, nicht titriert, so kann man auch diesen Wert nehmen (s. oben S. 17).

⁵⁾ Werden die Gehalte an flüchtigen Säuren in mg-Aequivalenten in 1 l ausgedrückt, so ist die Differenz mit 0,000009 zu multiplizieren.

zieht den gefundenen Wert von dem nach der Vorschrift unter a ermittelten spezifischen Gewichte des Destillationsrückstandes ab und entnimmt den dem so berechneten Werte entsprechenden Extraktgehalt aus der Tafel III (am Schlusse des Buches).

c) Bei rohrzuckerhaltigen Weinen verfährt man wie folgt: 50 ccm Wein werden in einem Pyknometer bei 15° abgemessen, unter Nachspülen mit Wasser in einen Destillierkolben von 250 ccm Inhalt übergeführt, mit normaler Natronlauge unter Tüpfeln auf Lackmuspapier austitriert und nach Ergänzung der Flüssigkeit mit Wasser auf 75 ccm auf einem Drahtnetz über freier Flamme auf etwa 30 ccm eingedampft. Der Rückstand wird weiter behandelt, wie vorstehend unter a angegeben. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ist mit demselben Pyknometer vorzunehmen, in dem der Wein abgemessen wurde. Von dem erhaltenen Werte ist abzuziehen:

a) das Produkt aus der Gesamtmenge der im Weine enthaltenen flüchtigen Säuren, ausgedrückt in Gramm in 1 l, mit 0,00015 ¹⁾,

β) das Produkt aus der zur Neutralisation der angewandten 50 ccm Wein erforderlichen Anzahl Kubikzentimeter normaler Natronlauge mit 0,0007.

Der dem so berechneten Werte entsprechende Extraktgehalt ist aus der Tafel III (am Schlusse des Buches) zu entnehmen.

Anmerkung I. Bezeichnet man mit

s das nach II Nr. 1 (s. S. 12) ermittelte spezifische Gewicht des Weines,

s₁ das nach II Nr. 2 (s. S. 16) ermittelte spezifische Gewicht des alkoholischen Destillats, so darf der nach der Formel

$$s_2 = s - s_1 + 0,9991$$

berechnete Wert von dem vorstehend ermittelten spezifischen Gewichte des Destillationsrückstandes — abgesehen von dem durch die flüchtigen Säuren bedingten Fehler — um nicht mehr als 3 bis 4 Einheiten der 4. Dezimalstelle abweichen ¹⁾.

Anmerkung II. In dem Untersuchungsergebnis ist neben dem Extraktgehalt auch der Gehalt an zuckerfreiem Extrakte, d. h. der Gehalt an Extrakt abzüglich der 1 g in 1 l übersteigenden Zuckermenge anzugeben.

Die „flüchtigen Säuren“ gehören nicht zu den Extraktstoffen. Da sie aber bei der Destillation für die Alkoholbestimmung nur etwa zur Hälfte in das Destillat übergehen, so erhöht der Rest das spezifische Gewicht des auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Destillationsrückstandes und lässt so den Extraktgehalt zu hoch finden. Deshalb ist hierfür in der amtlichen Anweisung bei erheblichem Gehalt an flüchtiger Säure eine Korrektur angebracht. Bei Rohrzucker enthaltenden Weinen kann man zur Extraktbestimmung nicht den Destillationsrückstand von der Alkoholbestimmung benutzen, weil beim Erhitzen des sauren Weines der Rohrzucker mehr oder weniger invertiert werden kann, wodurch eine Extrakterhöhung bedingt wird. Man stellt deshalb durch Eindampfen des neutralisierten Weines und Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen einen entgeisteten Wein her, der einerseits alle flüchtigen Säuren und andererseits das zur Neutralisation erforderliche Natrium enthält. Beides erhöht das spezifische Gewicht und erfordert somit eine Korrektur.

Hinsichtlich der Begründung der Extraktbestimmungsvorschrift vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. 59, 71 (1920) bzw. 51, 111 (1912). In Bezug auf den Ersatz der früheren, direkten Wägung des Eindampfrückstandes durch die indirekte Methode auch C. von der Heide und E. Schwenk, Ztschrft. f. anal. Chem. 51, 429 (1912).

Berechnung der ursprünglichen Oechslegrade.

Für die Beurteilung eines Weines ist es nicht selten von Bedeutung, den Extraktgehalt des zu seiner Herstellung benutzten Mostes, bzw. gezuckerten Mostes zu kennen. Wie in § 46 (S. 104) und 48 (S. 112)

¹⁾ Werden die Gehalte an flüchtigen Säuren in mg-Aequivalenten in 1 l ausgedrückt, so ist die Differenz mit 0,000009 zu multiplizieren.

¹⁾ Vergl. die indirekte Bestimmung des Alkohols S. 18.

dargelegt ist, benutzt man bei Most als Maß hierfür die Oechslegrade (= spezifisches Gewicht — 1, das Komma um 3 Stellen nach rechts verschoben).

Zur Zurückberechnung auf den ursprünglichen Extraktgehalt müsste man den noch vorhandenen Extraktstoffen noch die durch die Gärung verschwundene Zuckermenge zuzählen. Bei wenig vergorenen Mosten findet man die ursprünglichen Oechslegrade, wenn man den direkt gefundenen Oechslegraden für je 1 g Alkohol im Liter 1° Oechsle zuzählt¹⁾. Auch bei jungen Weinen erhält man so richtige Werte. In diesem Falle muss man also von der Alkoholzahl die Differenz des spezifischen Gewichtes von 1 (mit um 3 Stellen nach rechts verschobenem Komma) abziehen.

Ein Wein mit 97 g Alkohol in 1 l und 0,9932 spezifisches Gewicht würde also entsprechen:

$$1 - 0,9932 = 0,0068 = - 6,8^{\circ} \text{ Oechsle}$$

$$97 - 6,8 = 90,2^{\circ} \text{ Oechsle.}$$

Mit dem Ausbau des Weines nimmt einerseits der Alkoholgehalt ab und es scheiden sich andererseits auch noch andere im Moste vorhanden gewesene Extraktstoffe aus, so dass man dann einfach die Gramm Alkohol im Liter gleich den ursprünglichen Oechslegraden setzen kann. Eine Berechnung des in der Weinstatistik sich findenden Materials, bei dem das ursprüngliche Mostgewicht und die Zusammensetzung des Weines zu verschiedenen Zeiten angegeben ist, hat ergeben, dass bei Weinen, die 1 Jahr und älter sind, die Gleichsetzung des Alkoholgehaltes im Liter mit dem ursprünglichen Mostgewicht richtigere Werte liefert, bei wesentlich jüngeren Weinen aber der oben angegebene Abzug (1 — spezifisches Gewicht mit nach rechts verschobenem Komma) zutreffendere Werte liefert.

Das Gesamtextrakt besteht aus organischen und anorganischen Stoffen. Man bestimmt die Gesamtmenge der letzteren durch Veraschen des Extraktes (§ 6) und findet die Gesamtmenge der organischen Extraktbestandteile aus der Differenz.

Da sich in dem Veraschrückstand die Mineralstoffe nicht ganz in denselben Verhältnissen finden wie im Weine selbst, so bezeichnet ihn die amtliche Anweisung als „Asche“.

In den folgenden Paragraphen werde ich nach Beschreibung der Bestimmung der Asche, der Aschenalkalität und der damit zusammenhängenden Bestimmung des Phosphatrestes, abweichend von der Reihenfolge der amtlichen Anweisung, zunächst die Bestimmung, bezw. qualitative Ermittlung der einzelnen organischen und dann die der einzelnen anorganischen Extraktbestandteile besprechen. Dabei werde ich auch einzelne flüchtige oder teilweise flüchtige Körper zu behandeln haben, die sich zum Teil nicht oder nicht vollständig im Extrakt finden.

§ 6.

Bestimmung der Asche.

Die amtliche Anweisung lautet:

4. Bestimmung der Asche.

50 ccm Wein werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und erforderlichenfalls 1 Stunde im Luftbad bei etwa 120° getrocknet. Die Schale wird in

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **32**, 648 (1893).

einen Asbesteller mit kreisförmigem Ausschnitt eingesetzt, der Rückstand vorsichtig verkohlt, die Kohle (mit einem dicken Platindraht oder einem Glasstab) zerdrückt, mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen und der wässrige Auszug durch ein kleines aschenarmes Filter filtriert. Der Auszug muss farblos sein; im anderen Falle dampft man ihn über der Kohle zur Trockne ein, erhitzt gelinde, bis die Verkohlung vollständig ist, und nimmt von neuem mit heissem Wasser auf. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet den Schaleninhalt auf dem Wasserbade und verascht vollständig. Wenn die Asche weiss geworden ist, giesst man die filtrirte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft zur Trockne, glüht schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt. Nach nochmaligem schwachen Glühen und Erkalten im Exsikkator prüft man durch wiederholtes rasches Wägen das Ergebnis der Wägung nach.

Bei zuckerreichen Weinen empfiehlt es sich, vor der Veraschung die Hauptmenge des Zuckers in dem entgeisteten und auf einen Zuckergehalt von etwa 15% verdünnten Weine mit Spuren von Hefe bei etwa 30° zu vergären. Die vergorene Flüssigkeit wird mit dem Hefebodensatz in der vorstehend beschriebenen Weise verascht.

Berechnung: Wurden aus 50 ccm Wein b g Asche erhalten, so beträgt der Gehalt an Asche aus 1 l Wein:

$$x = 20 \cdot b \text{ g.}$$

Ein Exsikkator von geeigneter Form ist in Fig. 17 abgebildet.

Der untere Teil wird mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt. In dem weiteren oberen Teil befindet sich ein Porzellandreifuss mit Löchern zur Aufnahme der Schalen, respektive Tiegel. Der Deckel wird mit seinem abgeschliffenen, mit Talg gefetteten Rand auf den Rand des Exsikkators luftdicht aufgesetzt.

Fig. 17.



Die genaue Einhaltung des amtlichen Verfahrens ist deshalb notwendig, weil man bei direkter Veraschung ohne Ausziehen der Kohle mit Wasser leicht erhebliche Verluste, namentlich an Alkalien, erleidet. Dies rührt vor allem davon her, dass die Alkalisalze schmelzen und die noch nicht verbrannten Kohleteilchen dadurch mit einem die Luft abschliessenden und das völlige Verbrennen hindernden Ueberzug versehen; will man dann durch Steigerung der Temperatur ohne Ausziehen eine weisse Asche erzielen, so verflüchtigen sich die Alkalisalze zum Teil.

Um dies sicher zu vermeiden, muss man darauf achten, dass die Verkohlung des Extraktes ganz ohne wirkliches Verbrennen mit Flamme und ohne Verglimmen der Kohle vor sich geht.

Bei sehr zuckerreichen Weinen ist es manchmal nicht möglich, dieser letzteren Forderung nachzukommen, da man dort einem Ueberschäumen der sich stark aufblähenden Masse zuweilen nur durch direktes Erhitzen derselben mit einer Gasflamme von oben entgegenzuwirken vermag. Aus diesem Grunde ist in der amtlichen Anweisung die Vergärung empfohlen¹⁾. Hinsichtlich der Begründung der amtlichen Vorschrift vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. 59, 209 (1920).

Die Benutzung einer gelochten Asbestplatte als Unterlage der Schale beim Veraschen hat den Zweck, die Aufnahme von Schwefelsäure aus den Flammgasen zu verhindern, die das Gewicht und die Alkalität der Asche beeinflussen könnte.

¹⁾ Vergl. W. Fresenius, Ztschrft. f. anal. Chem. 28, 67 (1889).

§ 7.

Bestimmung der Alkalität der Asche, sowie der Phosphorsäure (des Phosphatrestes).

Die amtliche Anweisung lautet unter 5.

a) Bestimmung der Gesamtalkalität.¹⁾

Die Asche von 50 *ccm* Wein wird mit wenig Wasser angefeuchtet, mit einer gemessenen überschüssigen Menge — je nach der Menge der Asche mit 20 bis 30 *ccm* — $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure und einem Tropfen etwa 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und die Mischung $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Man bringt den Schaleninhalt alsdann unter mehrmaligem Nachspülen mit wenig kochendem Wasser in ein etwa 150 *ccm* fassendes Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas, lässt erkalten, fügt einen Tropfen Methylorangelösung hinzu, übersättigt mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ normaler, gegen Methylorange eingestellter Natronlauge und titriert mit $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure bis zum Umschlag des Methylorange.

Berechnung: Wurden zusammen *a ccm* $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure und *b ccm* $\frac{1}{10}$ normale Natronlauge verwendet, so beträgt die Gesamtalkalität der Asche aus 1 *l* Wein:
 $x = 2 \cdot (a - b)$ *mg*-Äquivalente Alkali (= *ccm* Normallauge).

Der Zusatz von Wasserstoffsuperoxydlösung soll zur Oxydation etwa durch Einwirkung der Kohle auf Sulfate entstandener Sulfide dienen. Er kann wohl ohne Fehler unterlassen werden. Jedenfalls braucht man keine 30%ige Lösung anzuwenden, was, weil Perhydrol in angebrochenen Fläschchen nicht haltbar ist, unzweckmäßig erscheint, sondern man kann entsprechend mehr 3%iges Wasserstoffsuperoxyd verwenden.

Für manche Vergleichszwecke ist es besser, statt die absoluten Werte der Alkalität die relative Alkalität der Asche anzugeben. In diesem Sinne haben W. Fresenius und L. Grünhut [Ztschrft. f. anal. Chem. 59, 217 (1920)] die sogenannte „Alkalitätszahl“ den Alkalitätswert von 0,1 *g* Asche vorgeschlagen.

$$\text{Alkalitätszahl} = \frac{\text{Alkalität} \times 0,1}{\text{Asche}}$$

b) Bestimmung der Phosphorsäure (des Phosphatrestes PO_4).

Die folgende maßanalytische Bestimmung des Phosphatrestes beruht darauf, dass aus einer gegen Methylorange neutralen Dihydrophosphation enthaltenden Lösung bei Gegenwart von Calciumchlorid beim Weitertitrieren bis zum Phenolphthaleinumschlag Ca HPO_4 ausgefällt wird und der Umschlag also eintritt, wenn eben das Monohydrophosphat gebildet ist. Die amtliche Anleitung beschreibt das Verfahren folgendermaßen:

a. Maßanalytisch.

Die nach vorstehender Vorschrift erhaltene, gegen Methylorange neutrale und auf 20 bis 30 *ccm* eingedampfte Lösung neutralisiert man erforderlichenfalls nochmals in der Kälte gegen Methylorange, versetzt mit 30 *ccm* einer etwa 40%igen neutralen Calciumchloridlösung, erhitzt über freier Flamme bis zum beginnenden Sieden, kühlt sodann auf 14 bis 15° ab, fügt 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ normaler, möglichst carbonatfreier Natronlauge²⁾ bis zur deutlichen Rotfärbung.

Nunmehr lässt man 2 Stunden im verschlossenen Kölbchen bei 14 bis 15° stehen und titriert die inzwischen wieder entfärbte Lösung nach.

Berechnung: Wurden *c ccm* $\frac{1}{10}$ normale Natronlauge verbraucht, so sind in der Asche aus 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,0941 \cdot c \text{ g Phosphatrest } (\text{PO}_4)^3.$$

¹⁾ Hinsichtlich der Begriffe „Titrieren“ und „Normallösung“ s. S. 27 und 28.

²⁾ Zur Kontrolle der Carbonatfreiheit der Lauge dient folgende Prüfung: Auf 20 *ccm* $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure sollen vom Farbumschlage des Methylorange in gelb bis zur Rötung des Phenolphthaleins höchstens 0,15 *ccm* $\frac{1}{10}$ normale Natronlauge verbraucht werden.

³⁾ Die Alkalität des Phosphatrestes ist = $2c$ *mg*-Äquivalenten, 1 *mg* Äquivalent entspricht 0,4752. Wegen des unvermeidlichen Carbonatgehaltes der Natronlauge ist eine Korrektur anzubringen, deshalb wird mit 0,99 multipliziert, so kommt obiger Faktor zu Stande.

Anmerkung I.

- a) Bleibt bei dem Behandeln der Asche mit $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure ein erheblicher unlöslicher Rückstand, so filtriert man durch ein kleines Filter, wäscht mit wenig Wasser nach und titriert das Filtrat nach dem Uebersättigen mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge gemäß II Nr. 5 a (S. 23). Der Rückstand wird nach dem Veraschen des Filters in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst und die Lösung mit dem gemäß II Nr. 5 a gegen Methylorange eingestellten Filtrate vereinigt; hierauf wird von neuem wie bei Bestimmung der Gesamtalkalität gegen Methylorange neutralisiert. Die hierbei auftretende Abscheidung wird auf einem kleinen Filter abfiltriert, dreimal mit wenig Wasser nachgewaschen und die im Rückstand enthaltene Phosphorsäure nach Auflösung in Trinatriumcitratlösung gemäß der Vorschrift unter II Nr. 37 b (s. S. 95) titriert. Im Filtrat ist der Rest der Phosphorsäure nach II Nr. 5 b zu ermitteln.
- β) Bleibt bei dem Behandeln der Asche mit $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure kein erheblicher unlöslicher Rückstand, tritt jedoch bei der Neutralisation gegen Methylorange eine Abscheidung ein, so filtriert man den Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn dreimal mit wenig Wasser nach und titriert die in dem Rückstand enthaltene Phosphorsäure nach Auflösung in Trinatriumcitratlösung gemäß der Vorschrift unter II Nr. 37 b (s. S. 95). Im Filtrat ist der Rest der Phosphorsäure nach II Nr. 5 b zu ermitteln.

Bei den in Anmerkung 1 erwähnten unlöslichen Rückständen, bzw. den beim Neutralisieren auftretenden Niederschlägen handelt es sich um Aluminium- und Ferriphosphat, deren Phosphatrestgehalt nach II Nr. 37 b (s. S. 95) zu ermitteln ist.

Eigentliche Alkalität.

Die Gesamtalkalität setzt sich zusammen aus dem durch Carbonate, Silicate und Oxyde bedingten und dem durch Ortho- und Pyrophosphat bedingten Anteil. Ein Maß für letzteren bietet die Menge des Phosphatrestes, dem die bei der maßanalytischen Ermittlung desselben zur Titrierung des Hydrophosphations verbrauchte Laugenmenge entspricht. Zieht man diese von der Gesamtalkalität ab, so erhält man die eigentliche Alkalität.

Anmerkung II (zu Nr. 5 a und b a). Aus den gemäß der vorstehenden Vorschrift unter a und b ermittelten Werten a , b und c lässt sich die „eigentliche“ Alkalität berechnen. Hierunter wird verstanden die Alkalität gegen Methylorange, vermindert um den von den Phosphaten herrührenden Anteil. Sie beträgt für die Asche aus 1 l Wein

$$x = 2 \cdot (a - b - 0,99 \cdot c) \text{ mg-Aequivalente Alkali (= ccm Normallauge).}$$

Auch hier kann man, wie bei der Gesamtalkalität, eine eigentliche Alkalitätszahl = $\frac{\text{eigentliche Alkalität} \times 0,1}{\text{Asche}}$ berechnen.

b) Bestimmung der Phosphorsäure (des Phosphatrestes).

β. Gewichtsanalytisch.

Zur Ausführung der Bestimmung werden die folgenden Reagentien verwandt.

Molybdänlösung. 195 g Ammoniummolybdat werden in einer Mischung von 400 ccm 10%iger Ammoniaklösung (spezifisches Gewicht 0,96) und 145 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Umrühren in 1400 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,21 eingegossen.

Waschflüssigkeit. 100 g Ammoniumnitrat werden in kaltem Wasser gelöst. Man setzt 50 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,21 hinzu und ergänzt mit Wasser auf 2 l.

Die Bestimmung wird wie folgt vorgenommen.

Von trocknen Weinen und von mäßig zuckerreichen Süßweinen verwendet man 50 ccm, von sehr zuckerreichen Süßweinen 25 ccm und verascht diese Menge, bei Süßwein zweckmäßig nach vorausgegangener Vergärung mit Spuren von Hefe (vgl. II Nr. 4, S. 22).

Die Asche in der Platinschale versetzt man mit 10 *ccm* Wasser und 2,5 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,40 und führt den Inhalt der Schale unter Nachspülen mit Wasser, erforderlichenfalls mit Hilfe einer Gummifahne, in ein Becherglas über. In diesem ergänzt man die Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 50 *ccm*, bedeckt das Becherglas und erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde zum beginnenden Sieden. Alsdann lässt man erkalten, fügt 75 *ccm* Molybdänlösung hinzu, mischt gut durch und lässt unter wiederholtem Umschwenken 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen.

Nach dieser Zeit giesst man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein Filter von 40 *mm* Halbmesser klar ab und bringt den Niederschlag, anfangs dekantierend, unter Nachwaschen mit der angegebenen Waschlösung vollständig auf das Filter. Das Auswaschen ist beendet, wenn die vom Filter laufende Flüssigkeit auf Zusatz von Kaliumferrocyanidlösung keine Braunfärbung mehr zeigt.

Das Filter wird mit dem Niederschlage nass in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und darin über einem sehr klein brennenden Argandbrenner ¹⁾ getrocknet. Dann verkohlt man bei etwas gesteigerter Temperatur und erhitzt bei noch etwas vergrößerter Flamme unter wiederholtem Umrühren mit einem dicken Platindraht, bis sich keine zusammengebackenen Teilchen mehr im Innern des Kuchens finden und die Filterkohle völlig verbrannt ist. Das Erhitzen setzt man einige Zeit fort, bis die anfangs schwarzen Glührückstände mehr oder weniger gelblich-weiss geworden sind. Ein zu starkes Erhitzen, bei dem eine Sublimation der Phosphormolybdänsäure eintritt, ist zu vermeiden. Der Tiegel mit dem so behandelten Niederschlage wird nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Berechnung: Bedeutet

a die angewandte Menge Wein in Kubikzentimetern,

b das Gewicht des Niederschlags ($P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$) in Gramm,

so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 52,83 \cdot \frac{b}{a} \text{ g Phosphatrest (P O}_4\text{)}.$$

Von den beiden vorstehenden Methoden wird man bei nicht süßen Weinen, falls man überhaupt den Phosphatrest bestimmt, wohl immer die unter α angegebene maßanalytische benutzen. Die unter β aufgeführte gewichtsanalytische Methode dürfte in erster Linie bei Süßweinen, bei deren Beurteilung der Phosphatrestgehalt eine wesentlich grössere Rolle spielt, in Frage kommen. Das bei diesem Verfahren vorgeschriebene Erhitzen mit Salpetersäure vor dem Zusatz der Molybdänlösung bewirkt die Ueberführung von beim Veraschen gebildeten Pyrophosphat in Orthophosphat.

c) Bestimmung der Alkalität des in Wasser löslichen Anteils der Asche.

Die Asche von 50 *ccm* Wein wird mit wenig Wasser angefeuchtet, mit 20 *ccm* heissem Wasser übergossen und mit einer Gummifahne sorgfältig von den Schalenwandungen losgelöst. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit den ungelösten Aschenteilen unter wiederholtem Nachspülen mit kleinen Mengen heissem Wasser in ein 50 *ccm* fassendes Messkölbchen übergeführt und in diesem nach Abkühlung auf 15° mit Wasser zu 50 *ccm* aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wird durch ein kleines trockenes Filter in einen trocknen Kolben filtriert. Man versetzt 40 *ccm* dieses wässrigen Aschenauszugs in einem etwa 150 *ccm* fassenden Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas vorsichtig mit 15 bis 25 *ccm* $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure und verfährt weiter wie vorstehend unter a.

Berechnung: Wurden zusammen *d* *ccm* $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure und *e* *ccm* $\frac{1}{10}$ normale Natronlauge verwendet, so beträgt die Alkalität des in Wasser löslichen Anteils der Asche aus 1 *l* Wein:

$$x = 2,5 \cdot (d - e) \text{ mg-Aequivalente Alkali (= ccm Normallauge).}$$

¹⁾ Die erforderlichen Argandbrenner sind Specksteinrundbrenner von 22 *mm* Durchmesser, die mit leuchtender Flamme brennen. Sie sind mit einem 19 *cm* hohen Zylinder von gebranntem Tone versehen. Der Tiegel wird in ein passendes Drahtdreieck eingesetzt und auf einem Stativring unmittelbar über das obere Ende dieses Zylinders gestellt.

¹⁾ Statt eines solchen Argandbrenners kann man nach den Erfahrungen unseres Laboratoriums auch einen anderen Rundbrenner z. B. den Mastebrenner, vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Auflage, Bd. I, S. 77, benutzen.

Hinsichtlich der Begründung der Vorschriften in 5 vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. 59, 213—232 (1920).

Die Benutzung von H_2SO_4 -Schwefelsäure statt Salzsäure, wie dort vorgeschlagen, ist offenbar vorgeschrieben, um das zur Ueberführung etwaiger Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure erforderliche Erhitzen mit Säure direkt in der Schale ohne Ueberspülen in ein mit Trichter zu bedeckendes Kölbchen vornehmen zu können, ohne Verflüchtigung von Säure befürchten zu müssen

§ 8.

Bestimmung der Gesamtsäure.

Der Wein enthält eine Anzahl von Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure usw.) und sauren Salzen (wie Weinstein usw.). Soweit dieselben unter Bildung von Wasserstoffionen dissoziiert sind, bewirken sie den sauren Geschmack des Weines.

Ein Wein schmeckt deshalb um so saurer je höher die Konzentration der Wasserstoffionen, der Säuregrad ist. Fügt man zu einem Weine eine Base, so vereinigen sich die Wasserstoffionen des Weines mit den zugefügten Hydroxylionen. Infolge davon zerfallen bisher ungespaltene Moleküle freier Säuren und saurer Salze unter erneuter Bildung von Wasserstoffionen und können deshalb von neuem Hydroxylionen binden. Da die Wasserstoffionen die saure Reaktion des Weines bedingen, so kann beim Zusatz von Base erst dann alkalische Reaktion eintreten, wenn alle Moleküle der Säuren und sauren Salze dissoziiert und ihre Wasserstoffionen mit Hydroxylionen verbunden sind. Durch Titration¹⁾, Zufügen von Lauge von bekannten Gehalt bis die saure Reaktion verschwindet und Ablesen der verbrauchten Menge findet man somit die Gesamtmenge sauer reagierender Stoffe (titrierbare Säure, Gesamtsäure). Man drückt sie aus als Weinsäure. Ein Teil der Säure entweicht beim Erhitzen und Einleiten von Wasserdämpfen: flüchtige Säuren; man drückt ihre Menge aus als Essigsäure. Diesen Verhältnissen entsprechend enthält die amtliche Anweisung Angaben über die Bestimmung der einzelnen oben genannten Arten saurer Stoffe.

6. Bestimmung der titrierbaren Säuren (Gesamtsäure).

Bei der Bestimmung der titrierbaren Säuren wird Lackmuspapier verwendet, das wie folgt hergestellt wird.

100 g gepulverter Lackmus werden am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde mit 500 *ccm* Alkohol von 90 Maßprozent ausgekocht. Man filtriert alsdann ab und trocknet den Rückstand bei mäßiger, 100° keinesfalls übersteigender Wärme. Den getrockneten Rückstand verreibt man in einer Reibschale innig mit 500 *ccm* kaltem Wasser, lässt — unter wiederholtem Umrühren — 24 Stunden in der Kälte stehen und filtriert. Von dem Filtrate sondert man einen kleinen Anteil ab und sättigt darauf in der Hauptmenge das freie Alkali ab, indem man wiederholt mit einem in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 eingetauchten Glasstab umrührt, bis die Farbe ausgesprochen rot erscheint. Dann kocht man die Mischung auf und erhält, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, $\frac{1}{4}$ Stunde im Sieden. Schlägt hierbei der rote Farbenton wieder in violett oder blau um, so stellt man ihn in der angegebenen Weise mittels des mit Schwefelsäure benetzten Glasstabs wieder her und wiederholt dies solange, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist. Man prüft auf denselben durch Tüpfeln auf ein Streifen des Papiers, das mit der Lackmuslösung getränkt werden soll. Hierbei ist zu beachten, dass der Ton des Papiers beim Trocknen in der Regel blauer ist als unmittelbar nach dem Tränken. Sollte bei dieser Behandlung die Flüssigkeit versehentlich

¹⁾ Aus den im Vorwort angegebenen Gründen beschreibe ich unten, S. 27 und 28, die Herstellung der Maßflüssigkeiten und die Titration etwas genauer.

zu stark angesäuert werden, also zu lebhaft rot geworden sein, so kann man den Fehler durch Zusatz einer entsprechenden Menge des anfangs zurückbehaltenen blauen Anteils wieder verbessern. Ist der gewünschte Farbenton erreicht, so zieht man durch die erkaltete und erforderlichenfalls filtrierte Flüssigkeit Streifen feinen ungeleimten Papiers — besonders geeignet ist das Filtrierpapier Nr. 1403 der Firma Schleicher & Schüll in Düren — hindurch und hängt sie in einem von Säure- und Ammoniakdämpfen freien Raume über Fäden zum Trocknen auf. Auch das fertige Papier ist beim Aufbewahren vor Laboratoriumsdämpfen und Licht zu schützen. Von den getrockneten Streifen schliesst man den obersten Teil, in dem Verunreinigungen von bläulichem Farbenton angereichert sind, von dem Gebrauch aus. Da sich der Farbenton beim Trocknen des Papiers häufig ganz unerwartet ändert, empfiehlt es sich, zunächst nur einen Probestreifen zu färben und zu trocknen und, je nach dem Ausfall der Färbung, die Lösung nach Bedarf solange mit etwas mehr Schwefelsäure oder etwas zurückbehaltener blauer Lackmuslösung zu versetzen, bis die Farbe eines erneut gefärbten Papierstreifens nach dem Trocknen befriedigend ausgefallen ist. Das fertige Papier muss eine ausgesprochen rötliche Färbung mit einem geringen Stiche ins Violette aufweisen. Ein Tropfen einer Mischung von 50 *ccm* kochendem Wasser und einem Tropfen $\frac{1}{4}$ normaler Lauge muss beim Aufbringen auf das Papier einen deutlichen blauen Ring hervorbringen.

Natürlich kann man auch in anderer Weise hergestelltes Lackmuspapier benutzen, wenn es nur den eben angegebenen Bedingungen an Farbe und Empfindlichkeit entspricht.

Die Bestimmung wird wie folgt vorgenommen:

25 *ccm* Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt; die heisse Flüssigkeit wird sodann mit einer Alkalilauge, die nicht schwächer als $\frac{1}{4}$ normal ist, titriert. Der Sättigungspunkt ist erreicht, wenn ein auf das nach vorstehender Vorschrift bereitete Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen einen blauen Ring hervorbringt.

Berechnung: Wurden zur Sättigung von 25 *ccm* Wein *a ccm* $\frac{1}{4}$ normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$x = 0,75 \cdot a$ *g* titrierbare Säuren (Gesamtsäure), als Weinsäure berechnet.

Bei Verwendung von $\frac{1}{3}$ normaler Alkalilauge lautet die Formel:

$x = a$ *g* titrierbare Säuren (Gesamtsäure), als Weinsäure berechnet.

Der Gehalt an titrierbaren Säuren (Gesamtsäure) in 1 *l* Wein entspricht:

$y = 10 \cdot a$ *mg*-Äquivalenten Säure (= *ccm* Normalsäure).

Bei Verwendung von $\frac{1}{3}$ normaler Alkalilauge lautet die Formel:

$y = \frac{40}{3} \cdot a$ *mg*-Äquivalente Säure (= *ccm* Normalsäure).

Um annähernd zu erkennen, ob man sich dem Neutralitätspunkt nähert, um also nicht ganz von vornherein mit dem Tüpfeln beginnen zu müssen, empfiehlt es sich, bei Weissweinen einige Tropfen Lackmustinktur¹⁾ zuzusetzen und den Wein mit Wasser soweit zu verdünnen, dass die gelbe Farbe des Weines nicht mehr die Lackmusfärbung verdeckt. Man titriert heiss und beginnt, sobald sich der Anfang eines Farbenschlags zeigt, mit dem Tüpfeln.

Bei Rotweinen ergibt sich der betreffende Anhaltspunkt durch den beginnenden Umschlag des natürlichen Weinfarbstoffs.

Die zur Ausführung der Säuretitration erforderliche Normal- bzw. $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Normallauge²⁾ soll möglichst carbonatfrei sein, man stellt

1) Man verwendet die auf S. 26 zum Tränken des Lackmuspapiers angegebene Tinktur, die man in einem nicht luftdicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

2) Unter Normallösungen versteht man solche Lösungen, welche im Liter ein Äquivalent der betreffenden Substanz gelöst enthalten. Ein Äquivalent ist diejenige Menge, welche eine wirksame Wertigkeit in Grammen ausgedrückt enthält.

Bei den Hydroxyden einwertiger Metalle (also bei den Alkalien) und ebenso bei einbasischen Säuren (z. B. Essigsäure) ist das Äquivalent gleich dem Molekül, bei den Hydroxyden zweiwertiger Metalle, bei den meisten Carbonaten und bei zweibasischen Säuren (z. B. der Weinsäure) ist das Äquivalent gleich $\frac{1}{2}$ Molekül. Bei den sauren Salzen zweibasischer Säuren (z. B. Weinstein) ist ein Äquivalent gleich einem Molekül.

$\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{10}$ Normallösungen sind demnach solche, welche das Äquivalent in 2—4—10 Litern enthalten.

sie deshalb am besten aus einer in der nach unten beschriebener Weise bereiteten etwas zu konzentrierten Natronlauge her.

Um bei der Titerstellung und der Bestimmung möglichst den gleichen Umschlagspunkt des Indikators einzuhalten, empfiehlt es sich, den Wirkungswert der Lauge, die für die Titration durch Tüpfeln mit Lackmustinktur dienen soll, gegen Weinsäure festzustellen. Das kann entweder durch Titration einzelner, abgewogener Weinsäuremengen oder unter Benutzung einer Normalweinsäurelösung in folgender Weise geschehen.

Bereitung der Normalweinsäurelösung.

Man wägt genau $18,75\text{ g} = \frac{1}{4}$ Äquivalent chemisch reine kristallisierte, bei 100°C getrocknete Weinsäure ab, bringt die abgewogene Menge ohne Verlust in einen $\frac{1}{4}$ Literkolben füllt den Kolben zur Hälfte mit destilliertem Wasser, schwenkt solange um, bis die Säure vollständig gelöst ist, füllt dann bis zur Marke auf und mischt durch Umschütteln des verstopften Kolbens. Da die Messgefäße alle bei 15°C geeicht sind, so muss man diese Temperatur beim Einstellen berücksichtigen.

Die Weinsäurelösung hat Neigung zu schimmeln; sie ist daher nur ziemlich kurz haltbar.

Bereitung der Normalnatronlauge (beziehungsweise $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge).

Man löst käufliche reine Soda in dem doppelten ihres Gewichtes Wasser, bringt die Lösung in einem eisernen Topf zum Kochen und setzt solange Kalkmilch, gewonnen durch Löschen von gebranntem Kalk, zu, bis eine filtrierte Probe, in verdünnte Salzsäure gegossen, keine Kohlensäureentwicklung mehr zeigt.

Die Flüssigkeit lässt man nun sich klären und zieht die klare Lösung vermittelt eines Glashebers, den man mit Wasser gefüllt hat, in eine Glasflasche ab. Durch nochmalige Zugabe von Wasser und Absetzenlassen erhält man eine zweite Lösung, die man mit der ersten unter Umschütteln vereinigt.

Hierauf verdünnt man die Gesamtlösung durch Zugabe von Wasser, bis dieselbe ein spezifisches Gewicht von $1,046$ — $1,048$ besitzt. Die Prüfung des spezifischen Gewichtes geschieht vermittelt des Aräometers.

Diese Art der Herstellung der Natronlauge ist dem Auflösen käuflichen Aetznatrons und Verdünnen bis zu $1,046$ — $1,048$ vorzuziehen, da man in letzterer Weise sehr leicht eine erhebliche Mengen von Kohlensäure enthaltende Lösung erhält.

Titerstellung.

Man füllt eine Bürette mit der Normalweinsäurelösung bis zum Nullpunkt, indem man die Bürette bis zum oberen Rande vollgiesst, den Quetschhahn mehrere Male hintereinander rasch öffnet, um Luftblasen, die sich im Innern des Gummischlauches etwa festgesetzt haben, zu entfernen, und füllt dann genau bis zur Marke auf. In gleicher Weise füllt man eine andere Bürette, die zweckmäßig mit der ersteren auf einem Stativ befestigt ist, mit obiger Natronlauge.

Von der Weinsäurelösung lässt man nun genau 20 ccm durch Oeffnen des Quetschhahns in ein Becherglas laufen, erhitzt bis zum

beginnenden Sieden und fügt solange Natronlauge unter Umrühren mit einem Glasstabe zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf empfindlichem neutralem Lackmuspapier eben einen blanen Fleck hervorbringt, wartet bis die Lösung in der Bürette zusammengelaufen ist, 2 Minuten, und liest dann die verbrauchten Kubikzentimeter ab.

Angenommen, man habe jetzt eine Natronlauge, die etwas zu stark ist und man habe zu 20 *ccm* der Weinsäurelösung 18 *ccm* Natronlauge verbraucht, so muss nun die Lauge im Verhältnis 18 : 20 verdünnt werden. Durch abermalige Prüfung mit 20 *ccm* Weinsäurelösung überzeugt man sich, ob jetzt genau 20 *ccm* der Natronlauge notwendig sind, um 20 *ccm* Normalweinsäurelösung zu neutralisieren. Ergibt sich hierbei, dass die Natronlauge noch zu stark ist, so macht man noch kleine Zusätze von Wasser zu derselben und prüft, wie angegeben, bis der richtige Endpunkt erreicht ist. Die so erhaltene Natronlösung ist Normalnatronlauge.

Um $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Normallauge zu erhalten, verdünnt man aufs doppelte, dreifache bzw. vierfache und überzeugt sich zweckmäßig durch nochmalige Prüfung mit Normalweinsäure, dass die gewünschte Konzentration erreicht ist.

Selbstverständlich kann man auch von vornherein $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Normalweinsäure durch Auflösen entsprechender Weinsäuremengen herstellen und die Natronlauge direkt darauf einstellen.

Die an verschiedenen anderen Stellen dieses Buches erwähnten Normal-säuren stellt man in analoger Weise durch Verdünnen etwas zu starker Säuren her, deren Wirkungswert mit dem jeweils benutzten Indikator gegen ganz schwach geglühtes reines Natriumcarbonat man festgestellt hat.

Statt genauer Normallösungen kann man auch solche benutzen, deren Konzentration annähernd normal (oder $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$ normal) ist. Man ermittelt dann gegen eine Ursubstanz, z. B. Weinsäure oder Natriumcarbonat ihre genaue Stärke und berechnet den Faktor mit dem man die verbrauchten *ccm* multiplizieren muss um den Verbrauch an Normal- ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$ normal)-Lösung zu finden.

§ 9.

Bestimmung der flüchtigen Säuren und Berechnung der nichtflüchtigen Säuren.

Von den sauer reagierenden Bestandteilen des Weines ist ein Teil beim Erhitzen flüchtig. Da die Hauptmenge derselben jedenfalls Essigsäure ist, so berechnet man die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren auf Essigsäure.

Die Bestimmung wird ausgeführt, indem man durch eine abgemessene Menge Wein, den man zum Sieden erhitzt, Wasserdampf leitet, die entweichenden Dämpfe in einem Kühler verdichtet, bis eine bestimmte Menge Destillat erhalten wird. In diesem bestimmt man die Säure durch Titrieren. Nach der amtlichen Anweisung ist folgendermaßen zu verfahren:

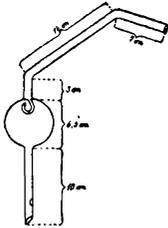
7. Bestimmung der flüchtigen Säuren und Berechnung der titrierbaren nichtflüchtigen Säuren.

A. Bestimmung der flüchtigen Säuren.

Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren verwendet man einen Rundkolben von 200 *ccm* Inhalt, der durch einen Gummistopfen mit 2 Durchbohrungen verschlossen ist. Durch die erste Bohrung führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, oben

stumpfwinklig umgebogenes Glasrohr von 4 mm lichter Weite, das unten etwas stumpfwinklig gebogen ist und eine kurze, 1 mm weite Ausströmungsspitze besitzt. Durch die zweite Bohrung führt ein Hakenaufsatz, dessen Form und Abmessungen nebenstehend (Fig. 18) angegeben sind und der mit einem gut wirkenden Kühler verbunden ist. Als Destillationsvorlage dient ein 300 ccm fassender, hoher Erlenmeyerkolben, welcher an der einem Rauminhalte von 200 ccm entsprechenden Stelle eine Marke trägt.

Fig. 18.



Man lässt zunächst durch das auf den Boden des Kolbens führende Glasrohr einen lebhaften Wasserdampfstrom eintreten und etwa 10 Minuten durch den gesamten Apparat bei nicht gefülltem Kühler strömen. Sodann unterbricht man das Einleiten des Wasserdampfes, setzt den Kühler in Tätigkeit, bringt 50 ccm Wein in den Destillierkolben und leitet in diesen einen lebhaften Strom von Wasserdampf. Durch gleichzeitiges Erhitzen des Destillierkolbens mit einer Flamme engt man unter stetem Durchleiten von Wasserdampf den Wein auf etwa 25 ccm ein und trägt dann durch zweckmäßiges Erwärmen des Kolbens dafür Sorge, dass die Flüssigkeitsmenge sich nicht mehr ändert. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 ccm Flüssigkeit übergegangen sind. Die Destillation ist so

zu leiten, dass dies 50 Minuten nach Beginn des Einleitens der Fall ist ¹⁾. Alsdann erhitzt man das Destillat bis zum beginnenden Sieden, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ normaler Alkalilauge.

Berechnung: Sind zur Sättigung der flüchtigen Säuren aus 50 ccm Wein a ccm $\frac{1}{10}$ normale Alkalilauge verbraucht worden, so sind in 1 l Wein enthalten:

$x = 0,12 \cdot a$ g flüchtige Säuren, als Essigsäure (CH_3COOH) berechnet, oder es entspricht der Gehalt an flüchtigen Säuren in 1 l Wein:

$y = 2 \cdot a$ mg-Aequivalenten Säure (= ccm Normalsäure).

Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren müssen sowohl die Abmessungen des Destillationsapparates, als auch die Art des Erhitzens und Dampfleinleitens, sowie die Menge des aufzufangenden Destillates genau eingehalten werden, da die Menge der übergelassenen Säure je nach den Destillationsbedingungen etwas verschieden ist.

Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren.

Eine Ermittlung der nichtflüchtigen Säuren durch Titrieren des nach der Verjagung der flüchtigen Säuren hinterbleibenden Rückstandes hat sich als nicht genau erwiesen. Deshalb werden sie aus der Differenz der Gesamtsäure und der flüchtigen Säure berechnet. Man verfährt zur Feststellung der Menge dieses Anteils der sauer reagierenden Bestandteile nach der amtlichen Anweisung so:

B. Berechnung der titrierbaren nichtflüchtigen Säuren.

Bedeutet:

a die Gramm titrierbare Säuren in 1 l Wein, als Weinsäure berechnet,

b die Gramm flüchtige Säuren in 1 l Wein, als Essigsäure berechnet,

x die Gramm titrierbare nichtflüchtige Säuren in 1 l Wein, als Weinsäure berechnet,

so sind in 1 l Wein enthalten:

$x = (a - 1,25 \cdot b)$ g titrierbare nichtflüchtige Säuren, als Weinsäure berechnet.

Bedeutet:

c die mg-Aequivalente titrierbare Säuren in 1 l Wein,

d die mg-Aequivalente flüchtige Säuren in 1 l Wein,

y die mg-Aequivalente titrierbare nichtflüchtige Säuren in 1 l Wein,

so entspricht der Gehalt an titrierbaren nichtflüchtigen Säuren in 1 l Wein:

$y = (c - d)$ mg-Aequivalenten Säure (= ccm Normalsäure).

¹⁾ Der Rückstand kann zur Bestimmung der Milchsäure und Bernsteinsäure verwendet werden.

Da die flüchtigen Säuren auf Essigsäure (mit dem Aequivalent 60) berechnet werden sollen, während die nichtflüchtigen Säuren als Weinsäure (mit dem Aequivalent 75) angegeben und aus der Differenz zwischen Gesamtsäure und flüchtigen Säuren gefunden werden sollen, so müssen letztere im Verhältnis 60:75 umgerechnet, d. h. mit 1,25 multipliziert werden. Den Wert $1,25 b$ findet man natürlich auch, wenn man die für das Destillat von 50 *ccm* Wein gebrauchten *acc* $\frac{1}{10}$ Normallauge mit 0,15 multipliziert.

§ 10.

Berechnung der ursprünglichen Mostsäure.

In vielen Fällen ist es bei der Beurteilung des Weines erwünscht zu wissen, wie gross der Gehalt an titrierbaren Säuren in dem Most (bezw. gezuckertem Most) war, aus dem der Wein entstanden ist.

Die Gesamtsäuremenge des Weines ist erstens vermehrt worden durch die Entstehung der Essigsäure und der Bernsteinsäure. Sie ist zweitens vermindert worden durch Abscheidung von Weinsäure als Weinstein und Calciumtartrat und durch Umwandlung von Aepfelsäure in Milchsäure.

Sieht man von abnormen Fällen, die unten erwähnt werden, ab, so kann man die ursprüngliche Mostsäure berechnen, indem man zu der nichtflüchtigen Säure, ausgedrückt als Weinsäure, die der gefundenen Milchsäure äquivalente Menge Weinsäure zufügt, für gebildete Bernsteinsäure 1 *g* pro Liter abzieht und für ausgeschiedene Weinsäure 2,5 *g* pro Liter zuzählt; also: gefundene Azidität $+ 1,5 + \frac{5}{6}$ der Milchsäure. Diese Rechnung ist natürlich nur eine annähernde. Sie wird völlig unrichtig, wenn der Wein etwa milchsäurestichig ist, da dann die Milchsäure zum mehr oder weniger grossen Teil durch Bakteriengärung aus Zucker entstanden ist, man also zu viel zufügen würde. Andererseits kann auch durch Kleinlebewesen, z. B. den Kahmpilz, Weinsäure und Aepfelsäure zerstört werden, ohne dass sich saure Zersetzungsprodukte bilden. In diesem Falle ergäbe die Berechnung zu wenig.

§ 11.

Bestimmung des Säuregrades.

Die Bestimmung des Säuregrades kann mit Hilfe jeder Methode erfolgen, die die Wasserstoffionenkonzentration zu ermitteln gestattet.

Die amtliche Anweisung benutzt hierzu die Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in einer Lösung 1:10 desselben in dem Wein in folgender Weise.

8. Bestimmung des Säuregrades (der Wasserstoffionen).

Unter dem Säuregrade des Weines versteht man die Konzentration der in ihm enthaltenen Wasserstoffionen. Sie wird ermittelt durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker, der im Weine gelöst wird. Vor dem Auflösen des Zuckers müssen die im Weine in der Regel vorhandenen invertierenden Stoffe unwirksam gemacht werden. Dies geschieht in folgender Weise ¹⁾.

Ein Erlenmeyerkolben aus Jenaer Geräteglas von etwa 150 *ccm* Inhalt wird mit dem zu untersuchenden Weine bis fast zum Rande angefüllt und mit einem Gummi-

¹⁾ Vgl. die Fussnote II Nr. 8 vorletzter Absatz. (s. S. 34).

stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein etwa 4 cm langes, oben in einer engen Oeffnung endigendes Glasrohr führt; der Stopfen wird am Kolbenhalse festgebunden. Man spannt den Kolben alsdann in einen Gefäßshalter und setzt diesen in den Wasserbehälter eines auf etwa 76° angeheizten Thermostaten, dessen Siedeflüssigkeit aus Kohlenstofftetrachlorid oder absolutem Alkohol¹⁾ besteht. Ein zweckmäßiger Apparat ist nachstehend abgebildet. (Fig. 19 und 20)¹⁾.

Fig. 19.

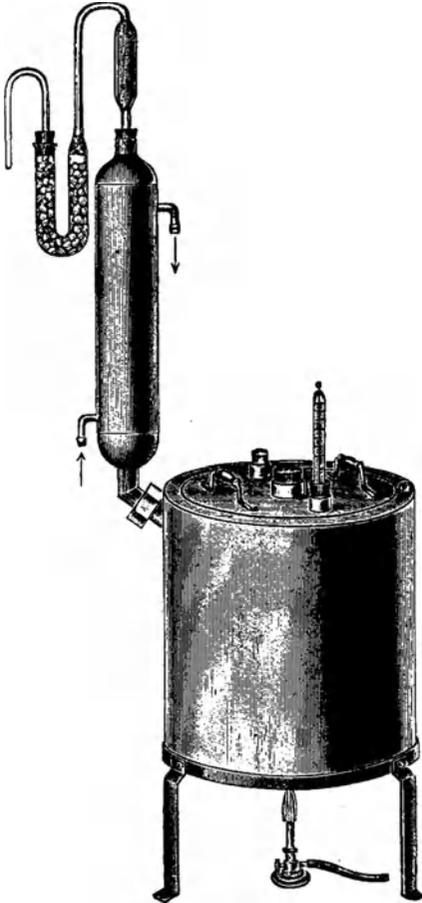
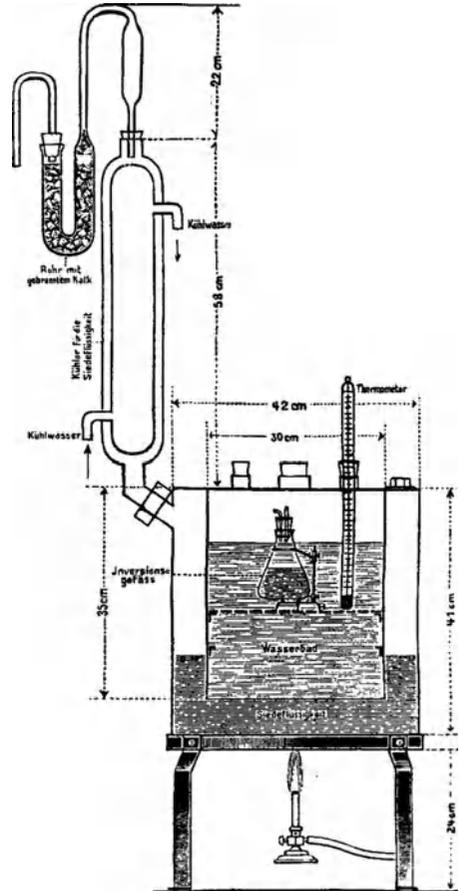


Fig. 20.



¹⁾ Es empfiehlt sich, den Alkohol vor dem Einbringen in den Thermostaten einige Tage über frischgebranntem Kalke stehen zu lassen. Auch ist das U-Rohr auf dem Kühler mit frischgebranntem Kalke zu beschicken.

¹⁾ Ein kleinerer Thermostat zur Polarisation während der Zuckerinversion bei höherer Temperatur ist von Theodor Paul beschrieben und abgebildet in der Zeitschrift für physikalische Chemie Band 91, S. 745 (1916). Der Thermostat besteht aus einem Nickelblechkasten, in dem in der Verlängerung der Achse des Polarisationsapparats das aus durchsichtigem Quarzglas oder chemisch reinem Silber gefertigte Polarisationsrohr in einem mit Wasser gefüllten, gut abgedichteten Mantelrohre liegt. Im Innern des mit Wasser gefüllten Thermostaten ist ein Rührer angebracht, der durch eine Wasserturbine in Bewegung gehalten wird. Die Erhitzung des Wassers erfolgt mit einer elektrischen Heizvorrichtung, die es ermöglicht, die Versuchstemperatur innerhalb weniger Hundertstel Grade einzuhalten.

Der Gefäßhalter muss so aufgestellt werden, dass die Oberfläche des Weines im Kolben sich etwas unterhalb der Oberfläche der Badflüssigkeit befindet. Nach halbstündigem Verweilen im Thermostaten wird der Kolben mit Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Ausführung des Inversionsversuchs.

Von dem abgekühlten Weine filtriert man unter Verwerfung der ersten Tropfen eine ausreichende Menge durch ein kleines Faltenfilter in ein 100-mm-Polarisationsrohr und ermittelt den Drehungswinkel nach der Vorschrift II Nr. 13 (s. S. 60), indem man aus 3 Ablesungen das Mittel nimmt. Alsdann wägt man in einem Messkolben von 100 ccm Inhalt 10,00 g reinen, gepulverten, ungebläuten Hutzucker ein, gibt unter wiederholtem Umschütteln den vorbehandelten Wein hinzu, füllt mit diesem nach dem Lösen des Zuckers zur Marke auf und mischt gut durch. Von dieser Lösung filtriert man unter Verwerfung der ersten Tropfen eine ausreichende Menge durch ein kleines Faltenfilter in das Polarisationsrohr, bringt den Rest der Lösung unverzüglich in einen Erlenmeyerkolben aus Jenaer Geräteglas von etwa 250 ccm Inhalt und verschliesst diesen mit einem zweimal durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung des Stopfens führt ein etwa 4 cm langes, oben durch einen kleinen Korkstopfen verschlossenes Glasrohr von 6 bis 8 mm lichter Weite und durch die andere Bohrung ein ungefähr gleich langes, oben in einer sehr feinen Oeffnung endigendes und rechtwinklig umgebogenes Glasrohr. Der Gummistopfen wird am Kolbenhalse festgebunden. Man spannt den Kolben sodann in einen Gefäßhalter (vergleiche untenstehende Abbildung Fig. 21) und stellt diesen in dem auf etwa 76° angeheizten Thermostaten so auf, dass die Badflüssigkeit den Kolben bis dicht an den oberen Rand umspült.

Fig. 21.



Als Beginn des Inversionsvorganges gilt der Zeitpunkt, zu welchem der Kolben in den Thermostaten eingestellt wird. Man vermerkt diesen Zeitpunkt sowie die Temperatur der Badflüssigkeit und bestimmt nun den Drehungswinkel des in das Polarisationsrohr eingefüllten, mit Zucker versetzten Weines, indem man aus 3 Ablesungen das Mittel nimmt.

Nach etwa 1½ stündigem Verweilen des Kolbens im Thermostaten schiebt man dessen Deckel etwas beiseite, entfernt sofort den kleinen Korkstopfen vom Glasrohr des Kolbens, führt durch dieses eine 10 ccm fassende Pipette in den Kolben ein, entnimmt etwa 10 ccm Flüssigkeit, setzt sodann den kleinen Korkstopfen und den Deckel möglichst schnell wieder auf und lässt unverzüglich den Pipetteninhalt in einen mit Eiswasser gekühlten Erlenmeyerkolben von etwa 50 ccm Inhalt fließen. Man vermerkt den Zeitpunkt, zu welchem der letzte Tropfen aus der Pipette ausgeflossen ist. Nach dem Abkühlen auf 20° filtriert man die Flüssigkeit durch ein kleines Faltenfilter in das Polarisationsrohr und bestimmt den Drehungswinkel. In gleicher Weise werden 2- bis 3 mal in Zeitabständen von je etwa ½ Stunde Proben der Inversionsflüssigkeit entnommen und deren Drehungswinkel bestimmt.

Berechnung: Es empfiehlt sich, die für die Berechnung erforderlichen Zahlen in Form des nachstehenden Beispiels aufzuzeichnen.

Beispiel für die Aufzeichnung eines Inversionsversuchs zur Bestimmung des Säuregrades des Weines
Drehungswinkel des Weines vor dem Zuckerzusatz + 0,15° (Kreisgrade);
Korrektion + 0,14°

Datum	Zeit der Entnahme	Zeit <i>t</i> in Minuten seit Beginn des Inversionsvorganges	Temperatur des Thermostaten ° C	Abgelesener Drehungswinkel	Drehungswinkel der Zuckerrösung allein	Relative Konzentration des Rohrzuckers in der Lösung	Inversionskonstante $k = \frac{\log c_0 - \log c_t}{0.4343 \cdot t}$	
				Kreisgrade	Kreisgrade		bei der Beobachtungstemperatur	reduziert auf 76,0°
1	2	3	4	5	6	7	8	9
16. 12. 14	12 ²⁸ N	0	75,9	+ 6,76	+ 6,62	8,87	—	—
"	2 ⁰⁸ "	100	75,9	+ 4,33	+ 4,24	6,49	0,00 313	0,00 316
"	2 ³⁹ "	131	76,0	+ 3,69	+ 3,55	5,80	0,00 325	0,00 325
"	3 ⁰⁸ "	160	76,1	+ 3,16	+ 3,02	5,27	0,00 325	0,00 322
"	3 ³⁰ "	182	76,1	+ 2,76	+ 2,62	4,87	0,00 329	0,00 326

Berechnete Enddrehung der Zuckerrösung allein:

$$- 0,34 \cdot 6,62 = - 2,25^{\circ} \quad \text{Mittelwert } k_m = 0,00322$$

Spalte 1 enthält das Datum, Spalte 2 die Tageszeit, Spalte 3 die Zeiträume, in Minuten gemessen, welche seit dem Einbringen der Rohrzuckerlösung in den Thermostaten verstrichen sind, und Spalte 4 die Temperatur der Badflüssigkeit mit Angabe der Zehntelgrade. In Spalte 5 werden die abgelesenen Drehungswinkel der Inversionsflüssigkeit, in Spalte 6 die Drehungswinkel nach Abzug der durch den Wein verursachten Drehung, in Spalte 7 die aus den Drehungswinkeln berechneten relativen Konzentrationen des zu den einzelnen Beobachtungszeiten noch nicht invertierten Rohrzuckers, in Spalte 8 die berechneten Inversionskonstanten bei der Versuchstemperatur und in Spalte 9 die Inversionskonstanten nach Reduktion auf die Temperatur 76,0° eingetragen.

Der in Spalte 6 angegebene Drehungswinkel (im Beispiel in Zeile 1 + 6,62°) wird aus dem abgelesenen Drehungswinkel in Spalte 5 (im Beispiel + 6,76°) berechnet, indem man von ihm die Korrektur (im Beispiel + 0,14°) abzieht. Letztere erhält man durch Multiplikation des Drehungswinkels des nicht mit Rohrzucker versetzten Weines (im Beispiel + 0,15°) mit 0,94, d. h. mit der Konzentrationsverminderung des Weines beim Auflösen des Zuckers. Die Enddrehung der Zuckerrösung allein wird gefunden durch Multiplikation des Drehungswinkels der Zuckerrösung in Spalte 6 vor Beginn des Erhitzens (im Beispiel + 6,62°) mit - 0,34. Zieht man von dem Drehungswinkel der Zuckerrösung die Enddrehung unter Berücksichtigung des Vorzeichens ab, so erhält man die relative Konzentration des Rohrzuckers in der Lösung (Spalte 7, im Beispiel 8,87).

Bedeutet:

t die Zeit in Minuten seit Beginn des Inversionsvorganges,

*c*₀ die relative Konzentration des Rohrzuckers bei Beginn des Versuchs,

*c*_{*t*} die relative Konzentration des Rohrzuckers in der Lösung nach *t* Minuten, so beträgt die Inversionskonstante bei der Versuchstemperatur:

$$k = \frac{\log c_0 - \log c_t}{0.4343 \cdot t}$$

Die für die Versuchstemperatur berechneten Inversionskonstanten (Spalte 8) werden auf die Temperatur von 76,0° umgerechnet, indem man für jeden Zehntelgrad, den die Versuchstemperatur über 76,0° liegt, 0,9 Prozent des gefundenen Wertes abzieht und den gleichen Wert für jeden Zehntelgrad zuzählt, wenn die Versuchstemperatur niedriger als 76,0° liegt ¹⁾.

¹⁾ Es kann in seltenen Fällen vorkommen, dass die gefundenen Inversionskonstanten erheblich voneinander abweichen. In diesem Falle ist der Inversionsversuch mit der Abweichung zu wiederholen, dass der Wein vor dem Zusatz des Zuckers 1/2 Stunde in einem Wasserbade bei 90° erhitzt wird. Bei Traubenmosten ist dies stets erforderlich.

Berechnung des Säuregrades: Bezeichnet man mit k_m den Mittelwert der Inversionskonstanten bei 76,0°, so ist der Säuregrad, d. h. die Konzentration der Wasserstoffionen in 1 l Wein:

$$x = \frac{k_m}{0,00374} \text{ Millimol } ^1).$$

Die Bestimmung des Säuregrades nach der vorstehenden Methode ist im Vergleich mit den übrigen Bestimmungen der Weinanalyse verhältnismäßig recht umständlich und erfordert in analytischen Laboratorien sonst nicht gebräuchliche besondere Apparate. Deshalb wird sie in der praktischen Weinanalyse zur Zeit nur sehr selten ausgeführt. Infolgedessen liegen noch wenig Erfahrungen über die Höhe des Säuregrades der Weine und das Verhältnis desselben zu der Menge der titrierbaren Säuren vor. Neuerdings sind auf dem Gebiet der physiologischen Chemie verschiedene andere Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration ausgebildet worden, die sich voraussichtlich auch in die Weinanalyse einführen werden. Die sicherste Methode ist zweifellos die elektrometrische, welche auf der Messung des Potentials einer mit Wasserstoff beladenen Platinelektrode beruht. Einfacher sind die kolometrischen Vergleichsverfahren, wie sie einerseits durch Sørensen, andererseits durch Michaelis ausgebildet worden sind. Spezielle Erfahrungen über die Anwendung dieser Verfahren bei der Weinanalyse liegen allerdings bisher noch nicht vor¹⁾.

Nachweis und Bestimmung der einzelnen organischen Säuren.

Im Wein finden sich stets Weinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, vielleicht auch Ameisensäure. Es können ihm zugesetzt sein zum Zweck der Säurevermehrung oder der Konservierung Citronensäure, Salicylsäure²⁾, Benzoesäure, Zimtsäure. Bei der Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren kommt ihre Abscheidung als Kaliumsalz, die verschiedene Löslichkeit ihrer Bariumsalze, ihre verschiedene Beständigkeit bei der Oxydation mit Permanganat in Frage. Die in der amtlichen Anweisung aufgenommenen neueren Methoden beruhen grösstenteils auf den Arbeiten von von der Heide und seinen Mitarbeitern, auf die im einzelnen ausdrücklich hingewiesen ist.

¹⁾ Die Zahl 0,00374 gilt für Weine mit dem mittleren Alkoholgehalte von 80 g in 1 l. Die Änderungen dieser Zahl bei abweichendem Alkoholgehalte sind aber nicht wesentlich.

²⁾ In gleicher Weise wie ich hier davon absehe, die physikalisch-chemische Methode der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration durch Potentialmessung näher zu beschreiben, habe ich auch in diesem Buche überhaupt darauf verzichtet, die physikalisch-chemischen Methoden, wie sie von Dutoit und Duboux [Ztschrft. f. anal. Chem. **52**, 241 (1913), **53**, 69, (1914)], von der Heide und Baragiola [Ztschrft. f. anal. Chem. **53**, 60 und 249 (1914)], Baragiola und Godet [Ztschrft. f. anal. Chem. **53**, 100 (1914)] ausgebildet und angewendet worden sind, näher zu beschreiben. Dieselben haben zwar hohes wissenschaftliches Interesse, können aber jedenfalls vorerst für die Zwecke der Nahrungsmittelkontrolle und des Handels nicht in Frage kommen, weil sie besondere Einrichtungen erfordern, die in dem meisten Laboratorien nicht vorhanden sind. Ich muss mich hier darauf beschränken, auf diese Arbeiten hinzuweisen. Der Zweck dieses Buches ist es nur, die für die laufende Kontrolle und den Handel in Frage kommenden Methoden zu besprechen. Ich bin nur da über diesen Rahmen hinausgegangen, wo dies auch die amtliche Anweisung tut.

²⁾ Die in kleinen Mengen auch als natürlicher Bestandteil des Weines vorkommt.

§ 12.

Die Bestimmung der Milchsäure.

Die Bestimmung der Milchsäure¹⁾ gründet sich darauf, dass diese in verdünnten Lösungen mit Wasserdämpfen nicht merklich flüchtig ist und dass ihr Bariumsals in starkem Alkohol löslich ist, während die Bariumsalze der anderen im Wein vorkommenden nicht flüchtigen organischen Säuren darin unlöslich sind. Das Bariumsals wird schliesslich mit Natriumsulfat in das Natriumsals umgewandelt, dies zur Trockne verdampft, verkohlt und das entstandene Natriumcarbonat titriert. Die Vorschrift der amtlichen Anweisung lautet:

9. Bestimmung der Milchsäure.

(Nur bei trocknen Weinen ausführbar.)

Man bringt 50 *ccm* Wein in einen Rundkolben von 200 *ccm* Inhalt und destilliert die flüchtigen Säuren nach der Vorschrift unter II Nr. 7 (s. S. 29) im lebhaften Wasserdampfstrom ab.

Der Destillationsrückstand wird unter Verwendung von kleinen Mengen Wasser zum Nachspülen in eine Porzellanschale übergeführt, mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, sodann mit kalt gesättigter Baritlauge bis zur schwachen Rotfärbung und mit 50 *ccm* 10%iger wässriger Bariumchloridlösung versetzt. Um etwa vorhandenes Milchsäureanhydrid zu verseifen, gibt man noch 2 bis 3 *ccm* Baritlauge hinzu, erwärmt das Gemisch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, wobei die Rotfärbung bestehen bleiben muss, neutralisiert durch Einleiten von Kohlendioxyd und engt auf dem Wasserbade auf etwa 10 *ccm* ein.

Der Schaleninhalt wird in einen mit einem Glasstopfen verschliessbaren Messzylinder von 100 *ccm* Inhalt übergeführt und die Schale mit heissem Wasser nachgespült, bis die Flüssigkeitsmenge im Zylinder durch die Zugabe des Spülwassers auf 25 *ccm* gebracht ist. Unter beständigem Umrühren gibt man sodann in dünnem Strahle neutral reagierenden Alkohol von 96 Maßprozent hinzu, bis der Zylinder nahezu 100 *ccm* enthält, stellt diesen eine halbe Stunde in ein Wasserbad von 15°, füllt alsdann mit Alkohol von gleicher Stärke auf 100 *ccm* auf und lässt den Zylinder 2 Stunden stehen, während welcher Zeit wiederholt kräftig umgeschüttelt wird. Die Flüssigkeit wird nun durch ein bedecktes, trocknes, glattes Filter in ein trocknes Gefäss filtriert und auf eine Temperatur von 15° gebracht¹⁾. Von dem Filtrat werden 75 *ccm* in ein Kölbchen pipettiert und mit 25 *ccm* 5%iger Natriumsulfatlösung versetzt. Man schüttelt die Mischung gut um und lässt sie verkorkt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen. Die Flüssigkeit wird sodann durch ein bedecktes trockenes Faltenfilter in ein trocknes Gefäss filtriert und auf eine Temperatur von 15° gebracht.

75 *ccm* dieses Filtrats werden in eine Platinschale pipettiert und auf dem Wasserbade unter Vermeidung des Siedens zur vollständigen Trockne eingedampft. Der Rückstand wird auf einem Asbestdrahtnetze vorsichtig verkohlt, die Kohle mit einem kleinen, unten flachen Glasstab fein zerrieben und stark geglüht. Nach dem Erkalten werden 20 *ccm* $\frac{1}{4}$ normale Salzsäure (die in der Regel ausreichen) hinzugesetzt und die mit einem Uhrglas bedeckte Schale 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Man spült sodann das Uhrglas mit Wasser ab und titriert die Flüssigkeit mit $\frac{1}{4}$ normaler Alkalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein bis zur beginnenden Rotfärbung.

Berechnung: Wurden *a ccm* $\frac{1}{4}$ normale Salzsäure und *b ccm* $\frac{1}{4}$ normale Alkalilauge verwendet, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,8 \cdot (a - b) \text{ g Milchsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Milchsäure in 1 *l* Wein:

$$y = \frac{80}{9} \cdot (a - b) \text{ mg-Äquivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

¹⁾ Nach dem ursprünglich von W. Möslinger, [Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **4**, 1120 (1901); Ztschrift f. analyt. Chemie **41**, 511 (1902)] vorgeschlagenen Verfahren.

¹⁾ Der Rückstand kann zur Bestimmung der Bernsteinsäure nach II Nr. 25 (S. 39) verwendet werden.

Die Berechnung ist natürlich nur richtig, wenn man die angegebenen Teilungsverhältnisse genau einhält, sie gründet sich darauf, dass 1 *ccm* $\frac{1}{4}$ Normalsäure 0,0225 *g* Milchsäure entspricht und die zur Titrierung gelangende Milchsäuremenge bei der angegebenen Teilungsweise aus 28,125 *ccm* Wein stammt.

Statt der $\frac{1}{4}$ Normalsalzsäure kann natürlich auch $\frac{1}{4}$ Normalschwefelsäure genommen werden.

§ 13.

Bestimmung der Weinsäure.

Die vorgeschriebene Methode rührt von Halenke und Möslinger¹⁾ her. Sie beruht darauf die Weinsäure, nach Zufügen von etwas Eisessig, durch Zusatz von soviel Kaliumchlorid, dass ein Teil desselben ungelöst bleibt und unter Zusatz einer mässigen Alkoholmenge (die noch keine Abscheidung störender Stoffe bewirkt) als Weinstein abzuschneiden, diesen abzufiltrieren und zu titrieren. Ihre Beschreibung in der amtlichen Anweisung lautet:

10. Bestimmung der Weinsäure.

100 *ccm* Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad entgeistet. Der Rückstand wird mit Wasser in ein Becherglas gespült, das bei 100 *ccm* eine Marke trägt, und auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt. Die Flüssigkeit versetzt man mit 2 *ccm* Eisessig, 0,5 *ccm* einer 20%igen Kaliumacetatlösung²⁾ und 15 *g* gepulvertem reinen Kaliumchlorid. Letzteres bringt man durch Umrühren nach Möglichkeit in Lösung und fügt dann 20 *ccm* Alkohol von 96 Maßprozent hinzu. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben eines Glasstabs an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinstein eingeleitet hat, lässt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei 10 bis 15° stehen und filtriert dann den kristallinischen Niederschlag durch einen mit Papierfilterstoff³⁾ beschickten Goochtiegel aus Platin oder Porzellan oder durch eine in gleicher Weise beschickte Wittsche Porzellansiebplatte³⁾ mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ab¹¹⁾. Zum Auswaschen des Niederschlags bedient man sich einer Lösung von 15 *g* Kaliumchlorid in 20 *ccm* Alkohol von 96 Maßprozent und 100 *ccm* Wasser. Zunächst spült man das Becherglas mit einem kleinen Anteil dieser Lösung aus, gibt die Flüssigkeit auf das Filter, lässt das Becherglas gut abtropfen und wiederholt dies etwa zweimal. Sodann werden Filter und Niederschlag durch dreimaliges Abspülen und Aufgiessen von wenigen Kubikzentimetern der Waschlösung ausgewaschen. Von letzterer müssen im ganzen genau 20 *ccm* verwendet werden. Der Papierfilterstoff wird nebst Niederschlag mit siedendem alkalifreiem Wasser in das Becherglas zurückgespült und die erhaltene Lösung in der Siedehitze mit $\frac{1}{4}$ normaler Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem roten Lackmuspapier (vgl. II Nr. 6) (s. S. 26) titriert.

Berechnung: Wurden bei der Titration *a ccm* $\frac{1}{4}$ normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,375 \cdot (a + 0,6) \text{ g Weinsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Weinsäure in 1 *l* Wein:

$$y = 5 \cdot (a + 0,6) \text{ mg-Aequivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **34**, 281 (1895).

²⁾ Der Zusatz von Kaliumacetat soll etwaige „freie Weinsäure in Weinstein“ überführen. Neben dem Eisessig und Kaliumchlorid dürfte er wohl ohne besondere Wirkung sein und entbehrt werden können.

³⁾ Zur Herstellung des Papierfilterstoffs schüttelt man 30 *g* Filtrierpapier mit 1 *l* Wasser unter Zusatz von 50 *ccm* 25%iger Salzsäure stark durch, filtriert auf der Nutsche ab und wäscht bis zur neutralen Reaktion mit heissem Wasser aus. Man verteilt den Brei auf 2 *l* Wasser und verwendet jedesmal 60 *ccm* des aufgeschüttelten Breies.

³⁾ Siebplatte mit unter 60° abgeschrägten Rändern.

¹¹⁾ Das Filtrat kann zum Nachweis der Citronensäure nach II Nr. 27 (s. S. 41) verwendet werden.

Anmerkung. Bei Jungweinen und Traubenmosten ist die Fällung der Weinsäure zu wiederholen. Zu diesem Zwecke versetzt man die titrierte Lösung des Niederschlags mit einer solchen Menge $\frac{1}{4}$ normaler Salzsäure, als der verbrauchten Alkalilauge entspricht. Alsdann bringt man die Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf 100 *ccm* und fällt die Weinsäure nach der vorstehenden Vorschrift aus.

Berechnung: Wurden bei der 2. Titration a *ccm* $\frac{1}{4}$ normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,375 \cdot (a + 1,2) g \text{ Weinsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Weinsäure in 1 *l* Wein:

$$y = 5 \cdot (a + 1,2) mg \text{ Äquivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

Zu der Berechnung der Weinsteinensäure ist zu bemerken, dass der Ausdruck $x = 0,375 (a + 0,6)$ eine Korrektur für die Löslichkeit des Kaliumhydrotartrats enthält, die darin besteht, dass dem Verbrauch an $\frac{1}{4}$ Normalalkali ein für allemal 0,6 zuaddiert werden.

Selbstverständlich kann man auch eine titrierte Alkalilauge von etwas anderer Konzentration benutzen, es ändern sich aber dann sowohl die eben genannte Korrektur, sowie die Faktoren in den Formeln der amtlichen Anweisung sinngemäß.

Die Titration führt man genau in der gleichen Weise aus, wie sie bei der Bestimmung der Gesamtmenge der freien Säuren (S. 27) beschrieben ist.

Bei Mosten und Jungweinen können sich mit dem Weinstein andere sauer reagierende Stoffe ausscheiden. Deshalb schreibt die amtliche Anweisung vor, dass man die titrierte Flüssigkeit mit einer entsprechenden Menge Normalsalzsäure versetzt und nach der oben gegebenen Vorschrift mit Kaliumchlorid, Eisessig und Alkohol den Weinstein von neuem abscheidet und ganz wie oben angegeben verfährt. Die zweite Titrierung ist die richtigere. Bei ihr muss die Korrektur für die Löslichkeit des Weinsteines doppelt in Anrechnung gebracht werden.

§ 14.

Bestimmung der Bernsteinsäure und Aepfelsäure.

Die Bestimmung erfolgt auf Grund der Arbeiten von C. von der Heide und H. Steiner¹⁾, sowie von von der Heide und E. Schwenck²⁾ nach dem Prinzip, dass man aus dem Wein einerseits die Weinsäure als Weinstein abscheidet, dann die Essigsäure und Milchsäure als in Alkohol lösliche Bariumsalze entfernt, in dem eingetrockneten Rückstand die Bernsteinsäure und Aepfelsäure freimacht und mit Aether extrahiert. Der Aether wird eingedunstet, die Säuren werden in Baritsalze übergeführt, diese verkohlt und titriert. Man erhält so ein Maß für die Summe beider Säuren. Zieht man davon die Bernsteinsäure ab, so ergibt sich die Aepfelsäure. Die Bestimmung der Bernsteinsäure beruht darauf, dass in einem anderen Anteil des Weines — nach Entfernung der Essigsäure und Milchsäure — Weinsäure, Aepfelsäure und Gerbstoff durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung oxydiert werden. Unter diesen Umständen ist die Bernsteinsäure beständig. Aus der Lösung wird dann nach Wegnahme des Mangandioxyds schliesslich die Bernsteinsäure als Bariumsalz in wässrige Lösung gebracht und diese mit einer Silbernitratlösung vom bekannten Gehalt gefällt. Der Silberüberschuss wird im Filtrat nach Volhard zurücktitriert. Die amtliche Anweisung lautet:

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **17**, 291 (1909).

²⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **51**, 628 (1917).

25. Bestimmung der Bernsteinsäure.

Die Bestimmung der Bernsteinsäure wird zweckmäßig mit der Bestimmung der Milchsäure (II Nr. 9 s. S. 36) verbunden.

Der Rückstand, welcher bei der Filtration der alkoholischen Lösung des milchsauren Bariums auf dem Filter zurückbleibt, wird, nachdem die in dem Messzylinder von 100 *ccm* Inhalt zurückgebliebenen Teile des Niederschlags mit Alkohol von 80 Maßprozent gleichfalls auf das Filter gespült worden sind, mit etwa 80 *ccm* Alkohol gleicher Stärke ausgewaschen. Darauf wird der Filtrerrückstand mit heissem Wasser in eine etwa 200 *ccm* fassende Porzellanschale übergeführt und der Schaleninhalt auf dem Wasserbad auf etwa 30 *ccm* eingengt. Unter ständigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit sodann mit je 5 *ccm* gesättigter Kaliumpermanganatlösung so lange versetzt, bis die rote Färbung der Flüssigkeit 5 Minuten bestehen bleibt. Man gibt weitere 5 *ccm* Permanganatlösung hinzu und lässt diese 15 Minuten einwirken. Verschwindet während dieser Zeit die Rotfärbung, so ist der Zusatz der Kaliumpermanganatlösung so oft zu wiederholen, bis die Färbung bei 15 Minuten langem Stehen der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Man lässt nun erkalten und zerstört den Ueberschuss an Permanganat durch Zusatz von festem Natriumbisulfid. Nach dem Verschwinden der Rotfärbung säuert man vorsichtig mit 25 %iger Schwefelsäure an, wobei man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt hält, und setzt Natriumbisulfid in kleinen Anteilen zu, bis das ausgeschiedene Mangandioxyd in Lösung gegangen ist. Die mit einem Uhrglas bedeckte Schale wird sodann auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Man entfernt das Uhrglas, spült es mit Wasser ab und dampft den Schaleninhalt auf etwa 30 *ccm* ein. Der Rückstand wird mit Wasser in einen gut wirkenden Aether-Perforationsapparat gespült und mit 40 %iger Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit etwa 10 % freie Schwefelsäure enthält. Nach 10 bis 12 stündigem Perforieren mit Aether destilliert man die Hälfte des Aethers aus dem Perforationskölbchen ab, gibt 10 bis 20 *ccm* Wasser hinzu und treibt den Aether völlig ab. Unter Verwendung von Phenolphthalein wird die wässrige Lösung der Bernsteinsäure mit halogenfreier Baritlauge alkalisch gemacht und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Verschwindet hierbei die Rotfärbung, so wiederholt man den Zusatz von Baritlauge und das Erwärmen so oft, bis die Färbung bestehen bleibt. Man leitet sodann Kohlendioxyd bis zur Entfärbung in die Flüssigkeit ein und erhitzt etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtriert man die Flüssigkeit durch ein kleines glattes Filter in ein Messkölbchen von 100 *ccm* Inhalt und wäscht mit so viel Wasser nach, dass Filtrat und Waschwasser etwa 75 *ccm* betragen. Hierauf gibt man in das Messkölbchen 20 *ccm* $\frac{1}{10}$ normale Silbernitratlösung, füllt bei 15° mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Nach mindestens 2 stündigem Stehen filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter und titriert in 5 *ccm* des Filtrats nach Zusatz von Salpetersäure und Eisenammoniumalaunlösung mit $\frac{1}{10}$ normaler Ammoniumrhodanidlösung das überschüssige Silbernitrat zurück.

Berechnung: Wurden zum Zurücktitrieren *a ccm* $\frac{1}{10}$ normale Rhodanammoniumlösung verbraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,236 \cdot (10 - a) \text{ g Bernsteinsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Bernsteinsäure in 1 *l* Wein:

$$y = 4 \cdot (10 - a) \text{ mg-Aequivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

26. Bestimmung der Aepfelsäure.

Man scheidet zunächst die Weinsäure aus dem Weine nach folgendem Verfahren ab:

In einem Becherglase, das bei 20 *ccm* eine Marke trägt, werden 50 *ccm* Wein auf dem Wasserbad auf etwa 10 *ccm* eingengt. Man gibt sodann weitere 50 *ccm* Wein hinzu und engt auf 20 *ccm* ein. In der noch warmen Flüssigkeit werden 3 *g* gepulvertes reines Kaliumchlorid unter Umrühren gelöst und alsdann 0,5 *ccm* Eisessig, 0,5 *ccm* einer 20 %igen Kaliumacetatlösung, sowie 6 *ccm* Alkohol von 96 Maßprozent hinzugesetzt. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben eines Glasstabs an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinstein eingeleitet hat, lässt man die Mischung 15 Stunden bei 10 bis 15° stehen und filtriert dann den Niederschlag durch einen mit Papierfilterstoff beschickten Goochtiigel aus Platin oder Porzellan oder durch eine in gleicher Weise beschickte Wittsche Porzellansiebplatte mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ab. Filtrat und Waschwasser werden in einem 100-*ccm*-Messkölbchen aufgefangen. Zum Auswaschen des Niederschlags bedient man sich einer Lösung von 15 *g* Kaliumchlorid in 20 *ccm* Alkohol von 96 Maßprozent und 100 *ccm* Wasser. Zunächst spült man das Becherglas mit einem kleinen Anteil dieser Lösung aus, gibt die Flüssigkeit auf das Filter, lässt das Becherglas gut abtropfen und wiederholt dies

etwa zweimal. Sodann werden Filter und Niederschlag durch dreimaliges Abspülen und Aufgiessen von wenigen Kubikzentimetern der Waschflüssigkeit ausgewaschen. Von letzterer müssen im ganzen genau 20 *ccm* verbraucht werden¹⁾.

Filtrat und Waschwasser werden mit Wasser bei 15° auf 100 *ccm* aufgefüllt und gut durchmischt. 50 *ccm* dieser Flüssigkeit werden in einer 200 *ccm* fassenden Porzellanschale mit 5 *ccm* einer 10%igen Bariumchloridlösung versetzt und auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene eingedampft, wobei man die entstehenden Kristallkrusten mit einem kleinen Glaspistill zerdrückt. Sobald ein Geruch nach Essigsäure nicht mehr wahrzunehmen ist, versetzt man den Rückstand mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, sodann bis zur Rotfärbung mit kalt gesättigter Baritlauge, gibt alsdann noch 2 bis 3 *ccm* der Lauge hinzu, erwärmt das Gemisch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, neutralisiert alsdann durch Einleiten von Kohlendioxyd und engt auf dem Wasserbad auf etwa 10 *ccm* ein. Der Schaleninhalt wird in einen mit einem Glasstopfen verschliessbaren Messzylinder von 100 *ccm* Inhalt übergeführt und die Schale mit heissem Wasser nachgespült, bis die Flüssigkeitsmenge im Zylinder durch die Zugabe des Spülwassers auf 25 *ccm* gebracht ist. Unter beständigem Umrühren gibt man sodann in dünnem Strahle Alkohol von 96 Maßprozent hinzu, bis der Zylinder nahezu 100 *ccm* enthält, stellt ihn $\frac{1}{2}$ Stunde in ein Wasserbad von 15°, füllt mit Alkohol gleicher Stärke auf 100 *ccm* auf und lässt den Zylinder 2 Stunden stehen, während welcher Zeit wiederholt kräftig umgeschüttelt wird. Die Flüssigkeit wird sodann durch ein bedecktes, trockenes, glattes Filter filtriert, wobei man zunächst die klare Flüssigkeit aufgiesst und dann den Niederschlag aufbringt. Zylinder und Niederschlag werden mit etwa 100 *ccm* Alkohol von 80 Maßprozent nachgewaschen. Der Niederschlag wird nunmehr mit heissem Wasser in eine Porzellanschale gespritzt und der Schaleninhalt bis eben zur Trockene verdampft. Den Rückstand verreibt man nach dem Erkalten je nach seiner Menge sorgfältig mit 1 bis höchstens 3 *ccm* 40%iger Schwefelsäure und setzt alsdann unter stetem Rühren — erforderlichenfalls, um eine Ueberhitzung zu vermeiden, in entsprechenden Zwischenräumen — aus einer Pipette 1 bis 1,5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise zu. Man verreibt den Schaleninhalt mit etwa 10 *g* feingepulvertem entwässertem Natriumsulfat, das man in kleinen Anteilen zusetzt, lässt die Schale einige Stunden im Exsikkator stehen, vermischt sodann mit weiteren 10 bis 20 *g* Natriumsulfat von der gleichen Beschaffenheit und belässt das Gemisch während der Nacht im Exsikkator.

Der nunmehr trockene Schaleninhalt wird zu einem lockeren, nicht zu feinen Pulver verrieben und in eine Extraktionshülse übergeführt, die mit einem losen Wattebauche verschlossen wird. Durch etwa 6stündiges Extrahieren mit Aether im Soxhletapparat entzieht man dem Gemische die Bernstein säure und Aepfelsäure. Aus der ätherischen Lösung destilliert man sodann etwa die Hälfte des Aethers ab, versetzt mit 10 bis 20 *ccm* Wasser, treibt den Aether vollständig ab²⁾, erwärmt den Rückstand auf dem Wasserbad und gibt unter Verwendung von Phenolphthalein so viel gesättigte Baritlauge hinzu, bis nach 5 Minuten langem Erwärmen die Rotfärbung bestehen bleibt. Sodann wird Kohlendioxyd bis zum Verschwinden der Rotfärbung eingeleitet, die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten auf etwa 20 bis 30° durch ein kleines glattes Filter in eine etwa 150 *ccm* fassende Platinschale filtriert und das Kölbchen nebst Filter mit warmem Wasser nachgewaschen, bis die Menge des Filtrats etwa 100 *ccm* beträgt.

Nach dem Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade zur Trockene wird der Rückstand auf einem Asbestdrahtnetze vorsichtig verkohlt, die Kohle mit einem kleinen, unten flachen Glasstab fein zerrieben und stark geglüht. Nach dem Erkalten wird eine gemessene überschüssige Menge $\frac{1}{4}$ normaler Salzsäure hinzugesetzt und die mit einem Uhrglas bedeckte Schale 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Man spült sodann das Uhrglas mit Wasser ab und titriert die Flüssigkeit mit $\frac{1}{4}$ normaler Alkalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein bis zur beginnenden Rotfärbung.

Berechnung: Bezeichnet man mit *b* den Gehalt des Weines an Bernstein säure, ausgedrückt in Kubikzentimetern Normalsäure in 1 *l* (II Nr. 25 s. S. 39), und wurden bei der

¹⁾ Der abgeschiedene Weinstein kann natürlich auch titriert werden (s. S. 37) und zur Bestimmung der Weinsäure dienen, nur muss entsprechend dem anderen Flüssigkeitsvolumen die Korrektur für die Löslichkeit des Weinstein entsprechend geändert werden. Wurden verbraucht *b* *ccm* $\frac{1}{4}$ *n*-Lauge so sind in 1 *l* Wein $x = 0,375 (b + 0,2)$ *g* Weinsäure.

²⁾ Bei Rotweinen empfiehlt es sich zur Entfernung eventuell gelösten Gerbstoffs mit etwas Tierkohle zu schütteln.

Titration c *ccm* $\frac{1}{4}$ normale Salzsäure und zum Zurücktitrieren d *ccm* $\frac{1}{4}$ normale Alkalilauge verwendet. so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,067 \cdot (5c - 5d - b) \text{ g Aepfelsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Aepfelsäure in 1 *l* Wein:

$$y = 5c - 5d - b \text{ mg-Aequivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

§ 15.

Nachweis der Citronensäure.

Das unten folgende Verfahren der amtlichen Anweisung basiert im wesentlichen auf der von Schindler¹⁾ angegebenen Form des Möslinger'schen Verfahrens²⁾, das darauf beruht, die Citronensäure in das Bleisalz überzuführen, das in heisser essigsaurer einen Bleiacetatüberschuss enthaltender Flüssigkeit löslich ist, beim Erkalten aber sich ausscheidet. Um auch bei hohem Gehalt an Aepfelsäure eine Verwechslung mit Bleimalat zu vermeiden, trennt man zunächst die Citronensäure und Weinsäure als Baritsalze von dem leichter löslichen Bariummalat.

Die spezielle mikroskopische Prüfung des Bleiniederschlags ist auf Grund von nicht veröffentlichten Erfahrungen J. Mayrhofer's in die amtliche Anweisung aufgenommen.³⁾

27. Nachweis der Citronensäure.

50 *ccm* Wein werden mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit 3 *ccm* Alkohol sowie einigen Kubikzentimetern 10%iger Bariumchloridlösung versetzt.

Vorteilhafter benutzt man das Filtrat, das man bei der Bestimmung der Weinsäure (II Nr. 10 s. S. 37) erhält. Man macht dieses — unter Ausschluss der Waschlösung — mit Ammoniak schwach alkalisch und versetzt gleichfalls mit 10%iger Bariumchloridlösung.

Nach 12- bis 18 stündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag auf ein kleines Filter abfiltriert. Nach gutem Abtropfen des Trichters stösst man — ohne zuvor auszuwaschen — das Filter durch und spült den Niederschlag mit höchstens 15 *ccm* Wasser in das zur Fällung benutzte Kölbchen zurück. Die so erhaltene Aufschwemmung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Mischung gleicher Teile Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 und Wasser versetzt. Ein Ueberschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden. Man filtriert von dem Bariumsulfat ab, versetzt das Filtrat mit 1,5 bis 2 *ccm* Eisessig und der gleichen Menge gesättigter Bleiacetatlösung, kocht auf und filtriert heiss. Eine milchige Trübung des Filtrats beim Erkalten deutet auf die Gegenwart von Citronensäure hin.

Ein erst später sich ausscheidender sandiger Niederschlag von grünlicher Farbe kann von Bleitartrat herrühren. Ist ein solcher entstanden, so kocht man nochmals auf, filtriert heiss und beobachtet abermals das Verhalten des Filtrats beim Erkalten. Eine jetzt eintretende milchige Trübung kann als Hinweis auf die Gegenwart von Citronensäure angesehen werden.

Der endgültige Beweis für die Gegenwart der Citronensäure wird durch folgende Nachprüfung erbracht:

Der entstandene Bleiniederschlag wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und mehrmals mit 50%igem Alkohol ausgewaschen. Dann spült man ihn nach Durchstossung des Filters mit möglichst wenig Wasser in ein Kölbchen und zerlegt ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Aufschwemmung. Man filtriert vom

1) Ztschr. f. d. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österr. E. 1053 (1902). Das von Grünhut und mir [(Ztschrft. f. anal. Chem. 52, 31, 1903)] ausgesprochene ungünstige Urteil über die Empfindlichkeit der Schindler'schen Methode beruht darauf, dass — offensichtlich infolge eines Druckfehlers — in der Schindler'schen Veröffentlichung Bleiessig statt Eisessig steht.

2) Zeitschr. f. Unters. d. Nahfungs- und Genussmittel etc. 2, 98 (1899).

3) In der soeben erschienenen Festschrift der höheren staatlichen Lehranstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau zu Geisenheim (Mainz, Verlag der Deutschen Weinzeitung 1922) weisen C. von der Heide und Hilde Straube nach, dass alle Fällungsreaktionen nicht unbedingt beweisend für Citronensäure sind, sondern auch bei Gegenwart von viel Aepfelsäure eintreten können, sicher ist allein die Reaktion von Stahre. (Ztschrft. f. anal. Chemie 36, 195 (1897) 41, 77 (1902), 54, 126 (1915), Arb. Kais. Gesundheitsamt 49, 28 (1914).

ausgeschiedenen Bleisulfid ab, erhitzt das Filtrat zunächst kurze Zeit zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, macht dann, unter Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung, mit Ammoniak schwach alkalisch und versetzt mit etwas Calciumchloridlösung. Man engt hierauf bis auf 1 *ccm* ein und erhitzt diese eingeeengte Lösung in einem Probierrohr, das man in kochendes Wasser einstellt. Nach längerem Erhitzen scheiden sich Kristalle von Calciumcitrat aus, die unter dem Mikroskop die charakteristischen Wetzsteinformen oder die aus feinen Wetzsteinen bestehenden Kristallbüschel erkennen lassen.

Hat man nur einen sehr geringen Niederschlag von Bleicitrat erhalten, so kann dieser mikrochemische Nachweis unter Umständen versagen. In solchem Falle stellt man erneut aus 50 *ccm* Wein in der eingangs beschriebenen Weise einen Bariumniederschlag her und versetzt ihn mit verdünnter Schwefelsäure. Das Filtrat vom Bariumsulfat, das bariumfrei sein muss, neutralisiert man, unter Zusatz von Phenolphthalein, mit Ammoniak, versetzt mit Calciumchloridlösung, filtriert von einem etwa entstehenden Niederschlag ab und verarbeitet das Filtrat in der beschriebenen Weise auf Kristalle.

§ 16.

Nachweis und Bestimmung der Salicylsäure.

Die amtliche Anweisung schreibt unter Nr. 19 vor:

a) Nachweis der Salicylsäure.

50 *ccm* Wein werden in einem zylindrischen Scheidetrichter mit einigen Tropfen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 versetzt und mit 50 *ccm* eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Aether und leichtsiedendem Petroläther ausgeschüttelt. Man trennt die Schichten und wäscht die Aether-Petrolätherschicht zweimal mit je 25 *ccm* Wasser aus. Dann filtriert man das Aether-Petroläthergemisch durch ein trockenes Filter und lässt es in einer Porzellanschale nach Zusatz von 10 *ccm* Wasser auf einem warmen Wasserbad unter zeitweiligem Umschwenken langsam abdunsten. Nach dem Erkalten versetzt man den wässrigen Rückstand vorsichtig tropfenweise mit einer Ferrichloridlösung, die man durch Verdünnen einer klaren Lösung vom spezifischen Gewicht 1,28 im Verhältnis 1:600 kurz vorher bereitet hat. Eine auftretende Rotviolett-färbung zeigt die Gegenwart von Salicylsäure an.

Entsteht eine schwärzliche, blaugüne oder schmutziggüne Färbung, so versetzt man mit einigen Tropfen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11, verdünnt mit Wasser auf 50 *ccm* und wiederholt mit dieser Lösung den Ausschüttelungsversuch in der beschriebenen Weise.

Das Gemisch von Aether und Petroleumäther löst Salicylsäure, dagegen den Gerbstoff des Weines (welcher mit Eisenchlorid schwärzliche, bezw. dunkelgrüne oder -blaue Färbungen liefert) nicht. Der letzte Absatz der Vorschrift sieht daher für den Fall, dass beim ersten Ausschütteln doch etwas Gerbstoff in die Aether-Petrolätherschicht übergeht, also eine solche Dunkelfärbung eintritt, eine nochmalige Ausschüttelung vor.

Da die durch Salicylsäure bewirkte Violett-färbung durch einen Eisenchloridüberschuss in Braun übergeht und durch Gegenwart freier Salzsäure zerstört wird, so ist eine sehr verdünnte, keine freie Salzsäure enthaltende Eisenchloridlösung anzuwenden.

Statt des Aether-Petroläthergemisches sind von anderer Seite zum Ausschütteln der Salicylsäure Toluol und Schwefelkohlenstoff (letzterer namentlich auch von Seiten österreichischer Chemiker) empfohlen worden¹⁾. Sie sollen ebenfalls eine gute Trennung von Gerbstoff ermöglichen.

Sollte es sich, was wohl nur sehr selten vorkommen dürfte, um die quantitative Bestimmung der Salicylsäure handeln, so kann dieselbe auf kolorimetrischem Wege bewirkt werden durch Vergleichung des durch Eisenchlorid hervorgerufenen violetten Farbentons mit solchen Färbungen, welche bekannte Salizylsäuremengen unter gleichen Versuchsbedingungen liefern.

¹⁾ Vergl. Ztschr. f. analyt. Chemie **30**, 499 (1891) und **61**, 355 (1922).

Die amtliche Anweisung gibt dafür folgende Vorschrift:

b) Bestimmung der Salicylsäure.

500 *ccm* Wein werden mit 50 *ccm* doppelt normaler Natronlauge versetzt und nach der Hinzugabe einiger Siedesteinchen 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die abgekühlte und mit 30 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 versetzte Flüssigkeit bringt man in einen zylindrischen Scheidetrichter und schüttelt sie erst einmal mit 200 *ccm*, dann noch einmal mit je 100 *ccm* eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Aether und leicht siedendem Petroläther aus. Die vereinigten — erforderlichenfalls filtrierten — Aether-Petrolätherlösungen werden zweimal mit je 50 *ccm* Wasser gewaschen. Dann schüttelt man sie einmal mit 50 *ccm* Wasser aus, denen 5 *ccm*, und ein weiteres Mal mit 50 *ccm* Wasser, denen 2 *ccm* normale Natronlauge zugesetzt sind. Die beiden zuletzt gewonnenen alkalischen Ausschüttelungen vereinigt man in einem kleinen zylindrischen Scheidetrichter. Man säuert mit etwa 3 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 an und schüttelt zweimal mit je 50 *ccm* eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Aether und leichtsiedendem Petroläther aus. Die vereinigten — erforderlichenfalls filtrierten — Aether-Petrolätherausschüttelungen ¹⁾ lässt man in einem weit-halsigen Kolben nach Zusatz von 20 *ccm* Wasser auf einem warmen Wasserbad unter zeitweiligem Umschwenken langsam abdunsten, führt die zurückbleibende wässrige Lösung nach dem Erkalten unter Nachspülen mit Wasser in ein 100-*ccm*-Messkölbchen über und füllt mit Wasser zur Marke auf.

Für den Farbenvergleich bereitet man sich folgende Lösungen: 0,4000 *g* reine, bei 100° getrocknete Salicylsäure werden in 5 *ccm* Alkohol von 96 Maßprozent gelöst und diese Lösung durch Eingiessen in viel Wasser und weitere Zugabe von Wasser auf genau 1 Liter verdünnt. 100 *ccm* dieser Lösung werden dann weiter auf 1 *l* verdünnt, so dass man auf diesem Wege eine Vergleichslösung gewinnt, von der je 25 *ccm* 1 *mg* Salicylsäure enthalten.

Die Farbenvergleichung wird in folgender Weise vorgenommen: Man bringt in einen Hehnerschen Farbenvergleichszylinder 50 *ccm* ¹⁾ von der aus dem Weine stammenden, auf 100 *ccm* gebrachten und gut umgeschüttelten Lösung; den zugehörigen zweiten Zylinder beschickt man mit 50 *ccm* der Vergleichslösung. In beiden Zylindern fügt man der darin enthaltenen Flüssigkeit unter Umschwenken oder Auf- und Abrühren mittels eines unten hakenförmig umgebogenen Glasstabs vorsichtig so viel von der unter a angegebenen, frisch verdünnten Ferrichloridlösung zu, bis ein einfallender Tropfen keine Veränderung der Rotviolett-färbung mehr hervorruft. Hierauf füllt man in beiden Zylindern mit Wasser auf 100 *ccm* auf, rührt mit den Glasstäben gut um und lässt nunmehr aus dem Zylinder, der die dunklere Flüssigkeit enthält, so viel ablaufen, bis — bei Durchsicht von oben — Farbgleichheit erreicht ist. Dann liest man den Stand der Flüssigkeit ab und überzeugt sich nachträglich davon, dass ausreichende Mengen Ferrichloridlösung verwendet worden sind. Das geschieht, indem man erst der Flüssigkeit in dem einen, dann der in dem anderen Zylinder etwas von der verdünnten Ferrichloridlösung zugibt und durch Umrühren mischt. Die Uebereinstimmung der Farbstärke darf weder durch den ersten noch durch den zweiten Zusatz gestört werden.

Hat man bei der beschriebenen Arbeitsweise so dunkle Färbungen erhalten, dass die Durchführung der Farbenvergleichung erschwert ist, so wiederholt man den Versuch mit einer entsprechend geringeren Menge der Lösung.

Berechnung: Wurden

a ccm von der aus dem Weine stammenden, auf 100 *ccm* aufgefüllten Lösung in den ersten Zylinder,

b ccm Vergleichslösung in den zweiten Zylinder

gebracht, und betrug nach beendigter Einstellung auf Farbgleichheit der Flüssigkeitsstand,

c ccm in dem ersten Zylinder,

d ccm in dem zweiten Zylinder,

so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = \frac{0,008 \cdot b \cdot d}{a \cdot c} \text{ g Salicylsäure.}$$

¹⁾ Sind die Ausschüttelungen — wie bei zuckerreichem Weine — stärker gefärbt als höchstens ganz schwach gelblich, so schüttelt man sie noch einmal mit 25 *ccm* Wasser aus, denen 5 *ccm*, und ein weiteres Mal mit 25 *ccm* Wasser, denen 2 *ccm* normale Natronlauge zugesetzt sind. Die vereinigten alkalischen Ausschüttelungen säuert man wieder mit etwa 3 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 an und schüttelt zweimal mit je 50 *ccm* des Aether-Petroläthergemisches aus. Mit diesen Ausschüttelungen verfährt man weiter wie oben beschrieben.

¹¹⁾ Wenn trotz Wiederholung der Ausschüttelung noch eine erheblichere Gelbfärbung zurückgeblieben ist, verwendet man nur 25 *ccm*.

§ 17.

Nachweis der Ameisensäure.

Wie sich aus der Begründung der amtlichen Anweisung (W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. 60, 457, 1921), ergibt, kann die Ameisensäure aus dem Wein nicht durch Destillation, sondern sie muss durch Ausschütteln abgeschieden werden (weil sich bei der Destillation Ameisensäure bilden kann). Sie wird dann in Formaldehyd übergeführt und dieser durch Milch und eisenhaltige Salzsäure nachgewiesen.

Die amtliche Anweisung lautet:

28. Nachweis der Ameisensäure.

Der Prüfung auf Ameisensäure muss eine Prüfung auf Formaldehyd gemäß der Vorschrift unter II Nr. 31 (s. S. 76) vorausgehen.

100 *ccm* Wein werden mit 1 bis 2 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 angesäuert und zweimal mit je 100 *ccm* Aether ausgeschüttelt. Bilden sich hierbei Emulsionen, so gibt man etwas Alkohol zu. Die vereinigten Aetherauszüge werden durch ein mit Aether befeuchtetes Filter filtriert und alsdann mit einer Mischung von 10 *ccm* Wasser und 5 *ccm* normaler Natronlauge ausgeschüttelt. Die gewonnene Ausschüttelung, die noch schwach alkalisch reagieren muss — andernfalls ist mehr Lauge zu verwenden —, wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird, wenn die Prüfung auf Formaldehyd positiv ausgefallen war, nach einstündigem Erhitzen auf 130°, im andern Falle ohne weiteres mit 10 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 aufgenommen und die Lösung in einem kleinen, mit einem Uhrglas bedeckten Kölbchen nach und nach mit 0,4 g Magnesiumspänen versetzt. Eine wesentliche Temperaturerhöhung ist hierbei zu vermeiden. Nach zweistündiger Einwirkung des Magnesiums werden aus der Lösung unter Verwendung eines kleinen Kühlers 5 *ccm* in ein geräumiges Probierrohr überdestilliert und das Destillat nach der Vorschrift unter II Nr. 31 (s. S. 76) mit Milch und eisenhaltiger Salzsäure auf Formaldehyd geprüft.

Waren Ameisensäure oder deren Salze oder Verbindungen im Weine vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit oder wenigstens das unmittelbar nach Beendigung des Kochens sich abscheidende Eiweiss violett.

§ 18.

Nachweis und Bestimmung der Benzoesäure.

Die von von der Heide und Jacob¹⁾ angegebene Methode der Abscheidung und Erkennung liegt der nachstehenden amtlichen Anweisung zu Grunde. Sie beruht auf der Ausschüttelung mit Aether und Oxydation mit Permanganat und nochmaligem Ausschütteln mit Aether. Der so erhaltene Rückstand wird der Mohlerschen Reaktion unterworfen. Da etwa anwesende Zimtsäure bei der angegebenen Arbeitsweise zu Benzoesäure oxydiert wird, ist die Reaktion nur bei Abwesenheit der Zimtsäure (§ 19 S. 46) beweisend. Zur Bestimmung, wird in gleicher Weise ausgeschüttelt und oxydiert, dann die Benzoesäure absublimiert in Alkohol gelöst und titriert. Die amtliche Anweisung lautet:

29. Nachweis und Bestimmung der Benzoesäure.**a) Nachweis der Benzoesäure.****Abscheidung der Benzoesäure.**

100 *ccm* Wein werden mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad auf 10 *ccm* eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 19, 137 (1910).

Schwefelsäure angesäuert und in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Flüssigkeit wird mit 40 *ccm* Aether kräftig ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zweimal mit je 5 *ccm* Wasser gewaschen und mit 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ normaler Alkalilauge ausgeschüttelt.

Die alkalische wässrige Lösung ¹⁾ erwärmt man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad und setzt tropfenweise 5%ige Kaliumpermanganatlösung solange hinzu, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt. Sodann zerstört man das überschüssige Permanganat durch tropfenweisen Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und bringt das ausgeschiedene Mangandioxyd durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfitlösung gerade in Lösung.

Die klare farblose Flüssigkeit wird mit 25 *ccm* Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zweimal mit je 5 *ccm* Wasser gewaschen und mit 2 *ccm* $\frac{1}{2}$ normaler Natronlauge ausgeschüttelt.

Erkennung der Benzoessäure.

Der Nachweis der Benzoessäure in dem alkalischen Auszug ist nach einem der beiden folgenden Verfahren zu führen.

a) Der alkalische Auszug wird in einem Probierrohr bei 110 bis 115° zur Trockene eingedampft. Man erhitzt alsdann den erkalteten Rückstand mit 0,5 *ccm* eines Gemisches aus 40 Teilen konzentrierter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,840 und 20 Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,480 20 Minuten im siedenden Wasserbade ¹⁾, setzt 1 *ccm* Wasser hinzu und übersättigt nach dem Erkalten mit Ammoniak. Das Gemisch wird aufgekocht, abgekühlt und tropfenweise mit einer 10%igen Lösung von reinem Natriumsulfid überschichtet. Waren Benzoessäure oder deren Salze oder Verbindungen im Weine vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit stark rot.

β) Der alkalische Auszug wird in einem Silbertiegel (Gewicht etwa 28 g, Höhe 4 cm, Bodenweite 2 cm) auf dem siedenden Wasserbade zur Trockene eingedampft. Man gibt alsdann 2 g grobgepulvertes Aetzkali hinzu, stellt den Tiegel so tief in ein Tondreieck, dass der Tiegelboden von der Oeffnung eines Bunsenbrenners bei 3 cm hoher Flamme $2\frac{1}{2}$ cm entfernt ist und die Flammenspitze beinahe die ganze Bodenfläche berührt. Nachdem das Aetzkali unter Umrühren mit einem starken Platindraht innerhalb 35 bis 45 Sekunden geschmolzen ist, wird die Schmelze weitere 2 bis höchstens $2\frac{1}{2}$ Minuten erhitzt, sodann in Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 25 *ccm* Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird zweimal mit je 5 *ccm* Wasser gewaschen und in einer Porzellanschale nach Zusatz von 1 *ccm* Wasser bei mäßiger Wärme verdunstet. Den Rückstand prüft man nach der Vorschrift unter II Nr. 19 a (s. S. 42) mit frisch verdünnter Ferrichloridlösung auf Salicylsäure. Waren Benzoessäure oder deren Salze oder Verbindungen im Weine vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich violett.

b) Bestimmung der Benzoessäure.

100 *ccm* Wein werden mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad auf etwa 10 *ccm* eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Nachspülen der Schale mit Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Flüssigkeit wird mit 40 *ccm* Aether kräftig durchgeschüttelt. Nachdem sich die Schichten scharf getrennt haben, wird die saure Flüssigkeit abgelassen, die ätherische Lösung zweimal mit je 3 *ccm* Wasser gewaschen, das Waschwasser mit der sauren Flüssigkeit vereinigt und die ätherische Lösung alsdann mit 10 *ccm* $\frac{1}{4}$ normaler Alkalilauge ausgeschüttelt. Man trennt die alkalische Lösung vom Aether, führt mit diesem noch weitere vier Ausschüttelungen der sauren Flüssigkeit aus und verfährt mit den so erhaltenen ätherischen Lösungen unter Verwendung der gleichen Lauge in derselben Weise wie vorher.

¹⁾ Phenolphthalein darf der Flüssigkeit zur Prüfung auf ihre alkalische Reaktion nicht zugesetzt werden.

²⁾ Nach den Erfahrungen unseres Laboratoriums versagt die Reaktion unter Umständen, wenn man zur Ueberführung in Dinitrobenzoessäure nur im Wasserbade erhitzt. Wir sind deshalb (vergl. R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl., 469) wieder zu der ursprünglichen Mohlerschen Vorschrift zurückgekehrt, wonach man im Oelbad — einem Bechergläschen mit Paraffinöl — langsam auf 240° erhitzen soll. Von der Heide und Jacob geben an, dass beim Erhitzen über 130° die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend abnehme.

Man lässt nun die wässrige alkalische Lauge in eine Porzellanschale ab, wäscht den Aether noch zweimal mit je 3 *ccm* Wasser, gibt das Waschwasser zu der alkalischen Flüssigkeit und erwärmt diese auf dem Wasserbade. Man setzt sodann tropfenweise solange gesättigte Kaliumpermanganatlösung zu, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt, zerstört das überschüssige Permanganat durch tropfenweisen Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und bringt das ausgeschiedene Mangandioxyd durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfitlösung gerade in Lösung. Die klare, farblose Flüssigkeit wird viermal mit je 15 *ccm* Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge wäscht man zweimal mit je 5 *ccm* Wasser, lässt sie in einem trockenen Becherglas $\frac{1}{2}$ Stunde absetzen und filtriert sodann die Lösung durch einen in ein Trichterrohr eingeschobenen 2 *cm* langen entfetteten Wattestopfen in ein Destillierkölbchen. Hierauf destilliert man den Aether aus einem Wasserbade von 37 bis 38° ab, spült den Rückstand mit 8 bis 10 *ccm* Aether in ein Probierrohr von 16 *cm* Länge und 1 $\frac{1}{2}$ *cm* lichter Weite und destilliert den Aether nach Zugabe einiger Stäubchen Bimssteinpulver aus dem Wasserbade bei 37 bis 38° ab. Der trockene Rückstand wird alsdann mit 2 *g* trockenem reinen Seesand bedeckt, von dem oberen Teile des Glases durch eine etwa 12 bis 13 *cm* tief eingeschobene Scheibe Filtrierpapier getrennt und in folgender Weise sublimiert:

Als Heizbad verwendet man ein 7 *cm* hohes und 3 $\frac{1}{2}$ *cm* weites Wäagegläschen, welches 4 *cm* hoch mit flüssigem Paraffin gefüllt wird. Die Oeffnung des Wäagegläschens bedeckt man mit einer Scheibe von Kartenpappe, in der sich zwei passende Ausschnitte für das Probierrohr und ein Thermometer befinden. Das Heizbad stellt man auf ein mit Asbesteinlage versehenes Drahtnetz, hängt das mit einem Uhrglas bedeckte Probierrohr senkrecht etwa 4 *cm* tief in das Paraffinöl und erhitzt eine Stunde auf 180 bis 190°. Nach Beendigung der Sublimation säubert man das Probierrohr von aussen, macht etwa 1 *cm* unterhalb des Sublimatansatzes einen scharfen Feilstrich und sprengt den unteren Teil des Glases durch einen glühenden Glasstab ab. Alsdann löst man das Sublimat in neutralem Alkohol und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ normaler Alkalilauge.

Berechnung: Wurden bei der Titration *a ccm* $\frac{1}{10}$ normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,122 \cdot a \text{ g Benzoessäure.}$$

§ 19.

Nachweis der Zimtsäure.

Der Nachweis der Zimtsäure beruht darauf, dass dieselbe bei der Oxydation mit Permanganat zunächst in Benzaldehyd übergeht. Bei weiterer Oxydation entsteht dann Benzoessäure, deshalb darf nur in der Kälte mit einer geringen Menge Permanganatlösung behandelt werden.

Die amtliche Anweisung lautet:

100 *ccm* Wein werden mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad auf etwa 10 *ccm* eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Flüssigkeit wird mit 40 *ccm* Aether kräftig durchgeschüttelt, die ätherische Lösung zweimal mit je 5 *ccm* Wasser gewaschen und schliesslich mit 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ normaler Alkalilauge ausgeschüttelt. Die wässrige alkalische Lösung wird kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit etwa 1 *ccm* 1%iger Permanganatlösung versetzt.

Waren Zimtsäure oder deren Salze oder Verbindungen im Weine vorhanden, so ist nach einigen Sekunden ein Geruch nach Benzaldehyd deutlich wahrzunehmen.

§ 20.

Bestimmung der Ester.

C. Schmitt¹⁾ hat zur Bestimmung der Ester folgendes Verfahren angegeben.

¹⁾ Die Weine des Herzoglich Nassauischen Kabinettkellers. Berlin 1893, S. 60; Ztschrift. f. anal. Chem. 35, 380 (1896).

25 *ccm* Wein werden mit 50 *ccm* kohlenstoffsaurem destilliertem Wasser verdünnt und unter Benutzung von Lackmuspapier mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge titriert. Andere 25 *ccm* Wein werden mit 50 *ccm* $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge versetzt und 24 Stunden in einem verschlossenen Glase stehen gelassen. Hierauf setzt man, je nach dem Säuregehalt des Weines, 30—35 *ccm* $\frac{1}{10}$ Normalsäure zu und titriert wieder wie oben mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge unter Benutzung von Lackmuspapier. Zieht man von der Gesamtmenge der beim zweiten Versuch verbrauchten $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge die Menge der zugesetzten $\frac{1}{10}$ Säure ab, so findet man die zur Sättigung der freien Säure und die zur Verseifung der Ester erforderliche Menge der $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge. Zieht man hiervon die beim ersten Versuch verbrauchten (zur Sättigung der freien Säure erforderlichen) Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge ab, so findet man die zur Verseifung der Gesamtestermenge erforderlichen Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge. Rechnet man aus dem wirklichen Verbrauch die Menge aus, welche 100 *ccm* Wein erfordern würden, so erhält man den Wert, den Schmitt die Esterzahl nennt.

In gleicher Weise kann man auch nach Schmitt die Menge der flüchtigen Ester ermitteln, indem man aus 100 *ccm* Wein in ein 100 *ccm*-Kölbchen bei kleiner Flamme 90 *ccm* abdestilliert, das Destillat mit kohlenstoffsaurem Wasser zur Marke auffüllt und 1) in 25 *ccm* nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 25 *ccm* absolutem neutralem Alkohol mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali die freie flüchtige Säure titriert und 2) 25 *ccm* mit 25 *ccm* absolutem neutralem Alkohol und 25 *ccm* $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge $\frac{1}{2}$ —1 Stunde verschlossen stehen lässt und hierauf den Kaliüberschuss mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurückmischt. Die Differenz zwischen dem unter 2) und 1) gefundenen, auf 100 *ccm* Wein berechneten Kaliverbrauch in Kubikzentimetern gibt die Esterzahl der flüchtigen Ester.

Die Ester sind zweifellos in hervorragendem Maße beteiligt an dem Geschmack und die flüchtigen Ester auch an dem Geruch des Weines. Doch ist, wie W. Seifert¹⁾ nachwies, die Menge der Ester oder der flüchtigen Ester keineswegs als Maßstab für die Güte des Weines anzusehen, wie Schmitt geglaubt hat.²⁾

Auch die von Windisch³⁾ angegebene Bestimmung der Ester der einzelnen flüchtigen Fettsäuren wird in dieser Hinsicht kaum einen bestimmteren Anhalt liefern. Ebensowenig dürfte dies bezüglich der übrigen am Bouquet beteiligten Stoffe, soweit man deren Natur überhaupt kennt (höhere Alkohole, Aether, Aldehyde etc.), der Fall sein. Ich beschränke mich deshalb auch darauf, die Vorschläge von K. Windisch⁴⁾ hier nur zu erwähnen, nach welchen man den Gehalt an höheren Alkoholen⁵⁾ in derselben Weise bestimmen, bezw. einen Aldehydgehalt (der sich übrigens wohl in jedem Weine finden wird) in gleicher Weise nachweisen soll wie es bei Branntweinen ausgeführt zu werden pflegt.

¹⁾ Ztschrft. f. Nahrungsmittelunters. u. Hyg. **7**, 125; Ztschrft. f. anal. Chem. **35**, 381.

²⁾ Bei der geringen praktischen Bedeutung, welche die ganze Esterbestimmung (gegen die überhaupt von verschiedenen Seiten berechnete Elnwände erhoben worden sind) hat, kann ich mich hinsichtlich der Vorschläge Windischs (seine Untersuchung des Weines, S. 197 ff.), grössere Weinmengen anzuwenden, sowie statt der Schmittschen Esterzahlen die auf die Weinsäure-, bezw. Essigsäureäthylester berechneten Mengen anzugeben, mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

³⁾ Dessen chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin 1896, bei Julius Springer, S. 204.

⁴⁾ Ebenda S. 213 u. 214.

⁵⁾ Ztschrft. f. anal. Chem., **31**, A. V. u. E. 2 (1892).

§ 21.

Bestimmung des Glycerins.

Die amtliche Anweisung lautet:

11. Bestimmung des Glycerins.

Die Wahl zwischen den folgenden beiden Verfahren (A, B) bleibt dem Ermessen des Sachverständigen überlassen. Das Verfahren unter B ist jedoch nicht anwendbar auf Weine, die Mannit enthalten. Mannit kann wie folgt nachgewiesen werden. Man lässt einige Kubikzentimeter Wein bei niedriger Temperatur auf einem Uhrglas langsam verdunsten. Bei Anwesenheit von mindestens 1 g Mannit in 1 l Wein kristallisiert der Mannit innerhalb von 24 Stunden in Form von sehr feinen seidenartigen Nadeln aus¹⁾.

In dem Untersuchungsbefund ist das Verfahren zu bezeichnen, nach welchem das Glycerin bestimmt worden ist.

A. Kalkverfahren.

a) In Weinen mit weniger als 20 g Zucker in 1 l.

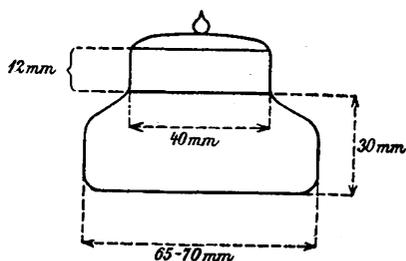
Man dampft 100 *ccm* Wein in einer Nickelschale von 150 *ccm* Inhalt auf dem Wasserbad auf etwa 10 *ccm* ein und versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand²⁾ und mit Kalkmilch von 40% Calciumhydroxyd bis zur stark alkalischen Reaktion. Sodann wird das Gemisch unter beständigem Umrühren und Abstreichen der an der Schalenwand haftenden Teile mit einem Spatel zu einem zähen Schlamme eingedampft und nach dem Erkalten mit Hilfe des Spatels unter Zusatz von 5 *ccm* absolutem Alkohol zu einem feinen Brei zerrieben. Man erwärmt die Schale alsdann auf dem Wasserbade, setzt unter Umrühren 10 bis 12 *ccm* Alkohol von 96 Maßprozent hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden des Alkohols und giesst die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100-*ccm*-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10 bis 12 *ccm* Alkohol von 96 Maßprozent wiederum heiss ausgezogen, der Auszug in das 100-*ccm*-Kölbchen gegossen und dieses Verfahren solange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 *ccm* beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol von 96 Maßprozent ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° ab und füllt ihn mit Alkohol von gleicher Stärke auf 100 *ccm* auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man den alkoholischen Auszug durch ein bedecktes, trocknes Faltenfilter in einen eingeteilten Glaszylinder. 90 *ccm* des Filtrats oder, wenn dessen Menge nicht ausreicht, 80 *ccm* werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem Wasserbad unter Vermeiden des Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung in einen eingeteilten Glaszylinder von 50 *ccm* Inhalt mit eingeschlifftem Glasstopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absolutem Alkohol nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 15 *ccm* beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 *ccm* absoluten Aether und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Zylinder bleibt solange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist. Hierauf giesst man die Lösung in ein Wäggläschen mit eingeschlifftem Glasstopfen. (Eine

¹⁾ Zur quantitativen Bestimmung des Mannits verdampft man nach U. Gayon und E. Dubourg [Annales de l'Institut Pasteur; Ztschrft. f. anal. Chem. **35**, 384 (1896)] 50 *ccm* Wein (nach anderen Forschern mehr und behandelt dann auch mit grösseren Sand- und Alkoholmengen) auf dem Wasserbade zum Sirup, lässt das Extrakt 2–3 Tage an einem kühlen Orte kristallisieren und mischt es dann mit 2 g feinem geglühtem Sand. Man verreibt diese Masse mit 100 *ccm* mit Mannit gesättigtem 85%igem Alkohol, die man nach und nach zusetzt, filtriert und lässt wenigstens 2 Stunden abtropfen. Man digeriert alsdann den Rückstand eine Stunde mit 100 *ccm* 85%igem Alkohol bei 100° (am Rückflusskühler), lässt erkalten und destilliert von der erhaltenen Lösung $\frac{4}{5}$ ab. Hierauf behandelt man mit Tierkohle, filtriert, wäscht die Tierkohle noch zweimal mit je 50 *ccm* siedendem 85%igem Alkohol aus und verdunstet schliesslich bei 60° C. Es verbleibt reiner Mannit.

²⁾ Den Quarzsand stellt man aus gewaschenen Kieselsteinen durch Glühen, Abschrecken derselben in Wasser und darauffolgendes Zerstossen in einem Mörser und Absieben des gröbsten und feinsten Anteils dar. Derselbe wird mit verdünnter Salzsäure in einer Porzellanschale ausgekocht und solange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert.

geeignete Form ist nebenstehend abgebildet (Fig. 22). Nachdem man den Glaszylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Raumteilen absolutem Aether nachgewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls in das Wäagegläschen gegossen hat, verdunstet man die Flüssigkeit auf einem geschlossenen heissen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wäagegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Wäagegläschen in einen Trockenschrank mit 5 cm hohen, je 10 cm tiefen und breiten Zellen, zwischen dessen Doppelwandungen destilliertes Wasser lebhaft siedet. Jede Zelle wird durch eine Tür verschlossen, welche oben und unten je drei Zugöffnungen von 2 mm Durchmesser besitzt. Nach einstündigem Trocknen des Wäagegläschens lässt man es im Exsikkator erkalten und wägt.

Fig. 22.



Berechnung: Wurden bei Verwendung von 90 ccm Filtrat a g Glycerin gewogen, so sind in 1 l Wein enthalten:

$$x = 11,11 \cdot a \text{ g Glycerin.}$$

Bei Verwendung von 80 ccm Filtrat lautet die Formel:

$$x = 12,5 \cdot a \text{ g Glycerin.}$$

Die offizielle Methode, die mit nur geringen Abänderungen die gleiche ist, welche durch die Arbeit von Neubauer und Borgmann¹⁾ in die Weinanalyse eingeführt wurde und in ihrer jetzigen Gestalt namentlich noch die Arbeiten von Barth²⁾ und von Kulisch³⁾ berücksichtigt, gibt bekanntermaßen kein reines Glycerin, sondern sie ist als eine konventionelle zu bezeichnen, die ein mit stickstoffhaltigen und anderen organischen Körpern, sowie mit Mineralstoffen verunreinigtes Glycerin liefert, bei der aber andererseits gewisse Verluste an Glycerin nicht zu vermeiden sind. Sie erfordert deshalb, um übereinstimmende Werte zu liefern, peinlich genaues Einhalten der angegebenen Versuchsbedingungen.

Zur Ausführung der Methode ist noch zu bemerken, dass man statt der Nickelschale ohne Schaden eine Porzellanschale verwenden kann, weiter, dass man auch beim ersten Ausziehen des mit Kalkmilch eingedampften Rückstandes mit Alkohol wallendes Sieden vermeiden muss, sowie, dass man zum Filtrieren der auf 100 ccm gebrachten alkoholischen Auszüge ein kleines Faltenfilter (von nicht über 7 cm Durchmesser) anwenden muss, weil man andernfalls meist keine 90 ccm Filtrat erhält⁴⁾.

Ferner ist hervorzuheben, dass sich unter Umständen der durch Aether aus der alkoholischen Glycerinlösung ausgefällte Niederschlag auch bei sehr langem Stehen nicht festhaftend an den Gefässwänden abscheidet, so dass man die einzudunstende Lösung des Glycerins nicht klar abgiessen kann.

In diesen Fällen muss der dann krümelige Niederschlag abfiltriert und das Filterchen mit einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Raumteil Aether nachgewaschen werden. Die Genauigkeit derartiger Bestimmungen ist aber dann doch meist nicht so gross wie bei normal verlaufenden Fällen, was bei der Ableitung von Schlüssen aus dem Glycerinwert zu beachten ist.

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **17**, 442 (1878).

²⁾ Pharm. Zentralhalle **25**, 483 (1884), und **27**, 244 (1886); Ztschrft. f. anal. Chem. **24**, 277 (1885), und **28**, 643 (1889).

³⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 280; Ztschrft. f. anal. Chem. **35**, 386 (1896).

⁴⁾ Tritt dies doch einmal ein, so verwendet man etwas weniger, muss dies aber natürlich bei der Berechnung berücksichtigen.

Der durch Aether aus der alkoholischen Glycerinlösung gefällte Bodensatz zeigt zuweilen eine Kristallausscheidung (manchmal grosse Kristallnadeln) von Mannit. (s. S. 48).

Die Verwendung eines Zellentrockenschrankes wie ihn die amtliche Anweisung vorschreibt, ist deshalb unbedingt erforderlich, weil Glycerin aus stark konzentrierter Lösung bei 100° etwas flüchtig ist. Der so entstehende Verlust wird dadurch eingeschränkt und stets auf gleicher Höhe gehalten, dass das Trocknen in kleinen Kästchen von bestimmten Maßen erfolgt.

b) In Weinen mit 20 g oder mehr Zucker in 1 l.

Man dampft 50 ccm Wein in einer Nickelschale von 150 ccm Inhalt auf dem Wasserbad auf etwa die Hälfte ein und setzt Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Die Flüssigkeit wird unter Verwendung von kleinen Mengen heissem Wasser zum Nachspülen in einen geräumigen Kolben übergeführt. Nach dem Erkalten setzt man alsdann unter Umschwenken 150 ccm Alkohol von 96 Maßprozent in kleinen Anteilen hinzu, schüttelt kräftig durch, saugt den Niederschlag auf einer Porzellannutsche mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ab und wäscht ihn mehrere Male mit Alkohol von 96 Maßprozent gut aus. Das Filtrat wird auf etwa 10 ccm eingedampft, mit etwa 1 g Quarzsand und einer hinreichenden Menge Kalkmilch versetzt und nach der Vorschrift unter a weiterbehandelt.

Berechnung: Würden bei Verwendung von 90 ccm Filtrat a g Glycerin gewogen, so sind in 1 l Wein enthalten:

$$x = 22,22 . a \text{ g Glycerin.}$$

Bei Verwendung von 80 ccm Filtrat lautet die Formel:

$$x = 25 . a \text{ g Glycerin.}$$

B. Jodidverfahren.

Das Glycerin wird mit Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid übergeführt, dieses durch Silbernitratlösung zersetzt und die Menge des entstandenen Silberjodids bestimmt.

Ein zweckmäßiger Apparat für die Ausführung der Bestimmung ist hierneben abgebildet. Fig. 23. Er besteht aus dem etwa 40 ccm fassenden Siedekölbchen *A* mit dem eingeschlifften Kühlrohr *B*: in dieses ist ein Gaseinleitungsrohr eingeschmolzen, das bis auf den Boden von *A* reicht. Das obere Ende des Kühlrohrs ist durch das lose aufzusetzende, oben geschlossene Röhrchen *C* als Waschgefäß ausgebildet und trägt mittels eines Glasschliffs das aus den Teilen *D* und *E* bestehende Zersetzungsgefäß. *F* zeigt den zusammengesetzten Apparat.

Zur Ausführung der Bestimmung werden die folgenden Reagenzien verwendet:

1. Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,96;
2. Aufschwemmung von rotem Phosphor ¹⁾ in der zehnfachen Menge Wasser;
3. alkoholische Silbernitratlösung, erhalten durch Auflösen von 40 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und Auffüllen mit reinem absoluten Alkohol auf 1 l¹¹⁾.

Die Bestimmung selbst wird wie folgt vorgenommen:

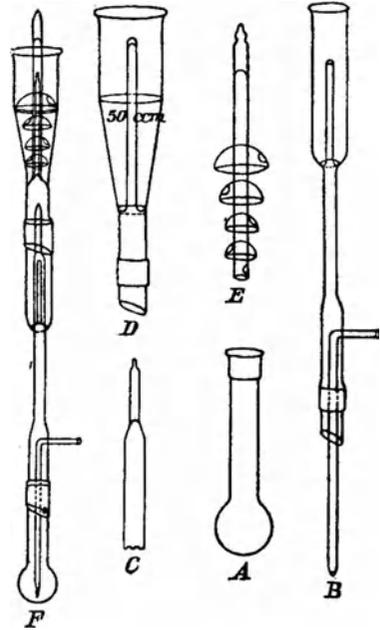
100 ccm Wein werden in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt gebracht und mit einer kleinen Menge Tannin und Bariumacetat — von letzterem genügen in der Regel 2 ccm einer etwa 30%igen Lösung — versetzt. Alsdann destilliert man unter Verwendung von Korkstopfen 70 ccm ab, führt den Rückstand unter Nachspülen mit Wasser in ein Messkölbchen von 50 ccm (bei Süsswein von 100 ccm) Inhalt über und füllt mit Wasser bei 15° bis zur Marke auf.

¹⁾ Die Brauchbarkeit des Phosphors ist durch einen blinden Versuch festzustellen. Bildet sich hierbei in der Zersetzungsanordnung ein schwarzer Beschlag — ein leichter brauner Anflug kann vernachlässigt werden —, so ist der Phosphor in folgender Weise zu reinigen: 10 g roter Phosphor werden in einer braunen Flasche mit etwa 500 ccm Wasser übergossen und nach dem Absetzen mit 10 ccm einer wässrigen Jod-Kaliumjodid-Lösung, die 5% freies Jod enthält, versetzt. Darauf wird sofort kräftig umgeschüttelt. Man wiederholt das Zusetzen der Jodlösung nach jedesmaligem Absetzen des Phosphors und das Umschütteln etwa 10 mal. Nach dem Abheben der überstehenden Lösung und dreimaligem Auswaschen mit Wasser ist der Phosphor gebrauchsfertig.

¹¹⁾ Ist die Lösung nicht völlig klar, so muss sie filtriert werden.

Nach dem Absetzen des Niederschlags werden 5 *ccm* der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit und 15 *ccm* Jodwasserstoffsäure in das Siedekölbchen gebracht, nachdem das Waschgefäß mit 5 *ccm* der durchgeschüttelten Phosphoraufschwemmung beschickt und das Zersetzungsgefäß mit etwa 50 *ccm* klarer alkoholischer Silbernitratlösung gefüllt worden ist. Sodann wird der Apparat zusammengefügt, durch das Gaseinleitungsrohr gewaschenes und getrocknetes Kohlendioxyd — etwa 3 Blasen in der Sekunde — eingeleitet und der Inhalt des Kölbchens, zweckmäßig mittels eines Phosphorsäurebads oder dergleichen, zum langsamen Sieden gebracht. Der Siedering soll allmählich bis zur halben Höhe des Kühlrohrs emporsteigen. Zum Erhitzen bedient man sich zweckmäßig eines genau regulierbaren Brenners, dessen Mündung mit einem Kupferdrahtgewebe bedeckt ist, damit die Flamme auch bei der kleinsten Einstellung nicht zurückschlagen kann.

Fig. 23.



In der Regel ist alles Glycerin in Isopropyljodid übergeführt, wenn im Zersetzungsgefäß eine Abscheidung von Silberjodid nicht mehr wahrzunehmen ist. Dies ist bei trocknen Weinen in der Regel schon 1½ bis 2 Stunden, bei Süßweinen etwa 3 Stunden nach Beginn des Versuchs der Fall. Man unterbricht den Versuch bei trocknen Weinen nach 2½, bei Süßweinen nach 4 Stunden.

Die Silbernitratlösung und der Niederschlag werden unter Nachspülen mit Wasser in ein Becherglas von etwa 600 *ccm* Inhalt übergeführt und die Flüssigkeit nach Zusatz von 5–10 Tropfen verdünnter Salpetersäure mit Wasser auf ungefähr 500 *ccm* gebracht. Man erhitzt das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, lässt es an einem vor Licht geschützten Orte erkalten und filtriert durch einen bei 130° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrockneten Goochtiiegel mit Asbesteinlage oder einen gleichbehandelten Platinfiltertiegel oder ein gleichbehandeltes Asbestfilterröhrchen. Der Niederschlag wird mit salpetersäurehaltigem Wasser, sodann mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, schliesslich mit Alkohol ausgewaschen und bei 130° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet. Alsdann lässt man im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Wurden *a g* Silberjodid gewogen, so sind in 1 *l* Wein enthalten:
 bei trockenem Weine $x = 39,21 \cdot a \text{ g}$,
 bei Süßwein $x = 78,42 \cdot a \text{ g}$

Glycerin.

§ 22.

Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers im Wein geschieht in der Regel durch Ermittlung derjenigen Menge von zweiwertigem Kupfer, welche durch den vorhandenen Zucker reduziert werden kann. Die in Betracht kommenden Zuckerarten, mit Ausnahme des Rohrzuckers, wirken direkt reduzierend, der Rohrzucker muss zum Zwecke seiner Bestimmung nach diesem Prinzip erst in reduzierenden Zucker (Invertzucker) umgewandelt (invertiert) werden. Die Menge des reduzierten zweiwertigen Kupfers bestimmt man entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch. Bei der Bestimmung mehrerer Zuckerarten nebeneinander zieht man auch die Polarisation (§ 23) heran.

Hinsichtlich der Begründung der nachstehenden Vorschriften der amtlichen Anweisung verweise ich ausdrücklich auf die Abhandlung von W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **59**, 415 (1920).

Die amtliche Anweisung lautet:

12. Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht bei Weinen mit nicht mehr als 5 g Zucker in 1 l maßanalytisch oder gewichtsanalytisch. Bei höherem Zuckergehalt ist das gewichtsanalytische Verfahren anzuwenden.

Handelt es sich um die Feststellung, ob ein Wein Rohrzucker enthält, so ist die Prüfung auf dessen Vorhandensein unverzüglich vorzunehmen oder bei trocknen Weinen das Fortschreiten des Inversionsvorganges in der Weise aufzuhalten, dass der Wein genau neutralisiert und in einer zu $\frac{3}{4}$ gefüllten, fest verkorkten und zugebundenen Flasche im Wasserbade 15 Minuten auf etwa 80° erhitzt wird.

Anmerkung: Bei Verwendung derart haltbar gemachten Weines finden die folgenden Vorschriften zur Bestimmung des Zuckers und der Polarisation sinngemäße Anwendung. Die durch die Neutralisation des Weines bewirkte Raumvermehrung ist zu berücksichtigen. Dies geschieht zweckmäßig, indem man bei der Abmessung der bei den einzelnen Bestimmungen vorgeschriebenen Mengen Wein und zunächst auch bei der Ausrechnung der Ergebnisse so verfährt, als läge unveränderter Wein vor, und dann das Ergebnis, wenn bei der Haltbarmachung zu 1000 ccm Wein a ccm Lauge zugefügt wurden, mit $(1 + 0,001 \cdot a)$ multipliziert.

A. Bestimmung des Zuckers in trocknen Weinen.

a) Maßanalytisches Verfahren.

Zur Ausführung der Bestimmung werden die folgenden Lösungen verwendet:

Natriumthiosulfatlösung. Man löst 24,8 g reines, kristallisiertes Natriumthiosulfat in Wasser und füllt zu 1 l auf. Diese Lösung wird gegen eine Kaliumbichromatlösung, die 4,9033 g wiederholt umkristallisiertes Kaliumbichromat in 1 l enthält¹⁾, in folgender Weise eingestellt: Man gibt 15 ccm einer 10%igen jodstofffreien Kaliumjodidlösung in ein Kölbchen mit eingeschlifftem Glasstopfen von etwa 250 ccm Inhalt, fügt 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12, ferner 100 ccm Wasser und unter tüchtigem Umschütteln 20 ccm der Kaliumbichromatlösung hinzu. Nach viertelstündigem Stehen des verschlossenen Kölbchens lässt man unter Umschütteln von der Natriumthiosulfatlösung zufließen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch gelblich ist, etwas Stärkelösung hinzu und lässt unter jeweiligem kräftigen Schütteln noch so viel Natriumthiosulfatlösung vorsichtig zufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt.

Fehlingsche Lösung. Zur Herstellung von Fehlingscher Lösung dienen die folgenden Lösungen:

Kupfersulfatlösung. 69,2 g reines, einmal aus salpetersäurehaltigem, dann nochmals aus nicht angesäuertem Wasser umkristallisiertes Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu einem Liter gelöst. Die Lösung ist erforderlichenfalls zu filtrieren.

Alkalische Seignettesalzlösung. 343 g reines Kaliumnatriumtartrat und 100 g festes, mit Alkohol gereinigtes Aetznatron werden mit Wasser zu 1 l gelöst und die Lösung unter möglichstem Abschluss von Luft durch Asbest filtriert.

Da das feste Aetznatron von wechselndem Wasser- und Carbonatgehalt ist, empfiehlt es sich mehr statt 100 g abzuwiegen, das Seignettesalz für sich in 800 ccm zu lösen und dazu 200 ccm 12,5 normale Natronlauge zuzufügen. Zu ihrer Herstellung kann folgendes Verfahren dienen. Man löst zunächst 500 g mit Alkohol gereinigtes Aetznatron in etwa 800 ccm

¹⁾ Die Lösung enthält $\frac{1}{60}$ Molekül Bichromat im Liter, 1 ccm entspricht also 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung; verbraucht man also bei der Titerstellung für 20 ccm a ccm Thiosulfatlösung, so entsprechen $\frac{20}{a}$ der letzteren 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung.

ausgekochtem destilliertem Wasser auf, verdünnt 10 *ccm* dieser Lösung nach dem Erkalten auf 100 *ccm* und titriert 20 *ccm* dieser Verdünnung mit Normal säure unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Werden hierbei *a ccm* Normal säure verbraucht, so ist die Lauge im Verhältnis 25 : *a* mit ausgekochtem Wasser zu verdünnen.

Die beiden Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

Die Einstellung des Titors der Fehlingschen Lösung wird in folgender Weise vorgenommen: 10 *ccm* Kupfersulfatlösung und 10 *ccm* alkalische Seignettesalzlösung werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 250 *ccm* Inhalt mit 20 *ccm* Wasser versetzt und unter Benutzung eines Drahtnetzes und einer darübergelegten Asbestpappe mit kreisförmigem Ausschnitt von 6,5 *cm* Durchmesser rasch zum Sieden erhitzt. Sobald die Flüssigkeit kräftig siedet, wird die Flamme verkleinert und die Flüssigkeit genau 2 Minuten im Sieden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit unter fließendem Wasser schnell und vollständig abgekühlt, dann mit 20 *ccm* 10%iger jodstofffreier Kaliumjodidlösung und hierauf mit 15 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 versetzt. Sofort, nachdem diese Zusätze erfolgt sind, titriert man das ausgeschiedene Jod mit der Natriumthiosulfatlösung. Hierbei gibt man gegen Schluss ein wenig Stärkelösung zu. Der Endpunkt ist erreicht, sobald die schmutzigglaue Farbe der Jodstärke in reines Rahmgelb umschlägt und auch nach Umschwenken binnen einiger Minuten nicht wiederkehrt.

Die Bestimmung des Zuckers selbst wird wie folgt vorgenommen:

50 *ccm* Wein werden mit 5 *ccm* Bleiessig ¹⁾ versetzt. Nach kräftigem Durchschütteln trennt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Abschleudern oder Filtrieren. Von der klaren Flüssigkeit misst man in einem 50 *ccm* fassenden eingeteilten Messzylinder 27,5 *ccm* ab, versetzt sie mit einer zur vollständigen Fällung des Bleiüberschusses ausreichenden Menge kalt gesättigter Natriumsulfatlösung und füllt nach 3 bis 4 Stunden mit Wasser auf 50 *ccm* auf. Nach dem Umschütteln filtriert man oder trennt durch Abschleudern von dem Niederschlage.

20 *ccm* der so gewonnenen Flüssigkeit (entsprechend 10 *ccm* Wein) gibt man in einen Erlenmeyerkolben von etwa 250 *ccm* Inhalt zu einem Gemische von 10 *ccm* Kupfersulfatlösung und 10 *ccm* alkalischer Seignettesalzlösung. Alsdann verfährt man weiter, wie dies vorstehend bei der Einstellung des Titors der Fehlingschen Lösung beschrieben worden ist, nur ist der Zusatz von 20 *ccm* Wasser zu unterlassen.

Berechnung: Wurden verbraucht:

a ccm Natriumthiosulfatlösung zur Bestimmung des Titors dieser Lösung gegen 20 *ccm* Kaliumbichromatlösung,

b ccm Natriumthiosulfatlösung zur Bestimmung des Titors von 20 *ccm* der Fehlingschen Lösung,

c ccm Natriumthiosulfatlösung bei der Titration des vorbereiteten Weines, so entsprechen dem Zuckergehalte von 10 *ccm* Wein:

$$x = \frac{20 \cdot (b - c)}{a} \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ normale Jodlösung.}$$

Der dem gefundenen Werte *x* entsprechende Invertzuckergehalt, ausgedrückt in Gramm in 1 Liter, ist aus Tafel IV am Schlusse des Buches zu entnehmen.

b) Gewichtsanalytisches Verfahren.

Zu der Vorschrift über die Vorbereitung für die gewichtsanalytische Zuckerbestimmung sei einleitend allgemein folgendes bemerkt:

Der Wein muss entgeistet werden; um dabei eine Inversion vorhandenen Rohrzuckers zu vermeiden, muss er vorher genau neutralisiert werden. Dabei ist aber ein Ueberschuss an Natronlauge sorgfältig zu vermeiden, damit keine Zerstörung von Zucker beim Eindampfen eintritt.

¹⁾ Zur Darstellung von Bleiessig werden 600 *g* Bleiazetat $[(C_2 H_3 O_2)_2 Pb \cdot 3 H_2 O]$ mit 200 *g* Bleiglätte verrieben und unter Zusatz von 100 *ccm* Wasser in einem bedeckten Gefäß auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Masse gleichmäßig weiss oder rötlichweiss geworden ist. Dann setzt man allmählich in einzelnen Anteilen noch 1900 *ccm* Wasser zu, lässt die trübe Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche absitzen und zieht schliesslich den nahezu klaren Anteil von dem Bodensatz ab. Das spezifische Gewicht des Bleiessigs beträgt 1,23 bis 1,24, sein Bleigehalt etwa 17 Gewichtsprozent.

Die Klärung mit Bleiessig in alkalischer Lösung, sowie die Entfernung des Bleiüberschusses als Bleichlorid kann zu erheblichen Zuckerverlusten führen, deshalb klärt man bei der direkten Bestimmung des reduzierenden Zuckers in schwach saurer Lösung und entfernt den Bleiüberschuss mit Natriumsulfat. In mit Salzsäure invertierten Weinen muss man entweder (bei Süssweinen) vor der Bleiessigklärung die Chlorionen mit Silbernitrat fällen und mit Natriumhydroxyd genau neutralisieren, nach Zusatz von Bleiessig entfernt man dann den Ueberschuss des Bleies und Silbers mit Natriumhydrophosphat oder man klärt (bei trockenen Weinen, bei denen das Silberverfahren zu grosse Verdünnungen bedingen würde) mit Knochenkohle. (S. Ztschrft. f. analyt. Chem. 59, 424—430). (1920.)

Die amtliche Anweisung bestimmt deshalb bei trockenen Weinen:

a) Vorbereitung des Weines zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

100 *ccm* Wein werden mit einer Pipette in eine Porzellanschale eingemessen und, sofern der Wein nicht bereits vor der Haltbarmachung neutralisiert wurde, mit derjenigen Menge Alkalilauge genau neutralisiert, die sich aus der bei der Bestimmung der titrierbaren Säuren (Gesamtsäure) verwendeten Menge Alkalilauge (I Nr. 6) ergibt (s. S. 27).

Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad auf etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Menge eingedampft. Den Schaleninhalt spült man mit Wasser in ein 100-*ccm*-Messkölbchen, gibt nach dem Erkalten 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ normale Essigsäure und 10 *ccm* Bleiessig zu, füllt mit Wasser bei 15° zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter oder schleudert ab. 50 *ccm* des Filtrats bringt man in ein 100-*ccm*-Messkölbchen, versetzt mit einer zur vollständigen Fällung des Bleiüberschusses ausreichenden Menge kalt gesättigter Natriumsulfatlösung, füllt nach 3 bis 4 Stunden zur Marke auf, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat, von welchem 50 *ccm* 25 *ccm* Wein entsprechen, dient zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers¹⁾.

Anmerkung: Enthält der zu untersuchende Wein mehr als 10 *g* Zucker in 1 *l*, so müssen 50 *ccm* des zuletzt erhaltenen Filtrats verdünnt werden. Das Mass der Verdünnung berechnet man, indem man von dem Extraktgehalte des Weines in 1 *l* die Zahl 20 abzieht, die Differenz durch 10 dividirt und das Ergebnis nach oben auf eine ganze Zahl abrundet. Enthielt z. B. der Wein 37,2 *g* Extrakt in 1 *l*, so ist auf das 1,72 fache oder, abgerundet, auf das zweifache Mass zu verdünnen. Dies geschieht, indem man 50 *ccm* des Filtrats bei 15° in einem Messkolben von 100 *ccm* Inhalt mit Wasser zur Marke auffüllt. 50 *ccm* der so erhaltenen, gut durchmischten Flüssigkeit dienen zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

β) Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

In einem etwa 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben werden 25 *ccm* Kupfersulfatlösung, 25 *ccm* Seignettesalzlösung und 50 *ccm* des nach der vorstehenden Vorschrift unter *a* erhaltenen Filtrats gemischt. Hierauf wird die Flüssigkeit sofort unter Benutzung eines Drahtnetzes und einer darüber gelegten Asbestpappe mit kreisförmigem Ausschnitt von 6,5 *cm* Durchmesser so rasch zum Sieden erhitzt, dass das Anwärmen höchstens $3\frac{1}{2}$ bis 4 Minuten in Anspruch nimmt. Sobald die Flüssigkeit kräftig siedet, wird die Flamme verkleinert und die Flüssigkeit genau 2 Minuten im Sieden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit in dem Kolben sofort mit 100 *ccm* luftfreiem kaltem Wasser verdünnt und sogleich unter Verwendung einer Saugpumpe durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen oder einen Goochtiiegel filtriert. Ist die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht mehr deutlich blau gefärbt, so ist die Bestimmung unter Verwendung einer entsprechend geringeren¹⁾ Menge des vorbereiteten Weines zu wiederholen.

Den Niederschlag bringt man mit kaltem Wasser auf das Filter, wäscht ihn dann mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Aether aus. Durch das Filterröhrchen saugt man zunächst unter gelindem, dann unter stärkerem Erhitzen einen

¹⁾ Der nicht verbrauchte Teil des Filtrats wird zur Polarisation verwendet. Vgl. II Nr. 13 (s. S. 61).

¹⁾ Entsprechend der Anmerkung unter *a* verdünnen (so dass doch 50 *ccm* Flüssigkeit zugesetzt werden).

kräftigen Luftstrom. Bei Verwendung eines Goochtiegels wird dieser in einen Platinschuh oder Porzellantiegel gesetzt und auf einem Tondreieck erhitzt.

Nach dem Erkalten im Exsikkator wird das entstandene Kupferoxyd gewogen, die seiner Menge entsprechende Menge Invertzucker aus Tafel V (am Schlusse des Buches) entnommen und auf 1 l Wein umgerechnet 1).

Der amtlichen Anweisung füge ich noch einige Angaben über die Herstellung und Benutzung der Asbestfilterrohre hinzu. Die Asbestfilterrohre bestehen aus schwer schmelzbarem Kaliglas (Verbrennungsrohr) von etwa 12 mm lichter Weite. Sie sind insgesamt etwa 120 mm lang und in ihrer unteren Hälfte, etwa auf 55 mm Länge, bis auf eine lichte Weite von etwa 6 mm ausgezogen. An die Stelle, wo die Verengung des Rohres beginnt, bringt man entweder einen kleinen durchlöchernten Platintrichter oder ein ganz kurzes Stückchen rund geschmolzenen Glasstab. Darauf schichtet man zunächst eine Lage mäÙig festgestopften langfaserigen Asbestos. Das so beschickte Rohr darf bei der Filtration weder Asbestfasern noch Cuprooxyd durchlassen und muss andererseits eine hinreichend grosse Filtriergeschwindigkeit zulassen.

Der verwendete Asbest muss gut mit heisser starker Kalilauge, dann mit heissem Wasser, hierauf mit Salpetersäure und wieder mit heissem Wasser ausgewaschen worden sein, bevor er zur Beschickung der Filterrohre benutzt wird. Ein neu hergerichtes Filterrohr wird auf seine Brauchbarkeit geprüft, indem man nacheinander kochende Fehlingsche Lösung, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, dann heisses Wasser und zuletzt verdünnte Salzsäure durch dasselbe filtriert und es schliesslich auswäscht und trocknet. Der hierbei eintretende Gewichtsverlust darf keinesfalls mehr als 1 mg betragen.

Bei der Benutzung wird die gekühlte Flüssigkeit mit Hilfe der Saugpumpe durch ein gewogenes Asbestfilterrohr filtriert. Man befeuchtet den Asbest vorher mit etwas Wasser. Nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch das Filterrohr gegossen worden ist, bringt man den Niederschlag selbst zweckmäÙig mit kaltem Wasser auf das Filter, weil bei solcher Behandlung das lästige Anhaften des Cuprooxyds an den Gefässwänden nicht in dem MaÙe eintritt, wie bei der Benutzung von heissem Wasser. Ist der Niederschlag vollständig auf das Filter gebracht, so wäscht man ihn gut mit kochendem Wasser aus.

Beim Abfiltrieren setzt man einen kurzhalsigen Trichter lose auf das Asbestfilterrohr; ferner bedient man sich beim Ausgiessen aus dem Erlenmeyerkolben eines Glasstabes, der im übrigen an einer winkelförmigen Umbiegung seines Endes am Kolbenrande aufgehängt werden kann. Während des Filtrierens und Auswaschens achte man darauf, dass die Flüssigkeit im Asbestrohr niemals ganz abläuft.

Ist das Auswaschen beendet, so deckt man mehrmals mit geringen Mengen 96 Volum %igen Alkohol, dann mehrmals mit kleinen Mengen Aether aus. Dann verbindet man das ausgezogene Ende des Rohres mittels eines Kautschukschlauches, der hinreichende Bewegungsfreiheit lässt, mit der Saugpumpe und erhitzt den Asbest im Filterrohr bei horizontaler Lage des letzteren unter beständigem Drehen, wie wenn man ein Glasrohr auszieht, über freier Flamme gelinde zur Vertreibung der letzten Flüssigkeits-

1) Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens oder Goochtiegels geschieht durch Auflösen des Kupferoxyds in heisser konzentrierter Salzsäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether. Trocknen und Erhitzen (beim Asbestfilterröhrchen im Luftstrom).

anteile. Dann erhitzt man stärker und lässt nunmehr die Flamme vorwiegend auf den Teil des Rohres wirken, in dem das Cuprooxyd liegt. Dieses verwandelt sich hierbei unter oft plötzlichem und lebhaftem Aufglühen in Cuprioxyd. Man erhitzt, noch solange weiter, bis das Cuprioxyd infolge der von aussen zugeführten Wärme eben zu glühen beginnt, lässt dann das Filterrohr im Exsikkator erkalten, wägt es und entnimmt den entsprechenden Tafeln, welche Menge Invertzucker, bezw. Glukose der erhaltenen Cuprioxydmenge entspricht.

Statt dass man das ausgeschiedene und abfiltrierte Cuprooxyd in der beschriebenen Weise zu Cuprioxyd oxydiert, kann man es durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Kupfer reduzieren und als solches wägen. Nur darf man auch in diesem Falle nicht versäumen, den Niederschlag im Rohr vor der Behandlung mit Wasserstoff zum schwachen Glühen zu erhitzen, um etwa adsorbierte organische Stoffe zu zerstören. Man muss dann natürlich die für diese Wägungsform geltenden Tabellen benutzen.

γ) Bestimmung des Rohrzuckers.

Die Bestimmung des Rohrzuckers braucht bei trocknen Weinen nur dann ausgeführt zu werden, wenn die Prüfung gemäß der Vorschrift nach II Nr. 14a (s. S. 63) auf die Gegenwart fremder rechtsdrehender Stoffe schliessen lässt.

100 *ccm* Wein werden mit einer Pipette in eine Porzellanschale eingemessen, und, sofern der Wein nicht bereits vor der Haltbarmachung neutralisiert wurde, mit der berechneten Menge Alkalilauge (vgl. II Nr. 6 s. S. 27) genau neutralisiert. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad auf etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Menge eingedampft und mit Wasser in ein 100-*ccm*-Messkölbchen gespült, das auch bei 75 *ccm* eine Marke trägt. Nach dem Erkalten fügt man eine der zugesetzten Menge Alkalilauge äquivalente Menge normale Salzsäure hinzu, füllt mit Wasser zu 75 *ccm* auf, setzt 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 hinzu und erwärmt in einem etwas über 70° warmen Wasserbad auf 67 bis 70°, wozu $2\frac{1}{2}$ bis 5 Minuten erforderlich sind. Auf dieser Temperatur¹⁾ wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Umschwenken erhalten. Alsdann stellt man den Kolben in kaltes Wasser, kühlt schnell auf 15° ab und füllt bei dieser Temperatur zu 100 *ccm* auf. Die invertierte Flüssigkeit giesst man in einen grösseren trocknen Kolben, fügt 1,5 *g* in einem Porzellantiegel frisch ausgeglühte Knochenkohle ¹⁾ hinzu, schüttelt um und filtriert nach einigen Minuten. 50 *ccm* des klaren Filtrats bringt man in ein 100-*ccm*-Messkölbchen, neutralisiert genau mit normaler Natronlauge, fügt 3 Tropfen gesättigte Natriumcarbonatlösung hinzu, schüttelt um und füllt zu 100 *ccm* auf. Von dieser Flüssigkeit oder — wenn nach Zusatz der Natriumcarbonatlösung eine Trübung entsteht — von ihrem Filtrate werden alsbald zur Bestimmung des Invertzuckers gemäß der vorstehenden Vorschrift unter β (s. S. 54) 50 *ccm* (entsprechend 25 *ccm* Wein) verwendet. Der Rest der Flüssigkeit dient zur Bestimmung der Polarisation gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 (s. S. 60).

¹⁾ Die durch ein Thermometer zu kontrollieren und möglichst auf 69° einzustellen ist.

¹⁾ Die Knochenkohle muss fein gemahlen und mit Säure vollständig ausgewaschen sein. Sie darf feuchtes blaues Lackmuspapier nicht röten; eine Auskochung der Kohle mit Salpetersäure darf mit Ammoniummolybdatlösung keine Reaktion auf Phosphorsäure geben. Die Knochenkohle muss ferner folgenden Anforderungen genügen: 13,000 *g* reiner Rohrzucker (vgl. Anmerkung 1 zu II Nr. 13 s. S. 61) werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ normaler Essigsäure und 1 *ccm* 20%iger Kaliumacetatlösung zu 100 *ccm* aufgefüllt. Zu der Lösung gibt man 1,5 *g* der in einem bedeckten Porzellantiegel frisch ausgeglühten Knochenkohle und lässt die Mischung unter zeitweisigem Umschütteln 3 Stunden in einem verschlossenen Kölbchen stehen. Dann filtriert man und bestimmt die Polarisation des Filtrats im 200-*mm*-Rohr; der Drehungswinkel muss wenigstens + 17,2 Kreisgrade oder + 49,7 Ventzkegrade betragen. Ausserdem invertiert man eine Lösung von 13,000 *g* reinem Rohrzucker in 75 *ccm* Wasser nach der obigen Vorschrift unter γ mit Salzsäure, füllt die Lösung nach dem Erkalten auf 15° zu 100 *ccm* auf und versetzt sie mit 1,5 *g* der frisch ausgeglühten Knochenkohle. Man lässt die Mischung unter zeitweisigem Umschütteln in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden stehen. Dann filtriert man und bestimmt die Polarisation des klaren Filtrats im 200-*mm*-Rohre bei 20°. Der Drehungswinkel muss — 5,7 Kreisgrade oder — 16,3 Ventzkegrade betragen.

Anmerkung: Enthält der zu untersuchende Wein mehr als 10 g Zucker in 1 l, so müssen 50 ccm der zuletzt erhaltenen Flüssigkeit gemäß der Vorschrift in der Anmerkung zu II Nr. 12 A b a (s. S. 54) verdünnt und von der verdünnten Flüssigkeit 50 ccm zur Bestimmung des Invertzuckers verwendet werden.

Berechnung: Man rechnet die nach der Inversion des Rohrzuckers mit Salzsäure erhaltene Kupferoxydmenge auf Gramm Invertzucker in 1 l Wein um.

Bezeichnet man mit

- a) die Gramm Invertzucker in 1 l Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,
- b) die Gramm Invertzucker in 1 l Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

so sind in 1 l Wein enthalten:

$$x = 0,95 \cdot (b - a) \text{ g Rohrzucker.}$$

Der Nachweis für die Anwesenheit von Rohrzucker ist nur dann als erbracht anzusehen, wenn auch das Ergebnis der Polarisationsmessung dafür spricht und auch nur dann, wenn nach beiden Verfahren Rohrzuckerwerte von mindestens 2 g in 1 l Wein gefunden werden.

B. Bestimmung des Zuckers in Süssweinen.

(Gewichtsanalytisches Verfahren.)

a) Vorbereitung des Weines zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

Enthält der Süsswein e Gramm Extrakt in 1 l, so bringt man etwa $\frac{5000}{e}$ ccm Wein in ein tariertes Wägeglas mit eingeschlifftem Stopfen, wägt genau ab und berechnet die Raummenge des Weines, indem man sein Gewicht durch das auf Wasser von 4° bezogene spezifische Gewicht des Weines bei 15° teilt¹⁾.

Die gewogene Weinmenge bringt man unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale und neutralisiert den Wein genau mit der berechneten Menge Alkalilauge (vgl. II Nr. 6 s. S. 27). Die Flüssigkeit wird sodann auf dem Wasserbad auf etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Menge eingedampft und mit Wasser in ein 100-ccm-Messkölbchen gespült. Nach dem Erkalten gibt man 5 ccm $\frac{1}{2}$ normale Essigsäure und je nach Bedarf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ der angewandten Raummenge des Weines an Bleiessig zu, füllt mit Wasser bei 15° zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter oder schleudert ab. 50 ccm des Filtrats bringt man in ein 250-ccm-Messkölbchen, versetzt mit einer zur vollständigen Fällung des Bleiüberschusses ausreichenden Menge kalt gesättigter Natriumsulfatlösung, füllt nach 3 bis 4 Stunden zur Marke auf, schüttelt um und filtriert aufs neue oder schleudert ab. Das letzte Filtrat, von welchem 25 ccm dem 20. Teil der angewandten Weinmenge entsprechen, dient zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

b) Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

Der reduzierende Zucker des Weines ist ein Gemisch von Glukose und Fruktose in wechselnden Verhältnissen. Bei den geringen Zuckermengen der trockenen Weine kann man ohne Bedenken, so wie dies auch die amtliche Anweisung vorschreibt, den reduzierenden Zuckers als Invertzucker ausdrücken, also aus dem erhaltenen Kupferoxyd unter der Annahme ausrechnen, dass beide Zuckerarten in gleicher Menge vorlägen, um so mehr, als die Ungenauigkeit der Methoden zur Ermittlung der einzelnen Zuckerarten grösser ist, als die Differenz des wahren Wertes der Summe der Zuckerarten und des Invertzuckerwertes.

Bei Süssweinen liegen die Verhältnisse anders, ausserdem liegt dort für die Beurteilung ein Bedürfnis vor, die Menge der beiden Zuckerarten gesondert zu kennen.

Deshalb ist hier eine Methode vorgeschrieben, welche diese und damit auch den richtigen Wert der Summe beider als reduzierenden Zucker ergibt.

¹⁾ Eine direkte Abmessung des Weines ist bei den stärker zuckerhaltigen Süssweinen zu ungenau, weil sie den Messgefässen gegenüber ganz andere Adhäsionsverhältnisse zeigen als das Wasser, mit dem diese geeicht sind.

Sie gründet sich auf einen Vorschlag von Woy, der darin besteht, aus der Menge des reduzierten Kupferoxyds und der Polarisation auf dem Wege der indirekten Analyse beide Zuckerarten zu ermitteln.

Kennt man einerseits die Gesamtreduktionswirkung und andererseits die Gesamtdrehung der Polarisationssebene, die der Summe von Glukose und Fruktose entspricht, so kann man die Menge beider reduzierenden Zuckerarten und demnach auch ihren Gesamtbetrag berechnen.

Bedeutend f und g die Fruktose- und Glukosemengen in 1 Liter Wein, G und F die Mengen Glukose, bzw. Fruktose die der gewogenen Kupferoxydmenge entsprechen, v die Zahl mit der das am verdünnten Wein gefundene Ergebnis multipliziert werden muss, um auf 1 Liter unverdünnten Wein bezogen werden zu können und p die Polarisation des unverdünnten Weines im 200 mm Rohr so ergeben sich folgende 2 Gleichungen

$$f = \frac{vG - 9,524p}{1,7714 + \frac{G}{F}} \quad \text{und} \quad g = vG - \frac{G}{F}f \quad (\text{vergl. W. Fresenius und}$$

L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. 59, 435 (1929) ¹⁾).

Wie an der angeführten Stelle dargetan, kann man für $\frac{G}{F}$ den konstanten Wert 0,916 setzen.

Man gelangt dann zu den beiden unter d. S. 60 angegebenen Formeln $f = 0,37211 \cdot a - 3,544 \cdot p$ und $g = 0,65915 a + 3,264 \cdot p$ für den Fruktose- und Glukosewert und da der Gesamtwert des reduzierenden Zuckers $x = f + g$ ist, zu der unter b. S. 59 angegebenen Formel $x = 1,03a - 0,03pa$ bzw. $x = 1,03a - 0,07pa - 0,23pi$. Hinsichtlich der Ableitung im einzelnen verweise ich auf die angezogene Stelle, sowie auf das Grünhutsche Referat über die ursprüngliche Woy'sche Arbeit. Ztschr. f. analyt. Chem. 37, 335 (1898).

Ist auch Rohrucker vorhanden, so berechnet man den reduzierenden Zucker, bzw. Fruktose und Glukose im invertierten Wein und zieht davon die Mengen ab, die bei der Inversion des Rohrzuckers gebildet worden sind.

Die amtliche Anweisung lautet:

25 ccm des nach der vorstehenden Vorschrift erhaltenen Filtrats werden nach Zusatz von 25 ccm Wasser nach der unter II Nr. 12 A b β (s. S. 54) gegebenen Vorschrift behandelt.

Berechnung: Die dem gewogenen Kupferoxyd entsprechende Menge Glukose entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tafel VI (am Schluss des Buches). Durch Multiplikation dieser Menge mit der Zahl 20 findet man den der angewandten Weinmenge entsprechenden Glukosewert. Dieser ist auf 1 l Wein umzurechnen.

Bezeichnet man mit

a den auf 1 l Wein bezogenen Glukosewert,

pa die gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 (s. S. 60) gefundene direkte Polarisation des Weines,

pi die gemäß der gleichen Vorschrift gefundene Polarisation des Weines nach der Inversion,

¹⁾ An der zitierten Stelle ist in der zweiten Formel durch einen Druckfehler $\frac{F}{G}$ gesetzt.

so ist, unter Berücksichtigung der Vorzeichen der Polarisationen, der Gehalt an reduzierenden Zuckerarten in Gramm in 1 l Wein:

$$x = 1,03 \cdot a - 0,07 \cdot p_d - 0,23 \cdot p_i.$$

In der Regel, d. h. wenn der Süsswein keinen Rohrzucker enthält, sind die Werte p_d und p_i einander praktisch gleich. In diesem Falle ist

$$x = 1,03 a - 0,3 p_d.$$

c) Bestimmung des Rohrzuckers.

Enthält der Süsswein e g Extrakt in 1 l, so wägt man etwa $\frac{5000}{e}$ ccm Wein in der vorstehend unter a beschriebenen Weise ab und berechnet die Raummengung des Weines.

Die gewogene Weinmenge bringt man unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale und neutralisiert den Wein genau, wie vorstehend unter a vorgeschrieben. Die Flüssigkeit wird auf etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Menge eingedampft und mit Wasser in ein 100-ccm-Messkölbchen gespült, das auch bei 75 ccm eine Marke trägt. Nach dem Erkalten fügt man eine der zugesetzten Menge Alkalilauge äquivalente Menge normale Salzsäure hinzu, füllt mit Wasser zu 75 ccm auf und invertiert mit Salzsäure nach der unter II Nr. 12 A b γ (s. S. 56) gegebenen Vorschrift.

Von der zu 100 ccm aufgefüllten invertierten Flüssigkeit werden 50 ccm in einen Messkolben von 200 ccm Inhalt eingemessen. Alsdann werden 32 ccm normale Silbernitratlösung und ausserdem eine solche Menge dieser Lösung zugesetzt, als der Hälfte der zugesetzten Menge normaler Salzsäure entspricht. Nach dem Umschütteln lässt man absitzen und gibt solange tropfenweise normale Silbernitratlösung zu, als noch ein sichtbarer Niederschlag entsteht; jedoch ist ein grösserer Ueberschuss zu vermeiden. Man füllt zur Marke auf, setzt noch 1 ccm Wasser hinzu, schüttelt um und filtriert oder schleudert ab.

125 ccm des Filtrats werden in einem 200-ccm-Messkolben mit 20 ccm normaler Natronlauge versetzt. Man prüft mit Lackmuspapier, ob keine alkalische Reaktion eingetreten ist. Sollte dies der Fall sein, so setzt man sofort tropfenweise verdünnte Salpetersäure bis zur eben schwach sauren Reaktion hinzu. Die neutralisierte Flüssigkeit versetzt man alsdann mit 2 bis 3 ccm Bleiessig, füllt zur Marke auf, schüttelt um und filtriert nach einiger Zeit oder schleudert ab. Von diesem Filtrate werden wiederum 125 ccm in einen 200-ccm-Messkolben übergeführt, mit einer zur vollständigen Fällung des überschüssigen Silbers und Bleies ausreichenden Menge 10%iger Dinatriumphosphatlösung versetzt und mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrate verwendet man 50 ccm zur Bestimmung des Zuckers gemäß der Vorschrift unter II Nr. 12 A b β (s. S. 54).

Berechnung: Die dem gewogenen Kupferoxyd entsprechende Menge Glukose entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tafel VI (am Schlusse des Buches). Durch Multiplikation dieser Menge mit der Zahl 20,48 findet man den der angewandten Weinmenge entsprechenden Glukosewert, der auf 1 l Wein umzurechnen ist. Bezeichnet man mit

b den auf 1 l Wein bezogenen Glukosewert,

p_i die gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 (s. S. 60) gefundene Polarisation des Weines nach der Inversion,

so ist, unter Berücksichtigung des Vorzeichens der Polarisation, der Gehalt an reduzierenden Zuckerarten in 1 l des invertierten Weines

$$y = 1,03 \cdot b - 0,3 p_i.$$

Bezeichnet man weiter mit

x die Gramm reduzierender Zuckerarten in 1 l Wein, gefunden nach der Vorschrift unter b,

y die Gramm reduzierender Zuckerarten in 1 l invertierten Weines, gefunden nach der Vorschrift unter c,

so sind in 1 l Wein enthalten:

$$z = 0,95 \cdot (y - x) \text{ g Rohrzucker.}$$

Der Nachweis für die Anwesenheit von Rohrzucker ist nur dann als erbracht anzusehen, wenn auch das Ergebnis der Polarisationsmessung dafür spricht, und auch nur dann, wenn nach beiden Verfahren Rohrzuckerwerte von mindestens 4 g in 1 l Wein gefunden werden.

d) Berechnung des Gehalts an Fruktose und Glukose.

Bei rohrzuckerfreien Weinen: Bezeichnet man mit

a den auf 1 l Wein bezogenen Glukosewert, gefunden nach der Vorschrift unter b,

p die gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 (s. S. 62) gefundene direkte Polarisation des Weines,

so sind, unter Berücksichtigung des Vorzeichens der Polarisation, in 1 l Wein enthalten:

$$f = 0,37211 \cdot a - 3,5440 \cdot p \text{ Gramm Fruktose,}$$

$$g = 0,65915 \cdot a + 3,2463 \cdot p \text{ Gramm Glukose.}$$

Bei rohrzuckerhaltigen Weinen: Man berechnet zunächst den Fruktose- und Glukosegehalt des invertierten Weines nach den vorstehenden Formeln, in welchen bedeutet:

a den Glukosewert, der nach der Vorschrift unter c (s. S. 60) für 1 l invertierten Wein aus der gewogenen Kupferoxydmenge berechnet ist,

p die gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 gefundene Polarisation des invertierten Weines.

Von den so ermittelten Fruktose- und Glukosegehalten sind alsdann die dem Rohrzuckerhalte des Weines entsprechenden Fruktose- und Glukosemengen abzuziehen.

Anmerkung: Zur Erleichterung der vorstehenden Berechnungen dienen die als Anlagen beigegebenen Tafeln VII und VIII (am Schluss des Buches), aus denen die in den Formeln vorkommenden Produkte

$$0,37211 \cdot a, 3,5440 \cdot p, 0,65915 \cdot a \text{ und } 3,2463 \cdot p$$

entnommen werden können.

§ 23.

Prüfung des Weines mittelst des Polarisationsapparates.

Das Verhalten des Weines zum polarisierten Licht gibt Aufschluss darüber:

1. ob ein Wein unter Mitverwendung von unreinem Stärkezucker (Kartoffelzucker) bereitet wurde und demzufolge noch die unvergärbaren Stoffe des letzteren in dem Weine vorhanden sind ¹⁾;
2. ob ein Wein noch unvergorenen Zucker enthält.
3. kann die Bestimmung der Polarisation zur Bestimmung des Rohrzuckergehaltes dienen und
4. dient sie, in Verbindung mit der gewichts- oder maßanalytischen Zuckerbestimmung, zur Bestimmung der Gesamtmenge von reduzierendem Zucker in Süßweinen, bezw. der Menge von Glukose und Fruktulose, die nebeneinander in einem zuckerhaltigen Weine vorhanden sind.

Die amtliche Anweisung, hinsichtlich deren Begründung ich ausdrücklich auf die Abhandlung von W. Fresenius und L. Grünhut, Zeitschr. f. anal. Chem. **60**, 94 (1921) hinweise, lautet:

13. Bestimmung der Polarisation.

Unter „Polarisation“ des Weines versteht man den in Kreisgraden anzugebenden Winkel, um den eine 200 mm lange Schicht des entsprechend vorbereiteten unverdünnten Weines die Ebene eines polarisierten Lichtstrahls von der Wellenlänge des Natriumlichts bei 20° ablenkt. Die erwähnte Vorbereitung besteht in der Entfernung des Alkohols und in einer möglichst weitgehenden Ausscheidung der die Polarisationsebene drehenden, aber nicht zu den Kohlenhydraten gehörenden Bestandteile des Weines.

Zur Prüfung des Weines sind nur grosse Apparate zu verwenden, deren optische Bauart so vollkommen ist und deren Skala und Nonius so eingeteilt sind, dass die Beobachtungen mit einer Genauigkeit von 0,05 Kreisgraden oder 0,1 Ventzkegraden angestellt werden können. Im allgemeinen sind Halbschattenapparate den Instrumenten

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **15**, 188 (1876), **16**, 201 (1877), **17**, 321 (1878), **21**, 23 (1882).

mit Savartscher Doppelplatte und den Farbenapparaten vorzuziehen¹⁾. Bei Verwendung eines Polarisationsinstruments mit drehbarem Analysator muss die Beobachtung bei Natriumlicht, bei Verwendung eines Saccharimeters mit Quarzkeilkompensation bei Petroleumlicht oder gewöhnlichem Gaslicht oder bei Auerlicht²⁾ erfolgen, das durch eine 1,5 cm dicke Schicht einer 6⁰/₁₀igen Kaliumbichromatlösung gereinigt ist. Die Angaben der mit Ventzkeskala versehenen Halbschattensaccharimeter sind durch Multiplikation mit dem Faktor 0,347 auf Kreisgrade und Natriumlicht umzurechnen. Ist der absolute Wert des Polarisationswinkels nicht grösser als 1⁰, so kann, falls nicht erhebliche Mengen rechtsdrehender Stoffe zugegen sind, die Beobachtung bei Zimmertemperatur vorgenommen werden. In allen anderen Fällen ist die Ableseung bei 20⁰ vorzunehmen und diese Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3^0$ einzuhalten. Man bedient sich hierbei eines Polarisationsrohrs mit Wassermantel. Wenn das in die Polarisationsflüssigkeit eingesenkte Thermometer die erwünschte Temperatur anzeigt, wird es vorsichtig herausgezogen; dann nimmt man die Ableseung vor.

Die Skala des Polarisationsapparats und erforderlichenfalls³⁾ die Längen der Beobachtungsröhren sind von Zeit zu Zeit auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die richtige Lage des Nullpunkts der Skala ermittelt man durch Einlegen eines mit reinem Wasser gefüllten Polarisationsrohrs, weitere Skalenpunkte kontrolliert man durch die Untersuchung von Zuckerlösungen von bekanntem Gehalte¹⁾.

a) Ausführung der polarimetrischen Prüfung bei trocknen Weinen.

a) Direkte Polarisation.

Man lässt den Rest des letzten Filtrats, das gemäß der Vorschrift unter II Nr. 12 A ba Abs. 2 (s. S. 54) erhalten wird, 24 Stunden in einem verschlossenen Kölbchen stehen, füllt die Flüssigkeit in ein 200-mm-Rohr und bestimmt die Polarisation, falls erforderlich, unter Innehaltung der Temperatur von 20⁰.

Der abgelesene Drehungswinkel ist durch Multiplikation mit 2 auf die Konzentration des unverdünnten Weines zurückzuberechnen.

1) Die Erscheinungen des Gesichtsfeldes bei Benutzung von Apparaten mit Savartscher Doppelplatte und bei Halbschattenapparaten sind in Fig. 24 bzw. 25–27 dargestellt. Bei der Savartschen Doppelplatte verschwinden beim Nullpunkt die Streifen vollständig.

Fig. 24.

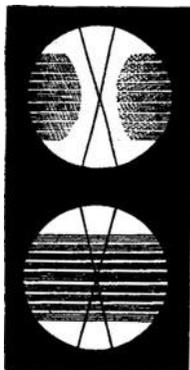


Fig. 25.

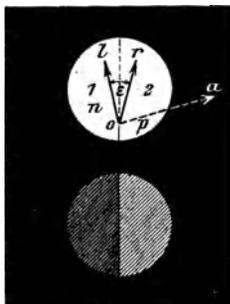


Fig. 26.

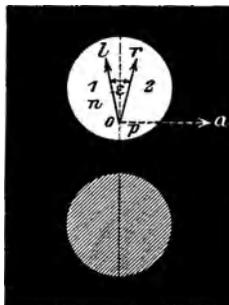
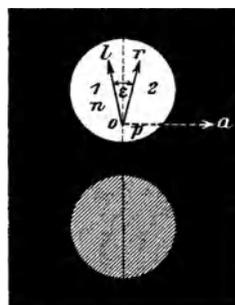


Fig. 27.



2) bzw. elektr. Licht.

3) Eine Aenderung der Rohrlänge ist bei Glasröhren nicht zu befürchten.

1) Eine Lösung, die in 100 cm 26,000 g reinen Rohrzucker enthält, muss im 200-mm-Rohr 100,0 Ventzkesgrade oder 34,7 Kreisgrade anzeigen. Den für diese Prüfung erforderlichen chemisch reinen Rohrzucker stellt man nach folgendem Verfahren dar: 1 kg gemahlene feinste Raffinade wird in 500 g siedendem Wasser gelöst und die filtrierte noch heisse Lösung in einer Porzellanschale allmählich mit 2,5 l absolutem Alkohol versetzt und unter Umrühren erkalten gelassen. Der hierbei als Kristallmehl sich auscheidende Zucker wird auf einer Nutsche abgesaugt, anfangs mit Alkohol von 85 Mafsprozent, dann mit absolutem Alkohol und hierauf mit Aether ausgedeckt und schliesslich bei 60⁰ getrocknet.

War bei Rotwein das Filtrat vom Bleisulfatniederschlag nicht völlig entfärbt, so versetzt man es noch mit 0,5 g frisch ausgeglühter Knochenkohle, lässt das Gemisch 10 Minuten im verschlossenen Kölbchen stehen, filtriert und benutzt das klare Filtrat zur Polarisation.

β) Polarisation nach der Inversion.

Die Bestimmung der Polarisation nach der Inversion braucht bei trocknen Weinen nur dann vorgenommen zu werden, wenn die Prüfung nach der Vorschrift unter II Nr. 14 a (s. S. 63) einen Verdacht auf die Gegenwart fremder rechtsdrehender Stoffe rechtfertigt.

Von der für die gewichtsanalytische Bestimmung gemäß der Vorschrift unter II Nr. 12 A b γ (s. S. 56) vorbereiteten und mit Knochenkohle behandelten Lösung bewahrt man den Rest in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden lang auf. Dann bestimmt man die Polarisation der klaren Flüssigkeit im 200-mm-Rohre, falls erforderlich, unter Innehaltung der Temperatur von 20°.

b) Ausführung der polarimetrischen Prüfung bei Süssweinen.

a) Direkte Polarisation.

Von Wein mit weniger als 200 g Extrakt in 1 l misst man 100 ccm, von solchem mit höherem Extraktgehalte 50 ccm in einem Messkolben bei 20° genau ab und bringt ihn unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale. In dieser neutralisiert man den Wein genau mit der berechneten Menge Alkalilauge (vgl. II Nr. 6 s. S. 27) und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Menge ein. Den Schaleninhalt spült man mit Wasser in ein 100-ccm-Messkölbchen, gibt nach dem Erkalten 5 ccm $\frac{1}{2}$ normale Essigsäure und 2 ccm 20⁰/₁₀ige Kaliumacetatlösung hinzu und füllt bei 20° mit Wasser zur Marke auf.

Nach dem Umschütteln gießt man die Flüssigkeit in einen etwas grösseren trocknen Kolben, fügt 1,5 g frisch ausgeglühte Knochenkohle hinzu, filtriert nach 10 Minuten und lässt das Filtrat in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit wird die Polarisation der Flüssigkeit im 200-mm-Rohre bei 20° bestimmt. Wurden 50 ccm Wein angewendet, so ist der abgelesene Drehungswinkel mit 2 zu multiplizieren; bei Benutzung von 100 ccm ist eine weitere Umrechnung nicht erforderlich.

β) Polarisation nach der Inversion.

Von Wein mit weniger als 200 g Extrakt in 1 l misst man 100 ccm, von solchem mit höherem Extraktgehalte 50 ccm in einem Messkolben bei 20° genau ab und bringt ihn unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale. Dann neutralisiert und entgeistet man in der vorstehend unter a beschriebenen Weise. Man bringt den Rückstand sodann unter Nachspülen mit Wasser in ein 100-ccm-Messkölbchen, das auch bei 75 ccm eine Marke trägt. Nach dem Erkalten fügt man eine der zugesetzten Menge Alkalilauge äquivalente Menge normale Salzsäure hinzu, füllt mit Wasser zu 75 ccm auf und invertiert mit Salzsäure nach der unter II Nr. 12 A b γ (s. S. 56) gegebenen Vorschrift. Man füllt bei 20° zu 100 ccm auf, schüttelt um und verfährt weiter, wie dies vorstehend unter b a im Abs. 2 vorgeschrieben ist.

c) Berechnung des Rohrzuckergehalts aus der Polarisation.

Bezeichnet man mit p_d die direkte Polarisation des Weines im 200 mm-Rohre bei 20°, mit p_i seine Polarisation nach der Inversion, so ergibt sich der Gehalt an Rohrzucker in 1 l Wein zu

$$x = 5,65 \cdot (p_d - p_i) g.$$

Der Nachweis für die Anwesenheit von Rohrzucker ist nur dann als erbracht anzusehen, wenn auch das Ergebnis der Rohrzuckerbestimmung nach der Vorschrift unter II Nr. 12 (s. S. 57 und 59) dafür spricht, und auch nur dann, wenn nach beiden Verfahren Rohrzuckerwerte bei trocknen Weinen von mindestens 2 g, bei Süssweinen von mindestens 4 g in 1 l Wein gefunden werden.

§ 24.

Nachweis fremder rechtsdrehender Stoffe, insbesondere des unreinen Stärkezuckers, durch Bestimmung der Polarisation.

Die amtliche Anweisung lautet unter Nr. 14¹⁾:

a) Vorprüfung auf fremde rechtsdrehende Stoffe.

α) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach II Nr. 12 (s. S. 53 bez. 54) höchstens 1 g reduzierenden Zucker in 1 l Wein gefunden und dreht der Wein bei der gemäß II Nr. 13 (s. S. 61) ausgeführten Polarisationsmessung nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3° nach rechts, so sind nachweisbare Mengen fremder rechtsdrehender Stoffe im Weine nicht vorhanden.

β) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach II Nr. 12 (s. S. 53 bez. 54) höchstens 1 g reduzierenden Zucker in 1 l Wein gefunden und dreht der Wein mehr als 0,3° bis höchstens 0,6° nach rechts, so kann der Wein fremde rechtsdrehende Stoffe enthalten. Die weitere Untersuchung erfolgt nach der folgenden Vorschrift unter b.

γ) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach II Nr. 12 (s. S. 53 bez. 54) höchstens 1 g reduzierenden Zucker in 1 l Wein gefunden und dreht der Wein mehr als 0,6° nach rechts, so ist die Gegenwart fremder rechtsdrehender Stoffe nachgewiesen. Eine nähere Untersuchung dieser Stoffe kann nach der Vorschrift unter b vorgenommen werden.

δ) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach II Nr. 12 (s. S. 57) mehr als 1 g reduzierenden Zucker in 1 l Wein gefunden und ist der zu untersuchende Wein kein Süsswein, so berechnet man nach der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{1000 a}{2 c}$$

das scheinbare spezifische Drehungsvermögen der reduzierenden Stoffe. In dieser Formel bedeutet a den Drehungswinkel des nach der Vorschrift unter II Nr. 13 (s. S. 62) vorbereiteten Weines im 200-mm-Rohre und c die Gramm direkt reduzierenden Zuckers in 1 l Wein. Ist der absolute Wert für $[\alpha]_D$ bei negativem Vorzeichen grösser als 40°, so sind nachweisbare Mengen fremder rechtsdrehender Stoffe im Weine nicht vorhanden. Liegt hingegen der Wert für $[\alpha]_D$ zwischen -40 und 0° oder ist er positiv, so kann der Wein fremde rechtsdrehende Stoffe enthalten. Die weitere Untersuchung erfolgt nach der Vorschrift unter b.

ε) Liegt der Wert $[\alpha]_D$ bei Süssweinen zwischen -5 und 0° oder ist er positiv, so ist die Gegenwart fremder rechtsdrehender Stoffe erwiesen; andernfalls ist die Abwesenheit solcher Stoffe nur dann nachgewiesen, wenn der Wert bei negativem Vorzeichen grösser ist als 90°.

b) Unterscheidung der fremden rechtsdrehenden Stoffe, insbesondere Nachweis des unreinen Stärkezuckers.

Die einzelnen rechtsdrehenden Stoffe, auf welche die vorstehend beschriebenen Prüfungen hinweisen, sind vor allem Rohrzucker, Dextrine im allgemeinen und die unvergärbaren Stoffe des unreinen Stärkezuckers im besonderen. Sofern vorstehend in den Fällen β, δ und ε die angegebenen Merkmale eine Entscheidung nicht gestatten, ist die weitere qualitative Prüfung auf die genannten Stoffe nach Maßgabe der folgenden Gesichtspunkte erforderlich. Sie empfiehlt sich auch in dem Falle γ.

α) Der Nachweis und die Bestimmung des Rohrzuckers erfolgen nach der Vorschrift unter II Nr. 12 (s. S. 59).

β) Der Nachweis von Dextrinen erfolgt nach der Vorschrift unter II Nr. 15 (s. S. 64).

γ) Der Nachweis der unvergärbaren Stoffe des unreinen Stärkezuckers²⁾ in trockenen Weinen — auf Süsswein ist das Verfahren nicht anwendbar³⁾ — geschieht auf folgende Weise:

¹⁾ Hinsichtlich der Begründung s. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. 60, 168 (1921).

²⁾ Mit Rücksicht darauf, dass es sich bei den unvergärbaren Stoffen des unreinen Stärkezuckers auch um Dextrine handelt, auf die in II Nr. 15 (S. 64) doch geprüft wird, sei hier ausdrücklich auf I 9 (S. 4) der amtlichen Anweisung hingewiesen, wonach die Ausdehnung der Untersuchung in das Ermessen des Sachverständigen gestellt ist.

³⁾ Da dieselben auch im Gärrückstand fast stets rechtsdrehende Stoffe enthalten.

210 *ccm* Wein werden auf dem Wasserbad auf etwa ein Drittel eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser auf 100 bis 150 *ccm* verdünnt. Die Flüssigkeit bringt man in einen Kolben, der nicht mehr als zu einem Drittel gefüllt sein darf, verstopft ihn mit einem Wattebausch und sterilisiert bei 100°. Nach dem Abkühlen versetzt man mit etwa 3 *ccm* dünnbreiiger, frischer und gärkräftiger Reinzucht-Weinhefe¹⁾, verschliesst den Kolben mit dem Wattebausch und lässt ihn bei 25 bis 30°, zweckmäßig in einem Brutschrank, bis zur Beendigung der Gärung stehen.

Tritt die Gärung nicht oder nur unvollkommen ein, so ist, falls Zucker vorhanden, mit der Anwesenheit gärungshemmender Stoffe zu rechnen.

Die vergorene Flüssigkeit wird mit 1,5 *ccm* 20%iger Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zu einem dünnen Sirup eingedampft. Zu dem Rückstand setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 *ccm* Alkohol von 90 Maßprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einem Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Maßprozent gewaschen und der Alkohol grösstenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 *ccm* gebracht. Dann setzt man 2 bis 3 *g* in Wasser aufgeschlämmte Knochenkohle hinzu und lässt einige Zeit unter wiederholtem Umrühren stehen. Hierauf filtriert man die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Zylinder und wäscht die Knochenkohle mit heissem Wasser aus, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 *ccm* beträgt. Zeigt dieses im 200-*mm*-Rohre eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der Wein die unvergärbaren Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade + 0,5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Knochenkohle aufs neue mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 *ccm* beträgt. Die bei der Prüfung dieses Filtrats im 200-*mm*-Rohre gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisationsmessung mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muss die Kohle noch ein drittes Mal mit heissem Wasser bis auf 30 *ccm* ausgewaschen und das Filtrat polarimetrisch geprüft werden.

§ 25.

Nachweis von Dextrin.

Die amtliche Anweisung lautet unter Nr. 15¹⁾:

25 *ccm* Wein werden mit 2 *ccm* Bleiessig versetzt; die Mischung wird gut umgeschüttelt. Nach Zugabe von etwa 0,1 *g* Natriumchlorid wird einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert. Im Filtrat wird das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Zu 1 *ccm* des klaren Filtrats vom Bleiniederschlage werden 2 Tropfen Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und alsdann 10 *ccm* absoluter Alkohol hinzugegeben. Bei Gegenwart von Dextrinen des unreinen Stärkezuckers tritt alsbald eine milchige Trübung auf. Bei Abwesenheit dieser Dextrine bleibt die Lösung völlig klar.

Bei trocknen Weinen kann der Nachweis ausserdem noch nach folgendem Verfahren erbracht werden:

100 *ccm* Wein werden auf 10 *ccm* eingedampft. Dem erkalteten Rückstand setzt man unter Umrühren allmählich 90 *ccm* absoluten Alkohol hinzu. Nach 2 Stunden filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Alkohol von 90 Maßprozent aus und löst ihn in heissem Wasser. Die Lösung bringt man in ein 100-*ccm*-Messkölbchen, füllt sie in diesem auf etwa 50 *ccm* auf und fügt 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 hinzu. Man verschliesst das Kölbchen mit einem Stopfen, durch den ein 1 *m* langes, beiderseits offenes Rohr führt und erhitzt 2½ Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit neutralisiert — hierzu sind ungefähr 36 *ccm* normale Natronlauge erforderlich — und zur Marke aufgefüllt.

¹⁾ Die Weinhefestammkulturen bewahrt man in sogenannten Freudenreich-Kölbchen d. h. mit Wattebausch und Glaskappe verschlossenen Kölbchen auf, die nach der Beschickung mit 15%iger Rohrzuckerlösung sterilisiert worden sind. Vor dem Gebrauch ist die Hefe in sterilem Trauben- oder Apfelmot oder in enteigetem und dann gezuckertem Weine zu vermehren.

¹⁾ Hinsichtlich der Begründung s. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **60**, 181 (1921).

Man filtriert, falls erforderlich, und verwendet 25 *ccm* des Filtrats nach Zusatz von 25 *ccm* Wasser zur Zuckerbestimmung nach der Vorschrift unter II Nr. 12 A b β (s. S. 54).

Die dem gewogenen Kupferoxyd entsprechende Menge Glukose entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tafel VI (am Schlusse des Buches). Etwa gefundener Zucker ist aus Dextrinen gebildet worden. Weine, die solche nicht enthalten, geben höchstens Spuren einer Zuckerreaktion.

§ 26.

Prüfung auf fremde Farbstoffe.

A. Rotwein.

Zur Prüfung auf fremde Farbstoffe im Rotwein ist eine sehr grosse Anzahl von Vorschlägen gemacht worden, so dass ich sie im nachstehenden nicht einmal alle nennen kann. Ich muss mich vielmehr darauf beschränken, diejenigen anzuführen, die nach meinen Erfahrungen als erprobte oder wenigstens zur Erreichung des Zweckes voraussichtlich geeignete zu bezeichnen sind, wobei ich ausdrücklich betone, dass ich keineswegs alle hier nicht aufgenommenen dadurch als wertlos bezeichnen will.

Dass auf diesem Gebiete völlig abgeschlossene Erfahrungen zur Zeit noch nicht vorliegen, geht auch aus dem Wortlaut der amtlichen Anweisung hervor, welche sich lediglich auf die Teerfarbstoffe beschränkt und auch da verschiedene Proben angibt.

I. Teerfarbstoffe.

Die amtliche Anweisung lautet:

16. Nachweis fremder Farbstoffe.

Zur Prüfung auf Teerfarbstoffe können die folgenden Verfahren dienen:

a) Wollprobe.

50 *ccm* Wein werden mit 5 *ccm* einer 10%igen Lösung von Kaliumbisulfat versetzt und mit mehreren Fäden weisser entfetteter Wolle 10 Minuten lang im bedeckten Becherglase gekocht. Die Wollfäden wäscht man mit Wasser gut aus. Sind sie alsdann deutlich gefärbt, so ist der Farbstoff durch halbstündiges Erwärmen mit 1%iger Ammoniaklösung von der Wolle loszulösen. Die Ammoniaklösung wird alsdann mit Kaliumbisulfat bis zur sauren Reaktion versetzt und 10 Minuten mit drei entfetteten Wollfäden im bedeckten Becherglase gekocht. Nehmen die Fäden hierbei eine deutliche Färbung an, so deutet dies auf die Anwesenheit von Teerfarbstoffen.

Das Verhalten der angefärbten Wollfäden gegen Mineralsäuren, Ammoniak, Alkalilauge und andere Reagenzien erlaubt meist eine nähere Kennzeichnung des Farbstoffs.

Die vorstehende Vorschrift gründet sich in dieser Form auf die Angaben von Kreis, Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 18, 572 (1909) und 38, 105 (1919). Ich bemerke hierzu, dass nach den unten folgenden Angaben von Arata nicht alle Teerfarbstoffe beim Behandeln mit Ammoniak der Wolle entzogen werden.

Im Anschluss an die amtliche Vorschrift teile ich noch einige andere Ausführungsformen der Wollprobe mit.

In allen Fällen muss man sich hüten, aus einer schwachen rötlich-braunen Färbung der Wolle den Schluss zu ziehen, dem Weine seien fremde Farbstoffe zugesetzt.

Andere Formen der Wollprobe.

In fast gleichlautender Weise ist einerseits von Strohmer, andererseits von Arata empfohlen worden, 50 *ccm* Wein mit weissen entfetteten

(mit Aether oder Sodalösung, resp. Kali- oder Natronlauge behandelten) Wollfäden 10 Minuten zu kochen. Man nimmt die Wolle heraus und wäscht mit Wasser aus. Durch den natürlichen Weinfarbstoff wird die Wolle höchstens schwach rötlich gefärbt, während eine Reihe von Teerfarbstoffen, namentlich Azofarbstoffe, mehr oder weniger intensiv rote Färbungen hervorrufen.

Strohmer¹⁾ empfiehlt ungebeizte Wolle zu verwenden und, im Falle die Wollfäden deutlich gefärbt sind, zur näheren Prüfung des Farbstoffs die Wollfäden im Trockenschrank zu trocknen und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu übergießen. Säure und Faser werden dann bei Gegenwart von Azofarbstoffen lebhaft gefärbt und zwar bei Ponceau R und RR schön und feurig rot, Bordeaux B und R, sowie Crocein-Scharlach tief indigblau, Biebricher Scharlach dunkelgrün.

Arata²⁾ versetzt den zu prüfenden Wein mit $\frac{1}{10}$ Volumen einer 10%igen Lösung von Kaliumhydrosulfat und verwendet Wolle, welche mit Kali- oder Natronlauge behandelt ist. Nach seinen Angaben wird die durch reinen Wein auf der Wolle hervorgerufene Rotfärbung durch Behandlung mit Ammoniak grün und durch nachheriges Waschen mit Wasser wird die ursprüngliche Färbung nicht wieder hergestellt, während bei Gegenwart von Teerfarbstoffen die Wolle ihre rote Farbe beim Behandeln mit Ammoniak entweder behält, oder, falls sie dabei schliesslich gelblich wird, wieder erhält, wenn sie mit viel Wasser ausgewaschen wird. Zur Identifizierung der fremden Farbstoffe soll nach Arata die Wolle erst mit verdünnter Weinsäurelösung, dann mit Wasser ausgewaschen, durch Auspressen zwischen Fliesspapier getrocknet und dann mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden. Man kann häufig schon hieraus die Natur des Farbstoffes erkennen. Ist dies nicht der Fall, so fügt man noch etwas mehr konzentrierte Schwefelsäure zu, so dass die Wolle gut durchfeuchtet ist, drückt mit einem Glasstabe gut durch, verdünnt nach 5—10 Minuten mit Wasser auf 10 ccm. Nun nimmt man die Wolle heraus, macht mit Ammoniak alkalisch, schüttelt nach dem Erkalten mit 5—10 ccm Amylalkohol, trennt diesen von der wässrigen Schicht und verdunstet ihn völlig. Der Verdunstungsrückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure geprüft. Es tritt bei Ponceau R—2R—3R—S und 3S gelbliches Rot mit karminroten Streifen, bei Ponceau S und Tropaeolin 0 gelbe oder orangegelbe, bei Biebricher Scharlach grüne, bei Bordeauxrot und Croceinscharlach blaue, bei Tropaeolin 000 und Solidrot violette Färbung ein.

Ein nach mir zugegangenen Nachrichten in Italien offiziell eingeführtes Verfahren zum Nachweis von Teerfarbstoffen, speziell gewisser Naphtholderivate, ist mit den eben besprochenen nahe verwandt und hat mir in einigen Fällen gute Dienste geleistet³⁾.

Etwa 50 ccm Wein werden nach dieser Vorschrift mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, hierauf bringt man etwa $\frac{1}{2}$ g weissen Wollfäden in den Wein und kocht $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Darauf wird die Wolle herausgenommen, ausgedrückt und mit Wasser gut gewaschen. Bei Gegenwart erheblicher Mengen eines der betreffenden Teerfarbstoffe ist die Wolle schön dunkelrot

1) Ztschrft. f. anal. Chem. **24**, 625 (1885).

2) Ztschrft. f. anal. Chem. **28**, 639 (1889).

3) Vergl. auch die damit ebenfalls fast identischen Angaben von Sostegni und Carpentieri; (Ztschrft. f. anal. Chem. **35**, 397, 1896).

gefärbt. Natürlicher Weinfarbstoff erteilt der Wolle eine rötliche Färbung. Um deshalb ganz sicher zu gehen, kocht man die ausgewaschene Wolle mit etwa 50 *ccm* Wasser, dem 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, $\frac{1}{4}$ Stunde lang, um der Wolle den natürlichen Weinfarbstoff zu entziehen. Hierauf wird die Wolle wieder gewaschen und mit 50 *ccm* Wasser erhitzt, dem 10 Tropfen Ammoniak zugesetzt sind. Ist einer der betreffenden Farbstoffe auch nur in geringer Menge vorhanden, so wird derselbe jetzt gelöst und erteilt dem ammoniakalischen Wasser eine rote Färbung (die jedoch nicht immer sehr deutlich sein muss). Nimmt man nun die Wolle heraus, säuert mit Salzsäure an und kocht abermals nach Zufügen einiger Fäden reiner, weisser Wolle, so wird der Farbstoff nun rein auf der Wolle abgeschieden.

Wohack¹⁾ weist darauf hin, dass die Ausfärbungsversuche mit Wolle reinere und schönere Farbentöne liefern, wenn man die Wolle nicht unmittelbar in den Wein bringt, sondern in den amyalkoholischen Auszug (s. 68), in dem man die Wolle unmittelbar kochen kann, oder in das Filtrat von der Quecksilberoxydfällung (s. 70). In diesem Falle versetzt man zunächst mit Salzsäure und filtriert von Merkurochlorid ab und kocht dann darin den Wollfaden.

Wird derselbe beim Betupfen mit Ammoniak schwarz, so war das Quecksilberoxydul nicht völlig abgeschieden. Eine Grünfärbung mit Ammoniak rührt von dem natürlichen Rotweinfarbstoff her.

Bemerkung.

Zu den vorstehenden Methoden bemerke ich erstens, dass die Färbung der Wollfäden nicht unbedingt auf Teerfarbstoffe schliessen lässt, weil auch manche natürlichen fremden Farbstoffe Wolle färben (s. S. 70). Auf der anderen Seite gibt es auch Teerfarbstoffe, die Wolle nicht färben; deshalb ist z. B. die Baumwollprobe in die amtliche Anweisung aufgenommen worden. Ferner ist zu bemerken, dass hinsichtlich der Identifizierung der Farbstoffe die oben gemachten Angaben über die Färbungen mit Schwefelsäure nur Anhaltspunkte sind, die selbstverständlich auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen können. Handelt es sich in einem gegebenen Fall darum, den auf der Wolle ausgeschiedenen Farbstoff wirklich genau festzustellen, so empfiehlt es sich nach einer der systematischen Methoden zu verfahren, wie sie zur Erkennung künstlicher Farbstoffe vorgeschlagen sind, z. B. von N. O. Witt, *Ztschrft. f. anal. Chem.* **26**, 100 (1887). E. Weingärtner, ebenda **27**, 232 (1888). G. Dommergue, ebenda **29**, 369 (1890).

b) Baumwollprobe.

50 *ccm* Wein werden mit der berechneten Menge Alkalilauge (vgl. II Nr. 6, s. S. 27) genau neutralisiert und alsdann mit 10 *ccm* einer Lösung versetzt, die in 1 l 44 g wasserfreies Natriumsulfat (entsprechend 100 g Glaubersalz) und 5 g wasserfreies Natriumcarbonat enthält. Man erwärmt die Mischung auf dem Wasserbade, fügt bei etwa 50° ein Stückchen gewaschenen Baumwollstoff oder einige gewaschene Baumwollfäden hinzu, steigert die Temperatur allmählich bis nahezu zum Sieden und erhält hierbei etwa 10 Minuten. Nimmt die Faser eine deutliche, beim Spülen mit kaltem Wasser beständige Färbung an, so deutet dies auf die Anwesenheit substantiver Baumwollfarbstoffe.

Das Verhalten der angefärbten Faser gegen Mineralsäuren, Ammoniak, Alkalilauge und andere Reagenzien erlaubt meist eine nähere Kennzeichnung des Farbstoffs.

¹⁾ *Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm.* **30**, 355 (1915).

c) Bleiessigprobe.

Man versetzt 20 *ccm* Wein mit 10 *ccm* Bleiessig¹⁾, erwärmt die Mischung schwach, schüttelt gut um und filtriert. Ist das Filtrat deutlich gefärbt, so deutet dies auf das Vorhandensein von Teerfarbstoffen. Es ist jedoch zu beachten, dass auch sehr tief-farbige südländische Rotweine ein gefärbtes Filtrat geben können.

d) Amylalkoholprobe.

Man macht den Wein ammoniakalisch und schüttelt ihn mit Amylalkohol aus. Eine deutliche Färbung des letzteren deutet die Gegenwart von Teerfarbstoffen an.

Auch hier ist weder das Ausbleiben der Rotfärbung des Amylalkohols ein Beweis für die Abwesenheit von Teerfarbstoffen, weil sich nicht alle in Amylalkohol lösen, noch auch ist das Auftreten einer Färbung der Beweis für Teerfarbstoffe, wie sich aus der nachstehenden Beschreibung eines etwas modifizierten Verfahrens ergibt.

Ausschütteln mit Amylalkohol (speziell zum Nachweis des Fuchsins empfohlen).

20 *ccm* Wein werden mit 10 *ccm* Bleiessig versetzt, die Mischung etwas erwärmt und gut durchgeschüttelt. Man filtriert in ein Probierrohr, setzt zu dem Filtrate 2 *ccm* Amylalkohol und schüttelt wieder. Der Amylalkohol steigt an die Oberfläche und ist entweder farblos oder rot gefärbt.

a) Der Amylalkohol ist farblos.

Der Wein enthält keine bedeutendere Menge von Fuchsin.

β) Der Amylalkohol ist rot gefärbt.

Man giesst denselben in ein anderes Probierrohr ab, indem man das erstere bis nahe an den Rand mit Wasser auffüllt und verteilt den so isolierten Amylalkohol in zwei Proberöhrchen.

Zu dem einen Teil setzt man Salzsäure, zu dem anderen Ammoniak. Rührt die Farbe des Amylalkohols von Fuchsin her, so wird derselbe in beiden Fällen entfärbt. (Ging die rote Farbe des Amylalkohols bei Zusatz von Ammoniak in Purpurviolett über, so deutet dies auf Orseille resp. Persio).²⁾

Ich schliesse hier noch einige andere Ausschüttelproben an.

Prüfung auf Säurefuchsin.

Dasselbe wurde nach R. Kayser³⁾ früher häufiger an Stelle des Fuchsins zum Färben von Wein benutzt, da die Färbung der Rosanilinsulfosäurelösung ähnlicher der Weinfarbe ist, als die einer Fuchsinlösung. Im Wein kann es nur übersehen werden, wenn man nur mit Amylalkohol aus ammoniakalischer Lösung ausschüttelt. Die Lösung in organischen Säuren ist kirschrot und wird durch Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht entfärbt, durch überschüssiges Ammoniak schlägt die Farbe gelb um. Beim Ausschütteln von mit Essigsäure angesäuertem Wein mit Amylalkohol gibt das rosalininsulfonsaure Natrium an letzteren einen roten Farbstoff ab, welcher das Rosanilinspektrum zeigt.

¹⁾ Ueber die Herstellung des Bleiessigs vgl. unter II Nr. 12 A a (s. S. 53 Anmerk. I).

²⁾ Orseille und Persio sind Flechtenfarbstoffe, welche aus Rocella- und Lecanoraflechten bereitet werden. Persio ist eingetrocknete und gepulverte Orseille.

³⁾ Repert. für analytische Chemie, 1, 131 (1881).

Ausschütteln mit Aether.

Der natürliche Farbstoff des Rotweins löst sich weder bei direktem Ausschütteln mit Aether, noch auch wenn der Wein vorher mit Ammoniak versetzt war, im Aether auf. Es kann demnach das Ausschütteln mit Aether direkt und nach Versetzung mit Ammoniak zur Auffindung mancher Teerfarbstoffe dienen.

Zum Nachweis von sehr geringen Mengen von Fuchsin hat V. Wartha¹⁾ die ursprüngliche Falièressche von Ritter verbesserte Methode auf folgende Art modifiziert:

150 bis 200 *ccm* werden auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ eingedampft und der Rückstand noch warm (um alles Fuchsin in Lösung zu behalten) in einen mit Glasstöpsel versehenen reinen Glaszylinder gebracht, mit Ammoniak und dann mit 30—40 *ccm* Aether versetzt. Der Zylinder wird geschlossen und vorsichtig (um Emulsionsbildung zu verhindern) geschüttelt. Die klare Aetherschicht wird nun durch ein trockenes Filter in ein vollständig reines Porzellanschälchen filtriert. Hierauf setzt man 1—2 Fädchen reiner vorher gewaschener und nachher wieder getrockneter Strickwolle von ungefähr 2—4 *cm* Länge hinzu und lässt nun den vollständig farblosen Aether an einem warmen Orte verdampfen. Waren auch nur ganz geringe Mengen von Fuchsin zugegen, so färbt sich die Wolle rosa bis rot. In jedem Falle wird der eine Faden zur späteren etwaigen Nachprüfung in einem Röhrchen aufbewahrt, der andere Faden aber in zwei Teile geschnitten, wovon der eine mit Ammoniak, der andere mit starker Salzsäure befeuchtet wird. In beiden Fällen wird die rote Farbe verschwinden, wenn die Färbung der Wolle von Fuchsin herrührte.

(Bei Gegenwart von Orseille wird die Farbe der Wolle durch das Ammoniak purpurviolett.)

Eine auf dem gleichen Prinzip beruhende Methode zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung des Fuchsins im Wein haben Nessler und Barth²⁾ angegeben. Bei derselben wird die Färbung der unter bestimmten, die Aufnahme der ganzen Fuchsinmenge verbürgenden Vorsichtsmaßregeln gefärbten Wollfäden mit der durch bekannte geringe Fuchsinmengen gefärbter Fäden verglichen. Ich begnüge mich mit dem Hinweis auf das Original, da seit Ausbildung geeigneter Methoden zur Entdeckung des Fuchsins seine Anwendung zum Färben des Weines fast ganz aufgehört hat.

Deshalb ist auch die folgende Bemerkung zu vorstehenden Methoden nur noch von untergeordneter Bedeutung.

Nach den Untersuchungen von B. Haas³⁾, J. Nessler⁴⁾ und E. Geisler⁵⁾ kann das Fuchsin sich nach und nach aus dem Wein abscheiden. Hat sich demnach in einem Rotwein ein Absatz gebildet, so ist nicht nur der Wein, sondern auch der Niederschlag auf Fuchsin zu prüfen.

e) Quecksilberoxydprobe.

10 *ccm* Wein werden mit 10 *ccm* einer kalt gesättigten Quecksilberchloridlösung geschüttelt, sodann mit 1 *ccm* einer Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1.27 versetzt und von neuem geschüttelt. Nach dem Absetzen des Quecksilberoxyds wird die

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 659 (1880).

2) Ztschrft. f. anal. Chem. **23**, 318 (1884).

3) Ztschrft. f. anal. Chem. **20**, 373 (1881).

4) Weinlaube **13**, 97 (1881)

5) Pharm. Zentralhalle **21**, 55 (1880).

Flüssigkeit durch ein drei- oder vierfaches, angefeuchtetes Filter filtriert und das klare Filtrat mit Essigsäure versetzt. Eine deutliche Färbung der Flüssigkeit deutet auf die Gegenwart von Teerfarbstoffen.

Bei tiefenfarbigen Rotweinen ist — sofern das Filtrat rot gefärbt erscheint — der Versuch mit dem Filtrat zu wiederholen.

Ein farbloses Filtrat ist noch kein Beweis der Abwesenheit von Teerfarbstoffen, da einige auch durch Quecksilberoxyd gefällt werden.

Kreis gibt an, dass beim Prüfen des ursprünglichen Weines mit Quecksilberoxyd zuweilen auch bei natürlichem Wein ein rötlich gefärbtes Filtrat erhalten wird, während diese Schwierigkeit wegfällt, wenn man den entgeisteten Wein prüft.

Hinsichtlich eines auf ähnlichem Prinzip beruhenden Verfahrens von Masoni vergl. unter II (s. S. 71).

C. Comboni [Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 2, 452 (1899)] gibt an, dass die Methode bei Weinen aus amerikanischen Trauben, ja selbst bei Verschnitten mit solchen Weinen, nicht anwendbar sei.

Die beim Nachweis von Teerfarbstoffen im einzelnen befolgten Verfahren, sowie die Verfahren zum Nachweis anderer fremder Farbstoffe (Zuckercoleur, Heidelbeerfarbstoff, Kermesbeerenfarbstoff u. dergl.) sind stets anzugeben.

II. Natürliche Farbstoffe.

Zum Nachweis fremder natürlicher Farbstoffe ist eine grosse Anzahl von Vorschlägen gemacht worden.

Wenn auch manche derselben in gewissen Fällen mit Erfolg zur Prüfung der Weine herangezogen werden können, so sind doch nur wenige derselben als so durchgebildet zu bezeichnen, dass sie zur allgemeinen Anwendung empfohlen werden können.

Wie aus dem unter I Gesagten hervorgeht, lassen sich manche natürlichen Farbstoffe bei den zur Prüfung auf Teerfarbstoffe empfohlenen Methoden erkennen, da sie zum Teil auch Wolle färben, resp. sich ausschütteln lassen.

Manche färben ungebeizte Wolle nicht, dagegen gebeizte, so die Farbstoffe von Blauholz, Rotholz, Cochenille.

Für letzteren Farbstoff haben sich als Beize im hiesigen Laboratorium bewährt: Zinnsalz, sowie essigsäure Tonerde (hergestellt durch Umsetzung von Kalialaun und essigsaurem Barit).

Auch die beim Fällen des Weines mit Bleiessig entstehenden Niederschläge können unter Umständen durch charakteristische Färbungen zur Erkennung fremder Pflanzenfarbstoffe dienen, so ist z. B. bei Gegenwart von Malvenfarbstoff der Bleiessigniederschlag grün, bei Gegenwart des Farbstoffs der Kermesbeeren deutlich rotviolett, während echter Rotweinfarbstoff graublaue Niederschläge liefert, deren Nüance allerdings mit der Intensität der Färbung, der Herkunft und dem Alter des Rotweins nicht unerheblich schwanken kann. Es müssen sonach die Färbungen des Bleiessigniederschlags sehr deutlich von der gewöhnlichen abweichen, wenn man sie als Beweis für die Anwendung eines fremden Farbstoffs ansehen will. Namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit des Farbstoffs der Trauben neben einem fremden ist die Reaktion häufig unsicher. Das gleiche gilt von den etwa durch Kalk oder Kreide, oder auch mit Alaun etc. hervorgebrachten Reaktionen.

Auch hinsichtlich der an sich jedenfalls noch am ersten Aussicht zur Unterscheidung verschiedener Pflanzenfarben bietenden Anwendung der Spektroskops liegen noch keine genügend abgeschlossenen Erfahrungen vor.

Ich begnüge mich deshalb damit, auf die einschlägige Literatur¹⁾ hinzuweisen und gebe nur noch einige Vorschriften.

Macagno²⁾ gibt an, dass wenn man 20 *ccm* Wein allmählich mit 10 *ccm* 10%iger Kalialaunlösung versetzt, und dann 10 *ccm* 10%iger Sodälösung (1,039 spezifisches Gewicht) zufügt, nach Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags, bei Gegenwart des Farbstoffs der Kermesbeeren und der Cochenille ein rot gefärbtes Filtrat erhalten wird, das bei spektroskopischer Prüfung zwischen D und C charakteristische Absorption zeigt. Bei geeigneter Stärke der Lösungen treten bei Cochenille 2 Streifen auf, während Kermesbeeren nur einen solchen zeigen.

R. Heise³⁾ hat bei Nachprüfung dieser Methode gefunden, dass wenn man gerade soviel 10%ige Sodälösung zu der Mischung von Wein und Kalialaun gibt, dass die Reaktion neutral, oder höchstens ganz schwach alkalisch, jedenfalls aber nicht sauer ist, die Farbstoffe des Rotweines, der Heidelbeere, der Malve, des Flieders und der Cochenille vollständig ausgefällt werden, während Kermesbeerenfarbstoff (und derjenige der roten Rübe) gelöst bleibt und ein rot gefärbtes Filtrat liefert.

Dasselbe wird, wenn die anderen Farbstoffe völlig gefällt sind, bei Zusatz von Alkalien rein gelb, bleibt bei Zusatz von Natriumhydrosulfit (NaHSO_3) rot und gibt beim Ausschütteln mit Amylalkohol an diesen keinen roten Farbstoff ab.

Giulio Masoni⁴⁾ gibt an, dass wenn man zu 2 *ccm* Wein 2 *ccm* 5%ige Ferrocyankaliumlösung und 15 *ccm* neutrales Bleiacetat zugefügt und einige Sekunden kocht, bei Anwesenheit eines Teerfarbstoffs eine gefärbte Lösung erhalten wird. Bei sehr jungen Weinen treten auch bei Abwesenheit von Teerfarbstoffen Färbungen auf. Versetzt man aber die Ferrocyankaliumlösung mit 2% Natriumhydroxyd, so sind nach Masoni die Ergebnisse eindeutig.

Derselbe hat dann die Reaktion zur Erkennung künstlicher Färbungen mit natürlichen Farbstoffen angewandt und dabei folgende Ergebnisse (s. Tabelle S. 72) gefunden.

Jean und Frabot⁵⁾ geben an, dass durch Zusatz von 1 *ccm* 40%igem Formol und 4 *ccm* reiner Salzsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade, Versetzen mit Ammoniak bis oben alkalisch und Verjagen des Ammoniaküberschusses der natürliche Farbstoff des Rotweins gefällt wird, so dass man beim Filtrieren nach dem Abkühlen ein farbloses Filtrat erhält, während fremde Farbstoffe nicht niedergeschlagen werden. Astruc⁶⁾ fand bei der Nachprüfung bei gewöhnlichem Rotwein die Angaben von Jean und Frabot bestätigt. Tief gefärbte Spezialweine liefern aber nicht nur für sich, sondern auch noch in Verschnitten, in denen nur 5% enthalten sind, gefärbte Filtrate.

1) Vergl. z. B. die Ztschrft. f. anal. Chem. in ihren verschiedenen Jahrgängen.

2) Ztschrft. f. anal. Chem. **21**, 431 (1882).

3) Arb. Kais. Gesundh. Amt **11**, 513.

4) Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel **39**, 217 (1920).

5) Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **17**, 423 (1909).

6) Ebenda S. 424.

Art des Weines	Kaliumferrocyanid + Bleiacetat		Kaliumferrocyanid (alkal.) + Bleiacetat	
	Farbe des Lackes (heiss)	Farbe der Lösung (kalt)	Farbe des Lackes (heiss)	Farbe der Lösung (kalt)
Natürlicher Rotwein	grüngelb	farblos	grüngelb	farblos
Rotwein mit Fliederbeersaft .	blau	blau	blau	schwarz- bläulich später farblos
Rotwein mit Heidelbeersaft .	blau	farblos	blau	farblos
Rotwein mit Lackmusauszug .	blau	farblos	blau	farblos
Rotwein mit Campecheholz- auszug	blau	schwarz- rötlich	blau	schwarz- rötlich
Rotwein mit Phytolaccasaft .	rot	weinrot in gelb über- gehend	rot	gelbrötlich
Rotwein mit Cochenilleauszug	blau	farblos	blau	farblos
Natürlicher Weisswein . . .	weissgelblich	farblos	schmutzig- weiss	farblos
Weisswein mit Caramel . .	weissgelblich	gelb	schmutzig- weiss	gelb

B. Weisswein.

Der Weisswein, der nach dem ersten Abstich häufig noch fast farblos ist, wird beim Lagern (unter dem Einfluss der Luft) dunkler gefärbt. Nicht selten wird er künstlich etwas aufgefärbt, und zwar meist wohl mit Caramel.

Zum Nachweis desselben hat C. Amthor¹⁾ vorgeschlagen, die Fällbarkeit des Caramels mit Paraldehyd zu benutzen. Er gibt folgende Vorschrift:

10 *ccm* Wein werden in einem engen und hohen Gefäss mit senkrechten Wänden (z. B. einem weissen Arzneiglase) mit 30—50 *ccm* Paraldehyd (je nach der Intensität der Färbung) und hierauf mit absolutem Alkohol versetzt, bis sich die Flüssigkeiten mischen. Bei Wein sind 15—20 *ccm* Alkohol nötig. War Caramel zugegen, so hat sich nach 24 Stunden am Boden des Gefässes ein bräunlichgelber bis dunkelbrauner fest anhaftender Niederschlag abgesetzt. Man giesst jetzt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht zur Entfernung des Paraldehyds mit etwas absolutem Alkohol nach. Den Niederschlag löst man in heissem Wasser, filtriert und engt auf 1 *ccm* ein. Aus der Intensität der Farbe kann man ungefähr auf die Menge des vorhandenen Caramels schliessen.

Ist die Färbung eines Weines sehr schwach, so muss man ihn erst über Schwefelsäure — am besten im Vakuum — auf die Hälfte eindampfen. (Verdampfen in der Wärme ist unter allen Umständen zu vermeiden.)

Zur näheren Identifizierung des Caramels empfiehlt Amthor, die Lösung des Paraldehydniederschlags zu filtrieren und in eine frisch bereitete Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (2 Teile salzsaures Phenylhydrazin,

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. 24, 30 (1885).

3 Teile Natriumacetat, 20 Teile Wasser) zu giessen. Bei Gegenwart von erheblichen Mengen Caramel entsteht schon in der Kälte, rascher nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad, eine starke braune Fällung, bei geringeren entsteht anfangs nur eine Trübung und der Niederschlag setzt sich erst langsam (nach 24 Stunden) ab. Da die Phenylhydrazinlösung schon nach kurzem Stehen harzartige, rotbraune Zersetzungsprodukte abscheidet, schichtet man über deren Auflösung eine etwa 2 cm hohe Aetherschicht und kehrt das Reagensglas mehrmals vorsichtig um. Der Phenylhydrazin-Caramelniederschlag scheidet sich dann in der wässrigen Schicht als amorphe schmutzig- oder rotbraune Ausscheidung ab.

Erfahrungen über die Methode sind in Bezug auf Weisswein meines Wissens nicht veröffentlicht. Bei der Untersuchung von Kognak erhielt ich damit, wenigstens bei stärkeren Färbungen, gute Resultate¹⁾.

Papescu²⁾ gibt an, dass in Rumänien Weissweine mit dem wässrigen Auszug aus Zichorie aufgefrischt werden und teilt folgende Methoden zum Nachweis mit.

1. Zichorienfarbe ist in Aether unlöslich. 2. Amylalkohol wird nur von Zichorie, nicht von reinem Wein gefärbt. 3. Fällt man zichorienhaltigen Wein mit frischem Eiweiss und filtriert, so ist das Filtrat gelb. 4. Lässt man 2—3 Tropfen Wein auf Eiweisskreide eintrocknen, so bildet sich mit reinem Wein ein rosafarbener, mit gefärbtem Wein ein gelber Fleck. 5. Bleiacetat fällt reine Weinfarbe hellgelb, gefärbten Wein dunkelgelb, das Filtrat ist im ersteren Falle farblos, im letzteren gelb gefärbt. 6. Fällung des Weinfarbstoffs nach der Methode von Jean und Frabot mit Formol (s. S. 71). Das Filtrat ist bei reinem Wein weiss, bei gefärbtem gelb.

Ueber das Safflorgelb, den Farbstoff der Färberdistel (*Carthamus tinctoria*), dessen Anwendung zur Auffärbung von Weisswein in Ungarn gestattet ist, macht V. Krepš³⁾ Mitteilungen. Es ist fast völlig unempfindlich gegen Alkalien, reagiert nicht mit Säuren, wird von Bleiessig rein schwefel- bis citronengelb gefällt. Das Filtrat erscheint lichtgelb. Mit Quecksilberoxyd wird es nicht vollständig ausgefällt. Aus mit einigen Tropfen Salz- oder Schwefelsäure versetztem Wein lässt es sich grösstenteils ausschütteln, während aus alkalischen Lösungen Amylalkohol den Farbstoff nicht löst. Entfettete Wolle nimmt den Farbstoff wie einen Teerfarbstoff auf, gibt ihn aber an 3%iges Ammoniak unverändert ab.

Im Anschluss daran erwähne ich, dass nach M. Truchon⁴⁾ in Frankreich zuweilen aus entfärbtem Rotwein Weisswein hergestellt wird, dem zur Verdeckung des letzten Restes roter Farbe eine lösliche grüne Farbe zugesetzt wird, die Truchon durch Ausfärben auf nitrierter Wolle fixieren konnte.

Mit Tierkohle entfärbte Rotweine färben sich mitunter durch Zusatz von Salzsäure rot. Sie geben mit Diphenylamin und Schwefelsäure Blaufärbung. A. Bimm [Ztschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 2, 248 (1899)].

¹⁾ Vergl. Ztschrft. f. anal. Chem. 29, 291 (1890).

²⁾ Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 17, 218 (1909).

³⁾ Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 28, 121 (1914).

⁴⁾ Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 19, 496 (1910).

§ 27.

Die Bestimmung des Gerb- und Farbstoffs.

Die amtliche Anweisung hat, aus den von W. Fresenius und L. Grünhut (Ztschrft. f. anal. Chem. 60, 406, 1921) dargelegten Gründen, die im hiesigen Laboratorium von Neubauer¹⁾ ausgearbeitete Methode von Neubauer-Löwenthal aufgenommen.

Die Methode beruht darauf, dass in einer genau gemessenen Menge des entgeisteten Weines mit Hilfe einer titrierten Permanganatlösung vorerst die Summe der darin enthaltenen oxydierbaren Substanzen einschliesslich des Gerb- und Farbstoffes bestimmt wird; alsdann wird eine gemessene Menge entgeisteten Weines mit Tierkohle gut durchgeschüttelt, nach einigem Stehen filtriert, die Kohle gut mit Wasser ausgewaschen und in dem Filtrate wiederum der Verbrauch an Permanganatlösung festgestellt. Die Tierkohle besitzt die Eigenschaft, den Gerb- und Farbstoff des Weines zu fällen. Das Filtrat enthält jetzt diejenigen Stoffe, welche ausser dem Gerb- und Farbstoff auf die Permanganatlösung einwirken. Bringt man nach Umrechnung auf gleiche Weinmengen das Resultat der zweiten Titrierung von dem der ersten in Abzug, so ergibt sich der Permanganatverbrauch für die in dem Weine enthaltene Menge Gerb- und Farbstoff.

Nach den Versuchen von von Schröder [Ztschrft. f. anal. Chem. 25, (1886) 126] ist die Art des Titrierens von wesentlichem Einfluss. Es ist deshalb darauf zu achten, dass sowohl bei der Titrierung der Indigolösung, als auch bei der des Weines vor und nach der Entfärbung die Permanganatlösung stets gleichschnell zugetropft wird.

21. Bestimmung des Gerbstoffs und Farbstoffs.**a) Erforderliche Lösungen und Reagenzien.**

Kaliumpermanganatlösung. Man löst 1,33 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser auf. Vor jedesmaligem Gebrauche dieser Lösung ist ihr Wirkungswert zu ermitteln, indem sie gegen 10 ccm $\frac{1}{10}$ normale Oxalsäure eingestellt wird.

Indigolösung. 3 g synthetischer Indigo werden mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure sehr fein angerieben und 5 Stunden bei 40 bis 50° unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit in 1 l Wasser, filtriert durch ein Papierfilter und stellt in der nachstehend für die Titrierung des Weines beschriebenen Weise für 20 ccm des Filtrats den Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung fest. Hierauf verdünnt man mit so viel Wasser, dass 20 ccm der verdünnten Indigolösung eine zwischen 7 und 9 ccm liegende Menge Kaliumpermanganatlösung verbrauchen.

Knochenkohle-Aufschwemmung. Knochenkohle von der unter II Nr. 12 A b y (s. S. 56. Anmerkung I) beschriebenen Beschaffenheit wird mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerieben.

b) Ausführung der Bestimmung.

50 ccm Rotwein oder 100 ccm Weisswein werden — letzterer in zwei gesonderten Anteilen zu je 50 ccm — auf dem Wasserbad auf die Hälfte eingedampft, sofort in ein 100-ccm-Messkölbchen übergeführt und nach dem Erkalten mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von der gut durchmischten Flüssigkeit führt man 50 ccm in einen 1-l-Messkolben über, fügt einige Kubikzentimeter der Knochenkohle-Aufschwemmung hinzu und lässt unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Stunden stehen. Ist die Flüssigkeitsschicht über der Knochenkohle völlig entfärbt, so füllt man mit Wasser zu 1 l auf, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Filter. War die Flüssigkeit über der Knochenkohle nicht völlig entfärbt, so ist vor dem Auffüllen zu 1 l ein weiterer Zusatz der Aufschwemmung erforderlich.

1) Ann. d. Oenologie 2, 1 (1872).

Man bringt nunmehr in eine grosse glasierte Porzellanschale 1 l destilliertes Wasser, fügt 10 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 hinzu und lässt aus einer Pipette bei Weisswein 20 *ccm*, bei Rotwein 30 *ccm* Indigolösung zufließen. Dann gibt man aus einer Pipette 20 *ccm* des entgeisteten, zu 100 *ccm* aufgefüllten und noch nicht mit Knochenkohle behandelten Weines hinzu. In die Flüssigkeit lässt man sodann aus einer Glashahnbürette unter stetigem Umrühren die Kaliumpermanganatlösung tropfenweise einfließen. Die blaue Färbung der Lösung geht hierbei allmählich in dunkelgrün, hellgrün und schliesslich grüngelb, alsdann durch Zusatz eines weiteren Tropfens der Kaliumpermanganatlösung in ein glänzendes Goldgelb über. Kurz vor diesem Umschlag muss die Kaliumpermanganatlösung in einzelnen, sich langsam folgenden Tropfen zugesetzt werden. Die Titration ist zweimal auszuführen.

Dann titriert man in gleicher Weise den mit Knochenkohle behandelten Wein. Man verwendet 400 *ccm* der filtrierten Flüssigkeit, bringt sie in eine Porzellanschale, ergänzt mit Wasser auf 1 l und setzt 10 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 sowie bei Weisswein 20 *ccm*, bei Rotwein 30 *ccm* Indigolösung hinzu. Auch dieser Versuch ist zu wiederholen.

Berechnung: Wurden verbraucht:

a ccm Kaliumpermanganatlösung zur Titration von 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ normaler Oxalsäure,

b ccm der gleichen Lösung zur Titration des mit Indigolösung versetzten, mit Knochenkohle nicht behandelten entgeisteten Weines,

c ccm der gleichen Lösung zur Titration des mit Indigolösung versetzten, mit Knochenkohle behandelten entgeisteten Weines,

so sind in 1 l Wein enthalten:

$$\text{bei Weisswein } x = 2,08 \cdot \frac{b - c}{a} g,$$

$$\text{bei Rotwein } x = 4,16 \cdot \frac{b - c}{a} g$$

Gerbstoff und Farbstoff.

Bemerkungen zu vorstehender Methode. Aus Versuchen von Neubauer geht hervor, dass selbst die in Rotweinen vorhandenen Pigmente dem Gewichte nach sehr gering sind und nur verhältnismässig kleine Mengen von Permanganat, im Vergleich zu dem Gerbstoffgehalt, verbrauchen. Man wird sich dem wahren Gerbstoffgehalt der Rotweine sehr nähern, wenn man, bei der Bestimmung des Farb- und Gerbstoffs, von dem gefundenen Tannin 0,01—0,02 *g* pro 100 *ccm* für den Farbstoff in Abzug bringt.

Da der Reduktionswert der verschiedenen Arten von Gerbsäuren gegen Permanganat ein verschiedener ist, kann man mit dieser Methode nur relative Werte finden, wenn man die Art des vorhandenen Gerbstoffs nicht kennt. Neubauer fand, dass 1 *mg*-Äquivalent Kaliumpermanganat 0,0416 *g* Tannin entspricht. Als solches drückt man den Gehalt an Gerb- und Farbstoff im Wein aus. Dieses Verhältnis liegt den Faktoren der amtlichen Anweisung zu Grunde.

§ 28.

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff ist im Wein überwiegend in Form organischer Verbindungen enthalten. Zu seiner Bestimmung bedient man sich der Kjeldahlschen¹⁾ Methode, welche darauf beruht, durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure sämtliche Stickstoffverbindungen in Ammoniak überzuführen, letzteres mit Alkalilauge frei zu machen, abzudestillieren, in Säure aufzufangen und durch Titration des Ueberschusses der letzteren zu bestimmen.

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **22**, 366 (1883).

Von den vielen Vorschriften zur Ausführung der Kjeldahlschen Methode gibt die amtliche Anweisung die nachstehende:

24. Bestimmung des Stickstoffs.

100 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4), (s. S. 22) — werden in einem Kjeldahlkolben von etwa 500 *ccm* Inhalt zum Sirup eingedampft, zweckmäßig, indem man den Kolben in ein siedendes Wasserbad einhängt und die Wasserdämpfe durch eine Wasserstrahlpumpe absaugt. Nach dem Abkühlen setzt man 20 *ccm* konzentrierte stickstofffreie Schwefelsäure und etwa 0,1 *g* Kupfersulfat hinzu und erhitzt zunächst mit ganz kleiner Flamme, alsdann stärker, bis zur Lösung der organischen Stoffe und nach Entfärbung der Flüssigkeit noch etwa 30 Minuten. Nach dem Erkalten versetzt man mit etwas Wasser und 100 *ccm* stickstofffreier 40%iger Natronlauge (spezifisches Gewicht 1,30) und destilliert unter Zugabe einiger Bimssteinstückchen das entstandene Ammoniak ab. Als Vorlage verwendet man 50 *ccm* $\frac{1}{4}$ normale Schwefelsäure, die nach beendeter Destillation mit $\frac{1}{4}$ normaler Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert werden.

Anmerkung: Süssweine und zuckerhaltige Weine müssen nach erfolgter Vergärung zusammen mit der gebildeten Hefe nach vorstehender Vorschrift verarbeitet werden.

Berechnung: Wurden *a ccm* $\frac{1}{4}$ normale Schwefelsäure vorgelegt und zum Zurücktitrieren *b ccm* $\frac{1}{4}$ normale Natronlauge gebraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:
 $x = 0,035 \cdot (a - b)$ *g* Stickstoff.

Hinsichtlich anderer Modifikationen, die auf den eingedampften Wein in gleicher Weise angewandt werden können, verweise ich auf die Literatur¹⁾.

§ 29.

Nachweis des Formaldehyds.

Die amtliche Anweisung lautet unter 31:

Von 25 *ccm* Wein werden nach Zusatz von 2,5 *g* Kochsalz und 0,1 bis 0,2 *g* Weinsäure etwa 5 *ccm* abdestilliert. Das Destillat wird sodann mit 2 *ccm* Milch¹⁾ und 7 *ccm* 25%iger Salzsäure, die auf 100 *ccm* 0,2 *ccm* einer 10%igen Ferrichloridlösung enthält, in einem geräumigen Probierröhr erhitzt und eine Minute lang in lebhaftem Sieden erhalten.

Waren Formaldehyd oder Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben, im Weine vorhanden, so färbt sich die Mischung violett.

§ 30.

Nachweis des Abastrols.

Unter dem Namen Abastrol oder Asaprol wird mehrfach der β -naphtholsulfosaure Kalk namentlich in Frankreich als Konservierungsmittel für Wein empfohlen. Zum Nachweis desselben sind folgende Methoden vorgeschlagen worden:

A. Methode von Briant.

Nach L. Briant²⁾ versetzt man 50 *ccm* Wein mit 1 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure, schüttelt um, fügt 25 *g* Bleisuperoxyd zu, schüttelt nochmals 5 Minuten, filtriert durch ein angefeuchtetes Filter und schüttelt hierauf 40 *ccm* des Filtrates mit 1 *ccm* Chloroform aus. Ist Abastrol im

¹⁾ z. B. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 731, sowie auf die Ztschrft. f. anal. Chem. 22 und folgende Bände.

¹⁾ Durch Vorversuche ist festzustellen, einerseits, dass die Milch frei von Formaldehyd ist, andererseits, dass sie auf Zusatz von Formaldehyd die Reaktion gibt.

²⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. 35, 399 (1896).

Wein, so erscheint das Chloroform gelb und hinterlässt beim Verdunsten einen gelben kristallinen Rückstand, welcher, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, grün wird.

B. Methode von Bellier.

Bellier¹⁾ macht 50 *ccm* Wein mit Ammoniak eben alkalisch, schüttelt mit 10 *ccm* Amylalkohol aus²⁾, verdampft letzteren und nimmt den Rückstand mit 1 *ccm* verdünnter Salpetersäure auf. Man dampft diese Lösung auf die Hälfte ein, spült mit 1 *ccm* Wasser in ein Reagensglas, fügt 0,2 *g* Eisenvitriol zu und dann tropfenweise verdünntes Ammoniak bis zum Vorwalten³⁾. Hierauf fügt man 5 *ccm* Alkohol und einige Tropfen Schwefelsäure zu, um den entstandenen Niederschlag aufzulösen. Man schüttelt um, lässt absitzen und filtriert. Bei Gegenwart von Abastrol ist das Filtrat rot, bei reinem Wein farblos. Salicylsäure liefert eine ähnliche, mehr gelbrote Färbung.

C. Methode von Sanglé-Ferrière.

Sanglé-Ferrière⁴⁾ erhitzt 200 *ccm* Wein 3 Stunden mit 8 *ccm* konzentrierter Salzsäure im Wasserbade oder kocht 1 Stunde am Rückflusskühler, wodurch aus dem Abastrol β -Naphthol abgespalten wird. Dies schüttelt man nach dem Erkalten mit 50 *ccm* Benzol aus, lässt letzteres verdunsten, löst den Rückstand in 10 *ccm* Chloroform und erwärmt nach Zusatz eines Stückchens Aetzkali 1—2 Minuten zum Kochen. Blaufärbung, die allmählich in grün und dann in gelb übergeht, zeigt die Gegenwart von β -Naphthol, also ursprünglich von Abastrol an.

§ 31.

Nachweis künstlicher Süsstoffe.

Ich bespreche hier den Nachweis von Saccharin und Dulcin.

A. Nachweis des Saccharins.

Der Nachweis des Saccharins im Wein ist im wesentlichen auf die Feststellung des süßen Geschmackes des in geeigneter Weise isolierten Süsstoffes, ferner aber auch auf die, durch Natronschmelze erfolgende, Ueberführung in Salicylsäure zu begründen. Dieser einfache Nachweis kann hinsichtlich der Erkennung des Geschmacks in der Empfindlichkeit beeinträchtigt werden, wenn Benzoesäure vorhanden ist, und in Bezug auf die Bildung von Salicylsäure bei der Natronschmelze in der Beweiskraft beeinträchtigt werden, wenn Salicylsäure oder solche aromatische Verbindungen vorhanden sind, die bei der Natronschmelze Salicylsäure bilden können. Als derartige aromatische Verbindungen kommen von natürlichen Weinbestandteilen in Betracht: Gerbstoff und Salicylsäure (in sehr kleinen

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem., **35**, 399 (1896).

²⁾ Ist diese Ausschüttelung rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe (Säurefuchsin, Safranin etc.) zugegen, die den Abastrolnachweis stören. In diesem Fall nimmt man den Verdunstungsrückstand der Amylalkohollösung mit sehr verdünnter Essigsäure auf, verdampft mit einigen Wollfäden zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, welches nun nur Abastrol löst.

³⁾ Der hierdurch entstehende Niederschlag muss grün oder schwärzlich sein; ist er gelb, so löst man ihn in Säure, setzt mehr Eisenvitriol zu und fällt wieder mit Ammoniak.

⁴⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **35**, 399 (1896).

Mengen); ferner sind zu berücksichtigen Salicylsäure (in grösserer Menge), Benzoesäure und Zimtsäure als zwar verbotene, aber immerhin zuweilen verwendete Erhaltungsmittel. Von den genannten Stoffen ist es für Gerbstoff und Salicylsäure bekannt, dass sie durch Kaliumpermanganat vollständig oxydiert werden, ersterer in saurer Lösung schon unter den Bedingungen, die bei seiner quantitativen Bestimmung nach Neubauer-Löwenthal eingehalten werden, letztere, wie C. von der Heide und F. Jakob¹⁾ zeigten, in alkalischer Lösung in der Wärme. Benzoesäure hingegen wird bei der Oxydation unter den letztgenannten Bedingungen nicht angegriffen, Zimtsäure geht in Benzoesäure über, bleibt also als solche erhalten. Da nun weiter durch Untersuchungen von K. Fischer und O. Gruenert²⁾ erwiesen ist, dass auch Benzoesäure unter gewissen, allerdings sehr genau einzuhaltenden, Bedingungen durch Natronschmelze in Salicylsäure übergeführt werden kann, schien es zur Erzielung völlig sicherer Ergebnisse wichtig, das im Verlaufe der Prüfung des Weines resultierende Saccharin vor seiner weiteren Identifizierung durch die Natronschmelze nicht nur durch Oxydation mittels Permanganat zu reinigen, sondern auch von etwa vorhandener Benzoesäure zu trennen.

Diesen Gesichtspunkten Rechnung tragend bestimmt die amtliche Anweisung, hinsichtlich deren Begründung ich auf W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **60**, 353 (1921) verweise, folgendes:

20. Nachweis des Saccharins.

500 *ccm* Wein werden auf etwa die Hälfte eingedampft, mit Wasser auf etwa 450 *ccm* aufgefüllt und nach dem Erkalten mit etwa 5 *ccm* — bei sehr aschereichen Weinen mit etwas mehr — Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 versetzt. Dann schüttelt man zuerst mit 60 *ccm* und hierauf nochmals mit 25 *ccm* Aether aus. Man verwirft die ätherischen Ausschüttelungen, dampft den ausgeschüttelten Wein auf etwa 200 *ccm* ein und schüttelt ihn nach dem Erkalten entweder dreimal mit je 200 *ccm* Aether aus oder perforiert ihn mit Aether in einem Extraktionsapparat. Aus der erhaltenen ätherischen, erforderlichenfalls filtrierten Lösung wird die Hauptmenge des Aethers durch Destillation und der letzte Anteil durch vorsichtiges Verdunsten in einer Porzellanschale entfernt. Der Rückstand wird mit 50 *ccm* Wasser aufgenommen und die Lösung zur Trockne verdampft. Diese Behandlung wird wiederholt, Dann nimmt man den Rückstand mit sehr verdünnter Lauge auf — meist genügen 5 *ccm* $\frac{1}{4}$ normale Natronlauge —, erhitzt die alkalische Lösung auf dem Wasserbad und setzt in kleinen Anteilen 5%ige Kaliumpermanganatlösung solange hinzu, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt. Hierauf säuert man mit Schwefelsäure an und fährt, falls hierbei die Rotfärbung wieder verschwindet, mit dem Permanganatzusatz fort, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt. Alsdann versetzt man vorsichtig, unter Vermeidung eines Ueberschusses, mit wässriger Schwefeldioxydlösung, bis das überschüssige Permanganat zerstört und das ausgeschiedene Mangandioxyd in Lösung gebracht ist. Die klare Flüssigkeit wird jetzt dreimal mit der gleichen Raummenge Aether ausgeschüttelt. Von der ätherischen Lösung destilliert man die Hauptmenge des Aethers ab; den Rest verdunstet man nach Zusatz von 1 *ccm* Wasser vorsichtig bei nicht zu hoher Temperatur. Nach vollständiger Entfernung des Aethers kostet man einen Tropfen der erkalteten Flüssigkeit. Ein süsser Geschmack derselben spricht für die Anwesenheit von Saccharin im Weine.

In diesem Falle ist noch folgende Prüfung vorzunehmen: Der süssschmeckende Rückstand wird mit einigen Tropfen sehr verdünnter Natronlauge³⁾ aufgenommen und die Flüssigkeit in einem Silbertiegel nahezu zur Trockne eingedampft. Sobald der Tiegelinhalt gerade noch fliesst, werden ihm 0,5 g gepulvertes Aetznatron zugegeben; dann stellt man den Tiegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang in ein auf 250° angeheiztes Luftbad, löst

¹⁾ Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel **19**, 139 (1910).

²⁾ Ebenda **17**, 725 (1909).

³⁾ Nicht Kalilauge, mit der keine Salicylsäure entsteht.

alsdann den Tiegelinhalt in etwa 30 *ccm* Wasser auf, säuert die Lösung mit etwa 5 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 an und schüttelt sie hierauf mit 50 *ccm* Aether aus. Die gewonnene ätherische Lösung verdunstet man bei Gegenwart von etwa 3 *ccm* Wasser und prüft dann nach der Vorschrift unter II Nr. 19a (s. S. 42) mit frisch verdünnter Ferrichloridlösung auf Salicylsäure.

War Saccharin im Weine vorhanden, so tritt die Reaktion auf Salizylsäure ein.

Zu dieser Vorschrift der amtlichen Anweisung haben C. von der Heide und W. Lohmann¹⁾ Abänderungsvorschläge gemacht, indem sie zugleich gegen das Verfahren Einwände erheben.

Dieselben wenden sich gegen das anfängliche Ausschütteln der Benzoesäure, die sowohl den Geschmack verdecken, als auch beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd Salicylsäure liefern und so Saccharin vortäuschen könnte, weil man dabei etwas Saccharin opfert und sehr viel Aether verbraucht und befürworten statt dessen die Verflüchtigung der Benzoesäure mit Wasserdämpfen.

Wie sich aus der Begründung der Arbeitsweise der amtlichen Anweisung durch L. Grünhut und mich [Ztschrft. f. anal. Chem. 60, 357 (1921)] ergibt, haben auch wir diese Frage geprüft und einerseits erkannt, dass die Entfernung der Benzoesäure, falls sie vorliegt, nicht unbedingt erforderlich ist, andererseits den Weg der Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen für durchaus gangbar gefunden. Wir hatten uns trotzdem für die Ausschüttelung unter Preisgabe eines Teiles des Saccharins entschieden, weil bei dem ersten Ausschütteln mit Aether bereits der grösste Teil des Gerbstoffs entfernt wird, der dann nicht mehr durch Oxydation zerstört zu werden braucht. Es geht aber aus unseren Darlegungen a. a. O. S. 357 hervor, dass wir ausdrücklich diese ersten Ausschüttelungen für eventuell entbehrlich gehalten haben.

In zweiter Linie wenden sich von der Heide und Lohmann gegen die grosse Aethermenge, die nach der amtlichen Anweisung verbraucht wird, und schlagen eine andere Art des Ausziehens mit Aether (eine Art umgekehrter Perforation) vor.

Mit Rücksicht auf die seit 1912 wesentlich veränderten Kosten des Aethers erscheint es zweifellos erwünscht, seinen Verbrauch zu verringern. Gegen die Arbeitsweise, die von der Heide und Lohmann vorschlagen, bestehen somit keinerlei Bedenken, dieselbe bietet vielmehr jedenfalls mindestens hinsichtlich der Aetherersparnis Vorteile.

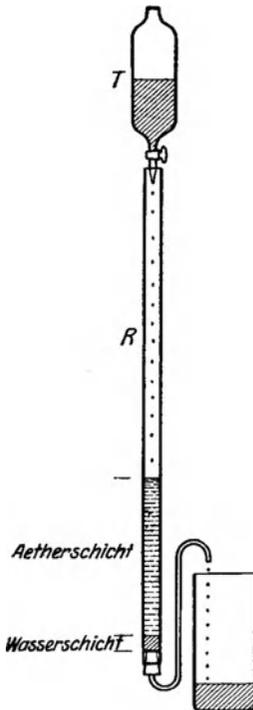
Die Arbeitsvorschrift der genannten Autoren lautet:

500 *ccm* Wein werden durch Eindampfen auf etwa 250 *ccm* entgeistet und nach dem Abkühlen mit 5—10 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 versetzt. Den so vorbereiteten Wein lässt man durch eine lange Aetherschicht ein oder zweimal hindurchlaufen. Man bedient sich dabei des in Fig. 28 S. 80 abgebildeten Apparates. Ein etwa 3 *cm* weites und 1 *m* langes Glasrohr R wird am unteren Ende mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Die Bohrung trägt ein S-förmiges, nach oben gebogenes enges Glasrohr. Der hochgebogene Schenkel muss etwa 30 *cm* lang sein, so dass die Wassersäule darin einer 25 *cm* hohen Aetherschicht und einer etwa 3 *cm* hohen Wasserschicht am Boden des weiten Rohres das Gleichgewicht hält. Man gibt in die weite Röhre R etwas Wasser und giesst darauf 80—100 *ccm* Aether, so dass dieser eine Schicht von etwa 25—30 *cm* Höhe bildet. Den vorbereiteten Wein bringt man in

¹⁾ Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 41, 230 (1921).

einen Tropftrichter T, dessen Ausfluss zu einer sehr feinen Spitze ausgezogen ist. Der Wein muss in dünnem Strahl auf die Oberfläche der Aetherschicht aufprallen, nicht etwa die Wandung des langen Rohres herabfließen. Beim Aufschlagen zerstäubt der Wein in zahlreiche feine Tröpfchen, die durch die Aetherschicht herabfallen und dabei sehr gut ausgezogen werden. Dazu gesellt sich als weiterer Vorteil, dass, wenigstens nach den Erfahrungen der Autoren, niemals störende Emulsionen auftreten.

Fig. 28.



Sie haben dies festgestellt durch vergleichende Versuche an Weinen, die bei dem gewöhnlichen Ausschüttelungsverfahren hartnäckige Emulsionen bildeten. Schliesslich führt man den Inhalt des Rohres in einen Scheidetrichter über, trennt den Aether von der wässrigen Flüssigkeit und wäscht ihn mit wenig Wasser 2—3 mal aus. Die Hauptmenge des Aethers wird abdestilliert, die letzten Anteile werden durch vorsichtiges Verdunsten in einer Porzellanschale entfernt und die Lösung wird zur Trockne verdampft. Man nimmt mit sehr verdünnter Lauge auf, erhitzt auf dem Wasserbade und oxydiert mit kleinen Anteilen einer 5%igen Permanganatlösung, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt. Hierauf säuert man mit Schwefelsäure an und fährt, falls die Rotfärbung wieder verschwindet, mit Permanganatzusatz fort, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt. Dann versetzt man mit wässriger schwefeliger Säure oder Bisulfit, bis das überschüssige Permanganat zerstört und das ausgeschiedene Mangandioxyd gelöst ist. Die klare Flüssigkeit wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade auf etwa 20 *ccm* eingengt, wodurch gleichzeitig der Ueberschuss von schwefeliger Säure entfernt wird. Die klare Flüssigkeit schüttelt man nach dem Erkalten dreimal mit je 10 *ccm* Aether aus. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt und mit wenig Wasser einmal gewaschen. Die Hauptmenge des Aethers wird abdestilliert, die letzten Anteile werden auf einem Uhrglase vorsichtig verdunstet.

Man gibt 1—2 *ccm* Wasser hinzu und verdampft auf dem Wasserbade. Diese Behandlung wird so oft wiederholt, dass das Uhrglas im ganzen $\frac{3}{4}$ —1 Stunde auf dem Wasserbade verbleibt. Schliesslich nimmt man mit 1 *ccm* Wasser endgültig auf und kostet einen Tropfen der Flüssigkeit. Ein süsser Geschmack spricht für die Anwesenheit von Saccharin. Ist die Geschmacksprobe auf Saccharin unsicher, so kann man zur weiteren Identifizierung mit dem Aetherrückstand die Natronschmelze vornehmen. Hierdurch wird das Saccharin teilweise in Salicylsäure übergeführt, welche mit Hilfe der Eisenchloridreaktion nachgewiesen wird. Man arbeitet am zweckmäßigsten in folgender Weise:

Der Aetherrückstand wird mit wenig Aether in ein Reagensglas gespült und mit $\frac{1}{2}$ *ccm* 30%iger Natronlauge versetzt. Man erhitzt zunächst langsam, dann stärker, am besten in einem Metallbade und steigert schliesslich die Temperatur bis auf etwa 225°. Die Temperatur erhält man 20—30 Minuten und lässt hierauf abkühlen. Die Schmelze

löst man in wenig 50%iger Schwefelsäure auf und schüttelt dreimal in einem kleinen Scheidetrichter mit je 5 *ccm* Aether aus. Der Aether wird mit Wasser gewaschen und in einem Porzellanschälchen nach Zusatz von 5 *ccm* Wasser verdunstet. Den wässrigen Rückstand versetzt man vorsichtig tropfenweise mit stark verdünnter, frisch bereiteter Eisenchloridlösung (1 : 600). Eine Violettfärbung zeigt Saccharin an.

B. Nachweis des Dulcins.

Das Dulcin ist, wie das Saccharin, ein künstlicher Süßstoff.

Zu seinem Nachweis sind folgende Methoden vorgeschlagen worden:

A. Methode von Morpurgo.

Morpurgo¹⁾ empfiehlt, den Wein mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes an Bleicarbonat zum dicken Brei einzudampfen, den letzteren mehrmals mit Alkohol auszuziehen, die vereinigten alkoholischen Auszüge einzudampfen, den Rückstand mit Aether zu extrahieren und diesen wieder zu verdunsten. War Dulcin vorhanden, so zeigt der Rückstand nun einen süßen Geschmack. Um einen sicheren Nachweis zu führen, erwärmt man mit 2 Tropfen Phenol und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit, verdünnt den bräunlichroten Sirup mit einigen Kubikzentimetern Wasser und überschichtet in einem Reagensglase mit etwas Ammoniak oder lässt vorsichtig einige Tropfen Natronlauge zufließen.

War Dulcin vorhanden, so bildet sich an der Berührungsstelle eine blaue Zone.

B. Methode von Jorissen.

Statt der letzteren Reaktion empfiehlt A. Jorissen²⁾ die Anwendung einer Lösung von Mercurinitrat (dargestellt durch Lösen von 1—2 *g* frisch gefällten gelben Quecksilberoxyds in Salpetersäure, Zusatz von Natronlauge, bis eben ein Niederschlag entsteht, Verdünnen auf 15 *ccm* und Dekantieren).

Der wie oben angegeben erhaltene Rückstand des Aetherauszugs wird in 5 *ccm* Wasser suspendiert, mit 2—4 Tropfen des Reagenses versetzt und 5—10 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Bei Gegenwart von Dulcin wird die Flüssigkeit veilchenblau. Beim Zusatz von Bleisuperoxyd geht die Färbung in ein prächtiges Violett über.

Vorbemerkung zu den § 32—44.

In diesen Paragraphen, die von dem Nachweis und der Bestimmung der anorganischen Bestandteile des Weines handeln, sind im wesentlichen die amtlichen Methoden angegeben. Diese enthalten Vorschriften, nach welchen unter den besonders beim Wein vorliegenden Verhältnissen die z. T. nur in sehr kleinen Mengen vorhandenen anorganischen Stoffe sicher nachgewiesen, bezw. bestimmt werden können. Es ist aber damit keineswegs gesagt, dass nur diese sicher zum Ziele führen³⁾. Von grösserer Bedeutung sind nur die § 32 und 33, etwa auch noch 35 und bei 36 der qualitative

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **35**, 104 (1896).

²⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **35**, 628 (1896).

³⁾ In der soeben erschienenen Festschrift zum 50jährigen Jubiläum der höheren staatlichen Lehranstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau in Geisenheim a. Rh. (Mainz, Verlag der Deutschen Weinzeitung 1922) hat C. von der Heide in einer Arbeit S. 375 „Analyse und Bilanzierung der Most- und Weinasse“ eine Reihe abweichender Vorschriften gegeben, auf die ich hierdurch speziell hinweisen möchte.

Nachweis. Bei den übrigen selten vorkommenden Prüfungen und Bestimmungen liegt die Sache so, dass der Chemiker, falls er aus den amtlichen Vorschriften entnimmt, welche Besonderheiten beim Wein zu beachten sind, sehr wohl sich auch anderer bekannter, bewährter Methoden der analytischen Chemie bedienen kann (I 9 S. 4). Ich habe hierauf in einigen Fällen besonders hingewiesen.

§ 32.

Bestimmung der Schwefelsäure (des Sulfatrestes).

In vielen Fällen genügt eine annähernde Feststellung, ob die anwesende Sulfatrestmenge eine gewisse Grenze überschreitet. Nur wenn dies der Fall ist, oder wenn ein ganz spezielles Interesse vorliegt, ist eine genaue quantitative Bestimmung auszuführen. Die amtliche Anweisung lautet:

17. Bestimmung der Schwefelsäure (des Sulfatrestes).

a) Vorprobe.

Soll bei einem Weine nur festgestellt werden, ob er weniger Schwefelsäure in 1 l enthält, als 2 g neutralen schwefelsauren Kaliums entspricht, so ist wie folgt zu verfahren:

Man versetzt in einem kleinen Becherglase 10 ccm zum Sieden erhitzten Wein mit 5 ccm einer Lösung, die 5,608 g kristallisiertes Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) und 50 ccm konzentrierte Salzsäure in 1 l enthält, lässt die Flüssigkeit im bedeckten Becherglase mehrere Stunden auf dem Wasserbade stehen, giesst vom Niederschlag ab und versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Entsteht im Verlauf einer Stunde ein Niederschlag, so enthält der Wein in 1 l weniger Schwefelsäure, als 2 g neutralen schwefelsauren Kaliums entspricht. Entsteht kein Niederschlag, so ist die genaue Bestimmung der Schwefelsäure nach dem folgenden Verfahren auszuführen¹⁾.

b) Bestimmung der Schwefelsäure.

50 ccm Wein werden in einem Becherglase mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, auf einem Drahtnetz erhitzt und unter Ergänzung der verdampfenden Flüssigkeit etwa 5 Minuten im Sieden erhalten, wobei Kohlendioxyd auf die Flüssigkeitsoberfläche geleitet wird. Dann fügt man einige Tropfen Ammoniak hinzu und versetzt in einem Guss mit kochend heisser Bariumchloridlösung (5,608 g kristallisiertes Bariumchlorid und 50 ccm konzentrierte Salzsäure zu 1 l Wasser gelöst). Ein zu grosser Ueberschuss an Bariumchlorid ist zu vermeiden. Man lässt den Niederschlag absitzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Bariumchloridlösung zu der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf und lässt es sechs Stunden, mit einem Uhrglas bedeckt, auf dem heissen Wasserbade stehen. Dann giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt und wäscht den im Becherglase zurückbleibenden Niederschlag wiederholt mit heissem Wasser aus, indem man jedesmal absitzen lässt und die klare Flüssigkeit durch das Filter giesst. Zuletzt bringt man den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Filter und Niederschlag werden getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht, geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Wenn das auf dem Filter befindliche Bariumsulfat dunkel gefärbt ist, wird es zunächst mit verdünntem Ammoniak, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen. Alsdann wird weiter verfahren, wie vorstehend beschrieben.

Berechnung: Wurden aus 50 ccm Wein a g Bariumsulfat erhalten, so sind in 1 l Wein enthalten

$$x = 8,231 \cdot a \text{ g Sulfatrest (SO}_4\text{)}.$$

Diesem Gehalt an Sulfatrest entsprechen:

$$y = 14,93 \cdot a \text{ g Kaliumsulfat (K}_2\text{SO}_4\text{)}$$

in 1 l Wein.

Das Ueberleiten von Kohlendioxyd beim Erhitzen der Flüssigkeit kann wohl meist unterbleiben, wenn man (etwa durch Anwendung von

¹⁾ Will man wissen, ob der Wein in 1 l weniger Schwefelsäure enthält, als 1 g neutralem Kaliumsulfat entspricht, so wendet man 20 ccm Wein an.

Asbestpappe statt des Drahtnetzes) für Abschluss der Flammengase von der Flüssigkeit sorgt und wenn der Wein nicht viel schweflige Säure enthält.

Wenn man heiss gefällt hat und weiterer Bariumchloridzusatz keinen neuen Niederschlag hervorruft, kann das nochmalige Aufkochen ohne Schaden unterbleiben.

Trotz der vorgeschriebenen Vorsichtsmaßregel, nur durch Dekantieren auszuwaschen, geht doch (ohne Ammoniumchloridzusatz) gerade bei Weinanalysen das Bariumsulfat sehr leicht durchs Filter und kann dann nur durch immer erneutes Zurückgiessen auf demselben gesammelt werden. Es empfiehlt sich deshalb, die einmal klar erhaltenen Anteile des Filtrats immer zu entfernen, ehe man etwa mit dem Auswaschen beginnt.

Wenn man dem Wein vor der Fällung einige Tropfen Ammoniumchloridlösung zufügt, filtriert sich der Niederschlag von Bariumsulfat nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen meist klar ab. Dies ist der Grund, warum die amtliche Anweisung den Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak vor dem Zusatz des Bariumchlorids vorschreibt.

Liegen dunkel gefärbte Rotweine oder auch tiefgefärbte Weissweine, z. B. braune Malagaweine, vor, so ist der durch Bariumchlorid erzeugte Niederschlag nicht weiss, sondern rot oder braun gefärbt. Es sind dann sehr möglicherweise nicht nur die Farbstoffe, sondern mit denselben verbunden noch andere Salze (auch Bariumverbindungen) neben dem Bariumsulfat in dem Niederschlag enthalten.

§ 33.

Die Bestimmung der schwefligen Säure (des Bisulfitrestes).¹⁾

Im Wein ist die beim Schwefeln als Schwefligsäureanhydrid zugesetzte schweflige Säure z. T. als Bisulfitrest, zum grössten Teil in Form des einwertigen Restes von komplexen Salzen, namentlich der aldehydschwefligen Säure vorhanden. Man unterscheidet demnach „freien“ und „gebundenen“ Bisulfitrest. Da die älteren Literaturangaben sich alle auf freie und gebundene „schweflige Säure“ (SO₂) beziehen, ist diese Ausdrucksweise in der amtlichen Anweisung beibehalten.

Zur Bestimmung sind das gewichtsanalytische Verfahren von Haas²⁾ und das maßanalytische von Ripper³⁾ in der amtlichen Anweisung angegeben. Hinsichtlich der Genauigkeit beider sei auf die kritische Arbeit von Kerp⁴⁾ hingewiesen, der zeigte, dass die beiden Methoden zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure mit einem Fehler behaftet sind, der die Ergebnisse erniedrigt. Bei dem Ripperschen Verfahren kommen aber auch Einflüsse zur Geltung, die eine Erhöhung bedingen, da im Wein auch ausser dem Bisulfitrest noch Jod verbrauchende Stoffe vorhanden sind. Bei Rotweinen und dunklen Dessertweinen ist deshalb die Rippersche Arbeitsweise nicht anwendbar. Der Fehler bei der gesamtschwefligen Säure ist aber beim Haasschen Verfahren nur klein. Bei der Ripperschen Methode heben sich die beiden Fehlerquellen bis zu einem erheblichen Maße auf. Die Bestimmung der freien schwefligen Säure kann nur nach Ripper, also nur bei Weissweinen erfolgen. Eine Möglichkeit, die „gebundene“

¹⁾ Zu beachten § 34 erster Absatz, Schlusssatz.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 154 (1884).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **46**, 469 (1892).

⁴⁾ Arb. Kais. Gesundh. Amt **21**, 169 (1904).

schweflige Säure zu ermitteln, ist in dem Verfahren von Mathieu und Billon¹⁾ gegeben, das die amtliche Anweisung in einer von L. Grünhut und mir abgeänderten, anderweitig noch nicht veröffentlichten Form in der Anmerkung im Abschnitt c aufgenommen hat. Die Methode beruht auf dem Prinzip, dass man zunächst die freie schweflige Säure mit Jod oxydiert, dessen geringen Ueberschuss mit Natriumarsenitlösung wegnimmt, dann die gebundene schweflige Säure freimacht und durch Destillation nach Haas bestimmt. Um sicher zu sein, dass der Jodüberschuss vollständig weggenommen wird, ist es erforderlich, dafür zu sorgen, dass bei der Einwirkung der Arsenitlösung tatsächlich eine genügende Bicarbonatalkalität vorliegt.

Die amtliche Anweisung lautet:

18. Bestimmung der schwefligen Säure (des Bisulfitrestes).

a) Bestimmung der gesamten schwefligen Säure
(des gesamten Bisulfitrestes HSO_3).

a) Gewichtsanalytisches Verfahren.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich folgender Vorrichtung:

Ein Destillierkolben von 500 *ccm* Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führt eine Glasröhre bis auf den Boden des Kolbens, die andere nimmt ein Rohr mit Tropfenfänger auf, das oberhalb der Kugel des letzteren im Knie abgelenkt und mit seinem absteigenden Teile durch einen Kork dicht mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Das Rohr des Tropfenfängers reicht ein erhebliches Stück in das Kühlrohr hinein. An das untere Ende des letzteren schliesst sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine tubulierte Vorlage an, an deren Tubus — wiederum luftdicht mittels durchbohrten Stopfens — eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sogenannte Péligotsche Röhre) angeschaltet ist.

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr reines gewaschenes Kohlendioxyd, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, bringt dann in die Vorlage etwa 45 *ccm*, in die Péligotsche Röhre etwa 5 *ccm* Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 *g* reinem Jod und 7,5 *g* Kaliumjodid in Wasser zu 1 *l*), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und lässt 200 *ccm* Wein, der einer vollen, unmittelbar vorher entkorkten Flasche entnommen und nicht filtriert ist, aus einer Pipette in den Kolben fließen. Nachdem noch 10 *ccm* Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,30 zugegeben sind und der Kolben wieder verschlossen ist, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn unter stetigem Durchleiten von Kohlendioxyd ab, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist.

Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muss, unter Nachspülen mit Wasser in ein Becherglas, setzt etwas Salzsäure zu, erhält die Flüssigkeit bis zur Entfernung des grössten Teiles des Jods im Sieden und fällt die entstandene Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung aus. Der Niederschlag vom Bariumsulfat wird genau in der unter II Nr. 17 s. S. 82 vorgeschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung: Wurden *a g* Bariumsulfat gewogen, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 1,372 \cdot a \text{ g gesamte schweflige Säure (SO}_2\text{),}$$

$$y = 1,737 \cdot a \text{ g gesamter Bisulfitrest (HSO}_3\text{).}$$

β) Maßanalytisches Verfahren.

(Bei Rotweinen und dunkel gefärbten Dessertweinen nicht ausführbar.)

Man bringt in ein Kölbchen von ungefähr 200 *ccm* Inhalt 25 *ccm* einer annähernd normalen Alkalilauge und lässt 50 *ccm* Wein, der einer vollen, unmittelbar vorher entkorkten Flasche entnommen und nicht filtriert ist, so zu der Lauge fließen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Lauge taucht. Nach mehrmaligem vorsichtigem Umschwenken lässt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hieranfügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 15 *ccm* verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen

¹⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 6, 1019 (1903).

Gewicht 1,11, sowie einige Kubikzentimeter Stärkelösung und titriert unverzüglich die Flüssigkeit mit $\frac{1}{50}$ normaler Jodlösung. Man lässt die Jodlösung ziemlich rasch, jedoch vorsichtig unter Umschwenken hinzufliessen, bis die Blaufärbung mindestens $\frac{1}{2}$ Minute lang anhält. Sollte man übertitriert haben, so ist ein Zurückmessen mit Natriumthiosulfatlösung nicht statthaft.

Berechnung: Wurden auf 50 *ccm* Wein *a ccm* $\frac{1}{50}$ normale Jodlösung verbraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,0128 \cdot a \text{ g gesamte schweflige Säure (SO}_2\text{),}$$

$$y = 0,0162 \cdot a \text{ g gesamter Bisulfitrest (HSO}_3\text{).}$$

Anmerkung. Das Verfahren, nach welchem die gesamte schweflige Säure bestimmt wurde, ist anzugeben.

b) Bestimmung der freien schwefligen Säure (des freien Bisulfitrestes HSO₃).

(Bei Rotweinen und dunkel gefärbten Dessertweinen nicht ausführbar.)

Man leitet in ein Kölbchen von etwa 100 *ccm* Inhalt 10 Minuten lang reines gewaschenes Kohlendioxyd und lässt aus einer Pipette 50 *ccm* Wein, der einer vollen, unmittelbar vorher entkorkten Flasche entnommen und nicht filtriert ist, in das mit Kohlendioxyd gefüllte Kölbchen fliessen. Alsdann titriert man unverzüglich die Flüssigkeit nach Zusatz von 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 in der vorstehend unter α beschriebenen Weise mit $\frac{1}{50}$ normaler Jodlösung

Berechnung: Wurden auf 50 *ccm* Wein *a ccm* $\frac{1}{50}$ normale Jodlösung verbraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,0128 \cdot a \text{ g freie schweflige Säure (SO}_2\text{),}$$

$$y = 0,0162 \cdot a \text{ g freier Bisulfitrest (HSO}_3\text{).}$$

Anmerkung. Bei Rotweinen und dunkel gefärbten Dessertweinen kann die Menge der freien schwefligen Säure aus dem nach den Vorschriften unter α und c ermittelten Werten für den Gehalt an gesamter und gebundener schwefliger Säure berechnet werden.

c) Ermittlung der gebundenen schwefligen Säure (des gebundenen Bisulfitrestes HSO₃).

Der Unterschied zwischen dem gefundenen Gehalte des Weines an gesamter und freier schwefliger Säure (gesamtem und freiem Bisulfitrest) ergibt den Gehalt des Weines an gebundener schwefliger Säure (gebundenem Bisulfitrest).

Anmerkung. Bei Rotweinen und dunkel gefärbten Dessertweinen kann die gebundene schweflige Säure nach folgendem Verfahren bestimmt werden:

Vorversuch. Man leitet in ein Kölbchen von etwa 50 *ccm* Inhalt 10 Minuten lang reines gewaschenes Kohlendioxyd und lässt aus einer Pipette 10 *ccm* Wein, der einer vollen, unmittelbar vorher entkorkten Flasche entnommen und nicht filtriert ist, in das Kölbchen fliessen, setzt 2 *ccm* verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 hinzu und titriert hierauf mit $\frac{1}{50}$ normaler Jodlösung, bis ein Tropfen der Mischung, mit Stärkelösung zusammengebracht, diese deutlich blau färbt.

Bestimmung. Zur Bestimmung der gebundenen schwefligen Säure bedient man sich der gleichen Vorrichtung wie zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure (vgl. unter α). Nachdem reines gewaschenes Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet worden ist, bis alle Luft verdrängt ist, lässt man 100 *ccm* Wein aus einer Pipette in den Destillierkolben fliessen, unterbricht das Einleiten des Kohlendioxyds, fügt 2 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 und darauf die 10fache Menge der bei dem Vorversuche verwendeten $\frac{1}{50}$ normalen Jodlösung aus einer Bürette hinzu, lässt 5 Minuten stehen und setzt dann 25 *ccm* 5%ige Natriumhydrocarbonatlösung und sogleich soviel Kubikzentimeter einer Natriumarsenitlösung¹⁾, die auf die Jodlösung eingestellt ist, hinzu, als man zuvor Kubikzentimeter Jodlösung hinzugegeben hatte. Man leitet nun 10 Minuten lang Kohlendioxyd durch den Apparat. Nachdem dann noch 7,5 *ccm* Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,15 zugegeben sind, erhitzt man die Flüssigkeit vorsichtig und destilliert im Kohlendioxydstrome die Hälfte in die vorgelegte Jodlösung ab.

¹⁾ Die Natriumarsenitlösung wird wie folgt bereitet: 1 g Arsenitrioxyd (As₂O₃) wird in 10 *ccm* 15%iger Natronlauge gelöst; hierauf setzt man 200 *ccm* 5%ige Natriumhydrocarbonatlösung, sodann 6 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 hinzu, füllt mit 5%iger Natriumhydrocarbonatlösung zu 1 *l* auf und stellt die Lösung genau auf $\frac{1}{50}$ normale Jodlösung ein.

Mit der Jodlösung verfährt man alsdann weiter, wie dies vorstehend unter *a a* beschrieben worden ist.

Berechnung: Wurden *a g* Bariumsulfat gewogen, so sind in 1 l Wein enthalten:
 $x = 2,745 \cdot a g$ gebundene schweflige Säure (SO₂),
 $y = 3,473 \cdot a g$ gebundener Bisulfittrest (HSO₃).

§ 34.

Prüfung auf Schwefelwasserstoff.

Zu dem Destillate von 50 *ccm* Wein setzt man zwei Tropfen einer alkalischen Bleilösung¹⁾. Entsteht hierdurch eine braune Färbung oder ein dunkelbrauner Niederschlag, so ist Schwefelwasserstoff in dem Weine vorhanden. Diese Prüfung ist immer vor derjenigen auf schweflige Säure vorzunehmen, da die Reaktionen auf letztere durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff beeinflusst werden.

E. Fischer²⁾ hat folgende sehr empfindliche Prüfungsmethode auf Schwefelwasserstoff empfohlen, die auch bei der Untersuchung des Weines Verwendung finden kann. Das Weindestillat versetzt man mit ungefähr $\frac{1}{50}$ Volumen rauchender Salzsäure, fügt einige Körnchen von schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin und sobald letztere gelöst sind, noch 1—2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung zu. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit durch die Bildung von Methyleneblau nach einiger Zeit rein grün.

§ 35.

Bestimmung des Chlors.

Die amtliche Anweisung lautet unter Nr. 22:

Man lässt 50 *ccm* Wein — von sehr chlorarmen Weinen 100 *ccm* — aus einer Pipette in eine geräumige Platinschale fließen, macht ihn mit einer Lösung von Natriumcarbonat alkalisch, bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und erwärmt die Flüssigkeit bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung. Den Inhalt der Schale dampft man ein und trocknet erforderlichenfalls den Rückstand eine Stunde im Luftbad bei etwa 120°. Der Rückstand wird vorsichtig verkohlt, die Kohle zerdrückt, mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen und der wässrige Auszug durch ein kleines aschenarmes Filter filtriert. Der Auszug muss farblos sein; im anderen Falle dampft man ihn über der Kohle zur Trockene ein, erhitzt gelinde, bis die Verkohlung vollständig ist und nimmt von neuem mit heissem Wasser auf. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet den Schaleninhalt auf dem Wasserbad und verascht vollständig.

Man nimmt die Asche mit etwas Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure auf und filtriert durch ein kleines Filter, indem man das Filtrat zu dem zuerst erhaltenen wässrigen Auszug fließen lässt. Die vereinigten Filtrate werden mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagiert. Sodann wird zu der Lösung sofort unter Umrühren solange Silbernitratlösung (1 Teil Silbernitrat in 20 Teilen Wasser gelöst) hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade, lässt es an einem vor Licht geschützten Orte erkalten und filtriert durch einen bei 130° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrockneten Goochtiiegel mit Asbesteinlage oder einen Platinfiltertiiegel oder ein gleichbehandeltes Asbestfilterröhrchen. Der Niederschlag wird mit salpetersäurehaltigem Wasser, sodann mit reinem

¹⁾ Man versetzt eine Auflösung von 1 Teil käuflichem, reinem Bleiacetat in 10 Teilen destilliertem Wasser mit soviel Natronlauge, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 16, 2234 (1883).

Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, schliesslich mit Alkohol ausgewaschen und bei 130° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet. Alsdann lässt man im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Wurden aus 50 *ccm* Wein *a g* Silberchlorid erhalten, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 4,948 \cdot a \text{ g Chlor.}$$

Diesem Gehalt an Chlor entsprechen:

$$y = 8,157 \cdot a \text{ g Natriumchlorid}$$

in 1 *l* Wein.

Zu dieser Vorschrift bemerke ich, dass man in Ermangelung einer Platinschale auch eine Nickelschale wohl auch eine dünnwandige Porzellanschale benutzen kann. Ebenso kann man natürlich auch das ausgefällte Silberchlorid auf einem Papierfilter sammeln, nach dem Trocknen und Veraschen in Wasserstoffstrom glühen (s. unten) und aus dem gewogenen Silber das Chlor berechnen. Hat man 50 *ccm* Wein angewandt, und *a g* Silber enthalten, so enthält 1 *l* Wein:

$$x = a \cdot 6,574 \text{ g Chlor oder } y = a \cdot 10,827 \text{ g Natriumchlorid.}$$

Weiter bemerke ich, dass man nach den Erfahrungen, die ich und L. Grünhut gemacht haben, statt des Schmelzens des Eindampfungsrückstandes mit Natriumcarbonat die organische Substanz ohne Chlorverluste auch durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat zerstören kann.

Wir verfahren bei unseren Bestimmungen folgendermaßen:

50 *ccm* — bei sehr chlorarmen Weinen 100 *ccm* — Wein werden mittels Pipette in einen schlanken Erlenmeyerkolben von 150, bezw. 225 *ccm* Inhalt abgemessen. Man fügt alsdann eine zur Ausfüllung des Chlorions sicher ausreichende Menge Silbernitratlösung und hierauf 10, bezw. 20 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,40 hinzu. Der Kolben wird nunmehr auf einem kochenden Wasserbade erhitzt, wobei man, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, seinen Hals durch einen eingehängten Trichter abschliesst. Es zeigt sich zunächst eine lebhafte Gasentwicklung, die alsbald geringer wird. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine gelbe Farbe an. Nach mehreren Stunden, während deren man den Kolben — ohne dass er der Beaufsichtigung bedürfte — auf dem Wasserbade belässt, ist die Zerstörung der organischen Stoffe ausreichend beendet und der Niederschlag klar abgesetzt. Man spritzt den eingehängten Trichter ab, filtriert kochend heiss¹⁾ über ein Filter von 25 bis 35 *mm* Halbmesser und wäscht mit kochendem Wasser völlig aus. Das Filtrat prüft man, ob es noch überschüssiges Silberion enthält; trifft dies nicht zu, so ist die Bestimmung zu verwerfen und unter Verwendung eines grösseren Silbernitratzusatzes zu wiederholen. Eine nachträgliche Fällung ist unzulässig, weil bei mangelndem Silberüberschuss bereits Chlorion durch die starke Salpetersäure zu elementarem Chlor oxydiert und als solches entwichen sein kann.

Das nasse Filter wird samt dem Niederschlag in einem kleinen, schräg liegenden, offenen Porzellantiegel vorsichtig bis zur völligen Einäscherung des ersteren erhitzt. Man lässt nunmehr etwas erkalten, leitet in den Tiegel mittels eines Porzellanrohres, das durch ein Loch im Tiegeldeckel hindurchgeht, oder mittels einer Tonpfeife, deren Kopf ebenso weit ist wie die Tiegelöffnung, Wasserstoff ein und erhitzt hierauf etwa 10 Minuten

¹⁾ Bei längerem Stehen in der Kälte kann sich dem Silberchlorid Silberoxalat beigemengen, das aus der durch Oxydation des Glycerins entstandenen Oxalsäure gebildet worden sein kann. Durch Erhitzen zum Sieden löst sich das Silberoxalat wieder auf.

zur schwachen Rotglut. Dann lässt man den Tiegel im Exsikkator erkalten und wägt ihn. Aus dem gefundenen Gewicht des Silbers ergibt sich die Menge des vorhanden gewesen Chlors.

Das gewogene Silber muss frei von Silberchlorid sein. Man prüft hierauf, indem man nach beendigter Wägung etwas Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,21 in den Tiegel giesst. Die entstehende Lösung darf keine Flocken von Silberchlorid enthalten.

Diese Methode haben wir ausgearbeitet im Anschluss an ein auf dem gleichen Prinzip beruhendes Verfahren der annähernden Vorprüfung des Weines darauf, ob sein Chlorgehalt eine gewisse Grenze nicht übersteigt.

Man kann diese Prüfung folgendermaßen ausführen:

Man versetzt 25 *ccm* Wein in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 5 *ccm* 0,01 Normal-Silbernitratlösung, gibt etwa 5 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,40 hinzu und erhitzt den, am besten durch einen eingehängten Trichter zu bedeckenden, Kolben mehrere Stunden auf dem siedenden Wasserbade. Wenn die Gesamtentwicklung sich gelegt und der entstandene Niederschlag sich klar abgesetzt hat, giesst man einen Teil der noch kochend heissen klaren Flüssigkeit in ein Reagensglas ab und versetzt sie mit Natriumchloridlösung. Entsteht hierbei eine Trübung oder ein Niederschlag von Silberchlorid, so enthält der Wein weniger als 2 *mg*-Äquivalent Chlor (entspr. 0,071 *g* Chlor bzw. 0,117 *g* Natriumchlorid) in 1 *l*. Von einer genauen quantitativen Bestimmung wird man in solchem Falle in der Regel absehen können.

§ 36.

Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure (des Nitratrestes).

Die amtliche Anweisung lautet unter Nr. 23:

a) Nachweis der Salpetersäure.

a) Bei Weisswein.

In eine Porzellanschale bringt man einige Körnchen Diphenylamin und einige Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure. Man fügt vorsichtig 2 bis 3 Tropfen Wasser hinzu und bewegt das Schälchen etwas. Hierbei geht das Diphenylamin in Lösung. Man streut alsdann einige Körnchen fein gepulvertes Natriumchlorid auf die Schwefelsäure und mischt durch Bewegung des Schälchens. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung lässt man vorsichtig eine geringe Menge Wein am Rande des Schälchens auf die Oberfläche der Diphenylamin-Schwefelsäure auffliessen. Nach einigen Minuten ruhigen Stehens wird das Schälchen ganz leicht und vorsichtig umgeschwenkt. Man lässt dann wieder einige Minuten stehen und wiederholt das leichte Umschwenken.

Bei Gegenwart von Salpetersäure zeigen sich hierbei deutliche, oft tiefdunkle blaue Farbstreifen in der Flüssigkeit; bei grösseren Mengen färbt sich die ganze Flüssigkeit blau.

β Bei Rotwein.

Etwa 10 *ccm* Wein werden mit etwa 0,2 *g* durch Auskochen mit Wasser von Nitraten vollständig befreiter, gemahlener Knochenkohle bis nahezu zur Trockene eingedampft und alsdann mit Wasser wieder auf ungefähr den ursprünglichen Raumgehalt gebracht. Man lässt die Knochenkohle sich absetzen oder schleudert ab und verfährt mit der überstehenden klaren und farblosen Flüssigkeit weiter, wie vorstehend unter *a*.

b) Bestimmung der Salpetersäure.

10 *ccm* Wein werden mit etwa 0,2 *g* Knochenkohle der vorstehend beschriebenen Art auf dem Wasserbade bis nahezu zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten bringt man den Rückstand unter Zusatz von 1 *ccm* gesättigter Natriumchloridlösung und 5 *ccm* Eisessig mit nitratfreiem Wasser auf 50 *ccm*. Nach dem Umschütteln lässt man die Knochenkohle sich absetzen oder schleudert ab.

Von der klaren Flüssigkeit bringt man 1 *ccm* in ein Probierrohr und vermischt sie mit 4 *ccm* Diphenylamin-Schwefelsäurelösung¹⁾. Weiterhin bereitet man folgende Vergleichslösungen: 0,1631 *g* bei 100° getrocknetes, reines Kaliumnitrat werden in nitratfreiem Wasser zu 1 *l* gelöst. Von dieser Lösung misst man 0,2, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 *ccm* je in ein 100-*ccm*-Messkölbchen ein, fügt je 2 *ccm* gesättigte Natriumchloridlösung und 10 *ccm* Eisessig hinzu und füllt dann mit Wasser zur Marke auf. Man bringt nunmehr von jeder dieser sechs Lösungen je 1 *ccm* in ein Probierrohr und versetzt mit je 4 *ccm* Diphenylamin-Schwefelsäurelösung. Nach kurzem, kräftigem Durchschütteln kühlt man sofort unter fließendem Wasser ab und lässt unter mehrmaligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde stehen.

Nach dieser Zeit stellt man fest, mit welcher Vergleichslösung die Farbe der aus dem Weine bereiteten Lösung übereinstimmt. Sollte die letztere dunkler sein als die dunkelste Vergleichslösung, so setzt man einen neuen Versuch an, bei dem man von dem vorbereiteten Weine weniger als 1 *ccm* (je nach dem Ausfall der ersten Probe etwa 0,2 oder 0,5 *ccm*) verwendet, ihm zunächst die an 1 *ccm* fehlende Raummenge einer Mischung von 88 *ccm* Wasser, 2 *ccm* gesättigter Natriumchloridlösung und 10 *ccm* Eisessig hinzufügt, dann 4 *ccm* Diphenylamin-Schwefelsäurelösung zugibt und im übrigen in der vorstehend beschriebenen Weise verfährt.

Die verwendeten Reagentien (Knochenkohle, Natriumchloridlösung, Eisessig und Wasser) sind durch Anstellung blinder Versuche daraufhin zu prüfen, ob sie frei von Nitraten sind. Ausserdem untersucht man eine wässrige Lösung von bekanntem Nitratgehalt — etwa 0,005 *g* Nitratrest in einem Liter¹¹⁾ — in der beschriebenen Weise. Findet man hierbei ein richtiges Ergebnis, so ist dies ein Beweis dafür, dass die verwendete Knochenkohle keine Nitrate absorbiert.

Berechnung: Wurden *a ccm* des vorbereiteten Weines mit Diphenylamin-Schwefelsäurelösung versetzt und betrug die Menge der Kaliumnitratlösung, die auf 100 *ccm* gebracht werden musste, um nach Zusatz von Diphenylamin-Schwefelsäurelösung dieselbe Färbung zu geben, wie der Wein, *b ccm*, so sind enthalten in 1 *l* Wein

$$x = \frac{0,005 \cdot b}{a} \text{ g Nitratrest (NO}_3\text{)}.$$

§ 37.

Nachweis und Bestimmung der Borsäure.

Die amtliche Anweisung lautet unter Nr. 32:

a) Nachweis der Borsäure.

50 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 (s. S. 22) — werden mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und gemäß der Vorschrift unter II Nr. 4 (s. S. 21) verascht. Die Asche wird mit 10 *ccm* 10%iger

1) Die Diphenylamin-Schwefelsäurelösung wird wie folgt bereitet: 0,085 *g* Diphenylamin werden in einem 500 *ccm*-Messkolben mit 142,5 *ccm* doppelt destilliertem Wasser übergossen; sodann wird konzentrierte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 zugegeben und umgeschüttelt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, dass das Diphenylamin schmilzt und sich löst. Man füllt mit konzentrierter Schwefelsäure bis fast zur Marke auf; nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter Schwefelsäure genau bis zur Marke aufgefüllt und gemischt. Die Lösung ist, in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt, lange Zeit haltbar.

11) Eine solche Lösung bereitet man durch Verdünnen der zur Herstellung der Vergleichslösungen dienenden Kaliumnitratlösung im Verhältnis 1 : 20.

Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Kurkuminpapier ¹⁾ folgendermaßen geprüft: Ein etwa 8 cm langer und 1 cm breiter Streifen geglättetes Kurkuminpapier wird bis zur halben Länge mit der Flüssigkeit durchfeuchtet und auf einem Uhrglas von etwa 10 cm Durchmesser bei 60 bis 70° getrocknet. Zeigt sich keine sichtbare Veränderung der ursprünglichen gelben Farbe, so enthält der Wein keine Borsäure. Ist dagegen eine rötliche oder orangerote Färbung entstanden, dann betupft man das in der Farbe veränderte Papier mit einer 2%igen Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat. Entsteht hierdurch ein rotbrauner Fleck, der sich in seiner Farbe nicht von dem rotbraunen Flecke unterscheidet, der durch die Natriumcarbonatlösung auf reinem Kurkuminpapier erzeugt wird, oder eine rotviolette Färbung, so enthält der Wein ebenfalls keine Borsäure. Entsteht dagegen durch die Natriumcarbonatlösung ein blauer ¹⁾ Fleck, so ist die Gegenwart von Borsäure nachgewiesen. Bei blauvioletten Färbungen und in Zweifelsfällen ist der Ausfall der Flammenreaktion ausschlaggebend.

Die Flammenreaktion ist in folgender Weise auszuführen: Die salzsaure Lösung der Asche wird mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und zunächst auf dem Wasserbad, alsdann bei 120° zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit einem erkalteten Gemische von 5 ccm Methylalkohol und 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig verrieben und unter Benutzung weiterer 5 ccm Methylalkohol in einen Erlensmeyerkolben von 100 ccm Inhalt gebracht. Man lässt den verschlossenen Kolben unter mehrmaligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen, alsdann wird der Methylalkohol aus einem Wasserbade von 80 bis 85° vollständig abdestilliert. Das Destillat wird in ein Gläschen von 40 ccm Inhalt und etwa 6 cm Höhe gebracht, durch dessen Stopfen 2 Glasröhren in das Innere führen, die eine bis auf den Boden des Gläschens, die andere nur bis in den Hals. Das verjüngte äussere Ende der letzteren Röhre wird mit einer durchlocherten Platinspitze, die aus Platinblech hergestellt werden kann, versehen. Durch die Flüssigkeit wird hierauf ein getrockneter Wasserstoffstrom derart geleitet, dass die angezündete Flamme 2 bis 3 cm lang ist. Ist die bei zerstreutem Tageslichte zu beobachtende Flamme grün gefärbt, so ist der Nachweis von Borsäure oder Boraten im Weine erbracht.

Die peinliche Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen bei der Ausführung der bekannten Borsäurereaktionen namentlich die Verwendung des eigens nach der amtlichen Vorschrift hergestellten Kurkuminpapiers ist meist nicht erforderlich und nur in zweifelhaften Fällen geboten.

b) Bestimmung der Borsäure.

50 ccm Wein — Stüsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — (s. S. 22) werden mit Alkallauge alkalisch gemacht und nach der Vorschrift unter II Nr. 4 (s. S. 21) verascht. Die Asche wird mit wenig Wasser und etwa 0,5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 angerieben und nach Zusatz von 15 ccm Wasser 2 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit wird sodann durch ein kleines Filter filtriert und dieses mit wenig Wasser nachgewaschen. Nach dem Erkalten setzt man zu der etwa 25 ccm betragenden Flüssigkeit die gleiche Raummenge einer 40%igen neutralen Trinatriumcitratlösung ¹⁾, einen Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung und soviel normale, zuletzt $\frac{1}{10}$ normale Alkallauge hinzu, bis die Flüssigkeit eben deutlich gerötet ist. Alsdann gibt man reinen Mannit in solcher Menge hinzu, dass die Lösung

¹⁾ Das Kurkuminpapier wird durch einmaliges Tränken von weissem Filtrierpapier mit einer Lösung von 0,1 g Kurkumin in 100 ccm Alkohol von 90 Mafsprozent bereitet. Das getrocknete Kurkuminpapier ist in gut verschlossenen Gefässen vor Licht geschützt aufzubewahren.

Das Kurkumin wird in folgender Weise hergestellt:

30 g feines, bei 100° getrocknetes Kurkumawurzelpulver (*Curcuma longa*) werden im Soxhletschen Extraktionsapparate zunächst 4 Stunden lang mit Petroläther ausgezogen. Das so entfettete und getrocknete Pulver wird alsdann in demselben Apparate mit heissem Benzol 8 bis 10 Stunden lang unter Anwendung von 100 ccm Benzol erschöpft. Zum Erhitzen des Benzols kann ein Glycerinbad von 115 bis 120° verwendet werden. Beim Erkalten der Benzollösung scheidet sich innerhalb 12 Stunden das für die Herstellung des Kurkuminpapiers zu verwendende Kurkumin ab.

¹⁾ Bez. blauschwarzer.

²⁾ Zur Herstellung der Lösung wird Trinatriumcitrat in der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge ausgekochtem heissen Wasser gelöst. 25 ccm dieser Lösung, mit 25 ccm ausgekochtem Wasser, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ normaler Alkallauge versetzt, müssen nach 20 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur noch eben gerötet sein.

bei Beendigung der nun folgenden Titration etwa 10⁰/₁₀ davon enthält, titriert mit ¹/₁₀ normaler Alkalilauge, bis die Flüssigkeit 2 Minuten deutlich gerötet bleibt, lässt 10 bis 20 Minuten stehen und titriert die etwa wieder entfärbte Flüssigkeit nach.

Berechnung: Wurden nach dem Mannitzusatz a *ccm* ¹/₁₀ normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 l Wein enthalten:

$$x = 0,1252 \cdot a \text{ g Borsäure (B O}_3\text{H}_3\text{).}$$

§ 38.

Nachweis des Fluors.

Die amtliche Anweisung lautet:

33. Nachweis des Fluors.

100 *ccm* Wein werden in einem Messzylinder mit ¹/₂ bis 1 *ccm* einer 20⁰/₁₀ igen Natriumsulfatlösung versetzt, in der Kälte mit 10 *ccm* 10⁰/₁₀iger Bariumacetatlösung kräftig geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und die klare Flüssigkeit abgehebert. Dann wird mit heissem Wasser auf ungefähr 100 *ccm* aufgefüllt und der Niederschlag nochmals absitzen gelassen. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlage klar, so wird sie abgehebert, der Rückstand mit heissem Wasser auf etwa 50 *ccm* aufgefüllt und durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert; war die Flüssigkeit jedoch, auch nach längerem Stehen, nicht klar geworden, so wird unmittelbar filtriert.

Niederschlag und Filter werden mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einem Platintiegel über einem Pilzbrenner bei dunkler Rotglut verascht. Der Rückstand wird mit reiner konzentrierter Schwefelsäure übergossen und der Tiegel sofort mit einem Erlenmeyerkölbchen bedeckt, das auf der Unterseite mit einer stellenweise durch Einritzen unterbrochenen Wachsschicht überzogen ist. Der Tiegel wird unter Kühlung des Kölbchens durch fließendes Wasser erst schwach und später stärker, im ganzen etwa eine Stunde erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, und alsdann noch längere Zeit stehen gelassen. War Fluor im Weine enthalten, so zeigt sich das Glas nach Ablösung der Wachsschicht an den vorher wachsfreien Stellen angeätzt; jedoch ist der Nachweis des Fluors nur dann als erbracht anzusehen, wenn die Aetzung schon ohne Anhauchen sichtbar ist.

§ 39.

Nachweis und Bestimmung des Kupfers.

Die amtliche Anweisung lautet:

34. Nachweis und Bestimmung des Kupfers.

a) Nachweis des Kupfers.

100 *ccm* Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — (s. S. 22) werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingeengt und verascht. Die Asche wird mit wenig Wasser und einigen Kubikzentimetern verdünnter Salpetersäure erwärmt und das Gemisch filtriert. Man wäscht mit Wasser nach, engt das Filtrat auf 5 *ccm* ein, macht mit Ammoniak alkalisch, erhitzt zum Sieden, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure und setzt einige Tropfen Kaliumferrocyanidlösung hinzu. War Kupfer im Weine vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit rotbraun.

b) Bestimmung des Kupfers.

Die gemäß der vorstehenden Vorschrift unter a erhaltene Asche wird mit wenig Wasser und einigen Kubikzentimetern verdünnter Salpetersäure erwärmt und das Gemisch filtriert. Man wäscht mit Wasser nach, macht mit Ammoniak alkalisch, erhitzt zum Sieden, filtriert in einen Messzylinder, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure und füllt mit Wasser zu 50 (oder 100) *ccm* auf. Man setzt zu der Lösung einige Tropfen Kaliumferrocyanidlösung und vergleicht die Farbstärke mit derjenigen von je 50 (oder 100) *ccm* von Kupfersulfatlösungen von bekanntem Kupfergehalte, denen die gleichen Mengen Kaliumferrocyanidlösung zugesetzt worden sind.

§ 40.

Bestimmung des Arsens.

Die amtliche Anweisung lautet:

35. Bestimmung des Arsens.

200 bis 1000 *ccm* Wein werden, je nach dem Extraktgehalte des Weines, in einer oder mehreren ungefähr 200 *ccm* fassenden Porzellanschalen auf dem Wasserbade zu einem dünnen Sirup eingedampft. Der Rückstand wird nach dem Erkalten je nach dem Zuckergehalte des Weines mit der 2- bis 5 fachen Raummenge konzentrierter Salpetersäure versetzt, wobei durch Kühlung mit Wasser oder Eis eine Erwärmung des Gemisches zu verhüten ist. Das Gemisch bringt man teilweise in einen Tropftrichter mit einem zweimal gebogenen Ausflussrohre. Inzwischen erhitzt man in einem langhalsigen Kjeldahlkolben 50 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure zum Sieden und lässt aus dem Tropftrichter das Gemisch langsam eintropfen. Durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure oder durch zeitweiliges Unterbrechen des Zutropfens leitet man die eintretende Reaktion so, dass sich im Kolben möglichst wenig Kohle abscheidet.

Sobald die Gesamtmenge des Gemisches in den Kolben eingetragen ist, spült man die Schalen, in denen der Wein eingedampft worden ist, sowie den Tropftrichter mit Salpetersäure aus und führt auch diesen Anteil der Säure mit Hilfe des Tropftrichters in den Kolben über. Nunmehr erhitzt man, indem man erforderlichenfalls aus dem Tropftrichter reine Salpetersäure zufließen lässt, solange, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Schliesslich vertreibt man durch Erhitzen die Salpetersäure möglichst vollständig aus der Flüssigkeit, führt den Rückstand aus dem Kolben, den man zweimal mit je 5 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure nachspült, in eine gewogene Platinschale über und verjagt die Schwefelsäure durch Erhitzen auf einer Asbestplatte bis auf etwa 10 bis 20 *ccm*. Man spült sodann den Kjeldahlkolben mit Wasser aus und gibt das Spülwasser in die Platinschale, bis der Schaleninhalt 75 bis 100 *ccm* beträgt. Hierauf engt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein und erhitzt vorsichtig auf der Asbestplatte, bis von neuem Schwefelsäuredämpfe entweichen. Das Verdünnen mit Wasser und das Eindampfen wiederholt man 3- bis 4 mal, bis die Flüssigkeit als salpetersäurefrei) betrachtet werden kann. Ist die Entfernung der organischen Stoffe nicht vollständig gelungen, so müssen diese durch starkes, vorsichtiges Erhitzen der Platinschale gänzlich zerstört werden, erforderlichenfalls unter Zugabe von Salpetersäure, die dann wieder zu entfernen ist. Schliesslich stellt man das Gewicht der Flüssigkeit fest. Beträgt es mehr als 36 g, so verdampft man den Überschuss durch vorsichtiges Erhitzen der Schale; beträgt es weniger, so ergänzt man es durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure auf das angegebene Gewicht. Durch Zusatz von Wasser wird alsdann auf 100 *ccm* aufgefüllt.

Mit der so hergestellten Flüssigkeit wird die Bestimmung des Arsens im Marshschen Apparate nach dem Verfahren von Polenske¹⁾ 1) vorgenommen.

§ 41.

Bestimmung des Zinkes.

Die amtliche Bestimmung lautet:

36. Bestimmung des Zinkes.

500 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 (s. S. 22) und unter Mitverarbeitung der abgesehenen Hefe — werden mit verdünnter Alkalilauge, die aus festem Aetzalkali in einer Platin- oder Quarzschale frisch zu bereiten ist, schwach alkalisch gemacht, sodann in einer Quarzschale eingedampft und verascht. Die Asche versetzt man mit 25 *ccm* konzentrierter Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit 4 *ccm* konzentrierter Salzsäure verrieben und mit etwa 100 *ccm* Wasser in ein Becherglas aus möglichst zinkfreiem Glase (kein Jenaer Gerätglas) übergespült. Man leitet sodann 1 Stunde lang Schwefel-

1) Bei der Prüfung mit Diphenylamin-Schwefelsäure kann wegen der Anwesenheit von Ferrisalz das Vorhandensein von Salpetersäure vorgetäuscht werden.

2) Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte Bd. 5 S. 357 (1889).

1) Ztschrift. f. anal. Chem. 39, 663 (1900). R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse 17, Aufl. S. 684.

wasserstoff in die Flüssigkeit ein, filtriert durch ein kleines Filter in ein Becherglas aus möglichst zinkfreiem Glase und wäscht mit einigen Kubikzentimetern einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 4 *ccm* konzentrierter Salzsäure in 100 *ccm* Wasser nach. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen einer 0,05 %igen Methylorangelösung und — zuletzt tropfenweise — mit 10 %iger Natriumsulfidlösung versetzt, bis der Farbumschlag in gelb erfolgt oder die Flüssigkeit infolge der Abscheidung eines schwarzen Niederschlags dunkel gefärbt wird. Sofern die Flüssigkeit vor dem Farbumschlage verblasst, fügt man erneut einige Tropfen Methylorangelösung hinzu. Zu der Flüssigkeit gibt man alsdann tropfenweise konzentrierte Salzsäure, bis sie deutlich rosa gefärbt ist. Erforderlichenfalls muss die Flüssigkeit bis zum Verschwinden der schwarzen Fällung — etwa $\frac{1}{4}$ Stunde — stehen bleiben und erneut ein Tropfen Salzsäure bis zur Rosafärbung hinzugesetzt werden.

Der verbleibende hell gefärbte Niederschlag wird nun auf ein kleines aschenarmes Filter abfiltriert, mit wenig gegen Methylorange neutralem Schwefelwasserstoffwasser nachgewaschen, das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in einem kleinen Quarzschälchen verascht und 1 Stunde lang mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzt. Der Rückstand wird sodann mit wenig Wasser angefeuchtet, nach Zugabe einiger Tropfen Methylorangelösung mit wenig $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure versetzt und sorgfältig verrieben. Verschwindet hierbei die Rosafärbung, so setzt man erneut eine kleine Menge $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure hinzu und wiederholt das Verreiben und den Zusatz von Salzsäure solange, bis die Rosafärbung mindestens 5 Minuten bestehen bleibt. Nach dem weiteren Zusatz einiger Tropfen $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure erhitzt man 5 Minuten auf dem Wasserbade, lässt erkalten und gibt zu der Flüssigkeit 5 *ccm* einer Lösung von 6 *g* wasserfreiem Natriumdihydrophosphat in 1 *l* Wasser und so viel $\frac{1}{10}$ normale Alkalilauge hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit eben in gelb umschlägt, worauf mit $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure wieder auf rosa eingestellt wird. Man filtriert in ein Becherglas aus möglichst zinkfreiem Glase, wäscht Schälchen und Filter mit wenig Wasser nach, stellt die Lösung mit $\frac{1}{10}$ normaler Alkalilauge auf den Farbumschlag des Methylorange in gelb genau ein und leitet etwa 10 Minuten durch Alkalilauge und Wasser gereinigten Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit ein. Nach weiterem Zusatz von Methylorangelösung, der beim Verblasen der Farbe zu wiederholen ist, gibt man zu der Flüssigkeit so viel $\frac{1}{10}$ normale, gegen Methylorange eingestellte Alkalilauge hinzu, dass sie noch schwach sauer bleibt, filtriert — sofern es sich nicht um einen sehr geringen Niederschlag handelt, in welchem Falle die Filtration unterbleiben kann — durch ein kleines Filter, wäscht mit wenig gegen Methylorange neutralem Schwefelwasserstoffwasser nach und titriert auf den Farbumschlag des Methylorange in gelb zu Ende.

Berechnung: Wurden bei der Titration *a ccm* $\frac{1}{10}$ normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = a \cdot 0,00654 \text{ g Zink.}$$

Gegen dieses Verfahren, das darauf beruht, die beim Ausfällen einer genau neutralen Zinklösung mit Schwefelwasserstoff frei werdende Säure zu titrieren, ist einzuwenden, dass man bei der ganzen immerhin umständlichen Manipulation nirgends das Zink in einer charakteristischen Form rein zu Gesicht bekommt. Ich gebe deshalb als Ergänzung den seinerzeit von L. Grünhut und mir gemachten Vorschlag, der darauf beruht, zunächst das Zink mit anderen Metallen aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff zu fällen, den noch organische Substanz enthaltenden Sulfidniederschlag nach dem Kjeldahlschen Prinzip mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu oxydieren und dann nach den bekannten Prinzipien der anorganischen Analyse das Zink von anderen Metallen zu trennen, als Zinksulfid abzuscheiden und schliesslich als Zinkoxyd zu wägen.

Dass man sich auch bei dieser Arbeitsweise möglichst zinkfreier Gefässe bedienen (bezw. einen blinden Versuch mit diesen ausführen) muss sei ausdrücklich hervorgehoben.

500 *ccm* Wein — Süsswein nach vorhergehender möglichst vollständiger Vergärung und unter Mitverarbeitung der abgeschiedenen Hefe — werden auf etwa die Hälfte eingedampft, mit Ammoniak neutralisiert, mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert und mit 20 *ccm* einer 10 prozentigen Lösung

von Ammoniumacetat versetzt. In die so vorbereitete Flüssigkeit leitet man nach dem Erkalten eine bis anderhalb Stunden Schwefelwasserstoff ein; dann filtriert man und bringt den Niederschlag durch Nachspülen mittels Schwefelwasserstoffwasser vollständig auf das Filter. Ein vollständiges Auswaschen ist nicht erforderlich; eine Nachtrübung des Filtrates ist ohne Bedeutung, wenn es nur erst klar vom Filter gelaufen war.

Das Filter mit dem Niederschlag bringt man, nach gutem Abtropfen, unmittelbar nach Beendigung der Filtration in einen Kjeldahl-Aufschlusskolben und übergiesst es in demselben mit 15 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure und, danach, mit 5 *ccm* konzentrierter Salpetersäure. Die Säure kann man vorsichtshalber zuvor zum Ausspülen des Fällungskolbens benutzen. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorübergegangen ist, erhitzt man den Inhalt des Aufschlusskolbens bis zum beginnenden Sieden und erhält hierbei bis zur Vollendung des Aufschlusses, d. h. bis die Farbe der Mischung hell geworden ist. Dann lässt man völlig erkalten, verdünnt vorsichtig mit Wasser und spült alles in eine Platinschale über.

Durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt man den grössten Teil des Wassers; hierauf erhitzt man die Platinschale auf einem grossen Drahtdreieck über einem Pilzbrenner, bis auch der grösste Teil der Schwefelsäure abgeraucht ist und nur etwa 3 bis 5 *ccm* zurückgeblieben sind. Man verdünnt vorsichtig mit der mehrfachen Raummenge Wasser, filtriert eine etwa vorhandene unlösliche Ausscheidung ab und wäscht sie anfangs mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat und zuletzt mit Alkohol aus. Das Filtrat befreit man durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom Alkohol, bringt es auf etwa 50 *ccm* und versetzt es mit etwa 3 bis 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.12. Dann leitet man in der Kälte Schwefelwasserstoff ein, filtriert einen etwa entstehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser werden wiederum weitgehend eingedampft, so dass die Hauptmenge der zuvor zugesetzten Salzsäure wieder entweicht, hierauf spült man in einen Kolben über und verdünnt auf etwa 50 *ccm*. Durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit macht man eben alkalisch und säuert darauf eben mit Schwefelsäure an. Der Säureüberschuss darf höchstens 0,5 *ccm* Normalschwefelsäure betragen; man setzt also am besten diese Menge mittels einer Messpipette zu. Man gibt noch 2 *g* Ammoniumsulfat hinzu und leitet in raschem Strome (etwa 8 Blasen in der Sekunde) eine Stunde lang in der Kälte Schwefelwasserstoff ein.

Den entstandenen Niederschlag von Zinksulfid bringt man auf ein Filter und wäscht ihn mit kaltem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Dann löst man ihn auf dem Filter in heissem mit Salzsäure versetztem Wasser und wäscht das Filter mit heissem Wasser nach. Die salzsaure Lösung des Zinksulfids wird in einer gewogenen Platinschale zur Trockne eingedampft, dann mit etwas Wasser aufgenommen und mit einer Aufschwemmung von gelbem Merkurioxyd versetzt. Das verwendete Merkurioxyd muss ohne Rückstand flüchtig sein. Unter stets erneutem Durchfeuchten mit Wasser dampft man mehrere Male bis zur Trockne ein und glüht schliesslich den Schaleninhalt, der noch überschüssiges Merkurioxyd enthalten muss, unter einem Dunstabzug, bis alles Merkurichlorid und Merkurioxyd verflüchtigt ist. Das zurückbleibende, in der Glühhitze gelbe, beim Erkalten weiss werdende Zinkoxyd wird schliesslich gewogen. Hat man *ag* Zinkoxyd gewogen so enthält der Wein $x = 1,607$ *ag* Zink in 1 Liter.

§ 42.

Bestimmung des Eisens und Aluminiums.

Das Prinzip des nachstehenden Verfahrens ist, einerseits das Eisen jodometrisch zu bestimmen und andererseits die Menge des dem Eisen und Aluminium zusammen entsprechenden Phosphatrestes durch Titration zu ermitteln. Zieht man davon die dem Eisen entsprechende Menge ab, so lässt sich aus dem Rest das Aluminium berechnen. Die direkte Bestimmung des Aluminiums gründet sich auf die Abscheidung des Eisens als Sulfid aus Citronensäure enthaltender Lösung, Zerstörung der Citronensäure im Filtrat und Fällung des Aluminiums als Phosphat.

Die amtliche Anweisung lautet:

37. Bestimmung des Eisens und Aluminiums.

Die Bestimmung des Eisens erfolgt nach der folgenden Vorschrift unter a. Soll daneben auch der Gehalt an Aluminium bestimmt werden, so wird zunächst nach der Vorschrift unter a das Eisen, nach der Vorschrift unter b die Menge des an Eisen und Aluminium gebundenen Phosphatrestes bestimmt und die Menge des Aluminiums nach der Vorschrift unter c berechnet. Die Bestimmung des Aluminiums kann auch nach der Vorschrift unter d gewichtsanalytisch vorgenommen werden.

a) Bestimmung des Eisens.

200 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 (s. S. 22) — werden nach der Vorschrift unter II Nr. 4 (s. S. 21) behandelt, jedoch mit dem Unterschiede, dass man den wässerigen Auszug der Kohle nicht in die Platinschale zurück gibt, sondern den Rückstand in der Schale nach der vollständigen Veraschung in starker eisenfreier Salzsäure löst, diese Lösung unter Nachspülen mit Wasser in eine gutglasierte Porzellanschale bringt und den wässerigen Auszug der Kohle hinzugibt. Man verdampft die Flüssigkeit nach Zusatz von 3 bis 4 *ccm* 3% iger salpetersäurefreier Wasserstoffsperoxydlösung auf dem Wasserbade zur Trockene, nimmt mit wenig Wasser auf und bringt wiederum zur Trockene. Dann durchfeuchtet man mit 0,3 *ccm* eisenfreier Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und spült den Schaleninhalt mit möglichst wenig Wasser in eine 200 *ccm* fassende Glasflasche mit eingeschlifftem Glasstopfen. Man setzt der Flüssigkeit, deren Raummenge 20 *ccm* nicht übersteigen soll, 1 bis 1,5 *g* festes jodatfreies Kaliumjodid zu, verschliesst die Flasche und erwärmt 5 bis 10 Minuten auf 60°¹⁾. Alsdann versetzt man mit 100 *ccm* kaltem Wasser und Stärkelösung und titriert die Menge des ausgeschiedenen Jods mit $\frac{1}{100}$ normaler Natriumthiosulfatlösung bis zum erstmaligen Verschwinden der Farbe der Jodstärke.

Berechnung: Wurden zur Titration *a ccm* $\frac{1}{100}$ normale Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so sind in *l* Wein enthalten:

$$x = 0,00279 \cdot a \text{ g Eisen.}$$

b) Bestimmung des an Eisen und Aluminium gebundenen Phosphatrestes.

200 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 (s. S. 22) — werden nach der Vorschrift unter II Nr. 4 (s. S. 21) verascht. Die Asche wird mit wenigen Kubikzentimetern Wasser, 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure, sowie 1 Tropfen etwa 30% iger Wasserstoffsperoxydlösung²⁾ versetzt und, falls nötig, auf dem Wasserbad erwärmt, bis etwa noch ungelöstes Eisen in Lösung gegangen ist. Die kalte, mit 1 Tropfen Methylorangelösung versetzte Lösung wird zunächst mit $\frac{1}{4}$ normaler Alkalilauge neutralisiert. 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und — falls sie nach dem Abkühlen auf etwa 10° nicht schon sauer reagiert — bis zur deutlichen Rotfärbung mit einigen Tropfen $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure versetzt. Den Niederschlag filtriert man auf einem kleinen Filter ab, wäscht dreimal mit wenig Wasser nach, bringt

1) Durch Einstellen in ein Wasserbad von etwa 65°.

2) Es empfiehlt sich hier aus den S. 23 angeführten Gründen meist etwas mehr verdünntere Wasserstoffsperoxydlösung anzuwenden.

ihn samt Filter in ein Kölbchen, fügt 30 *ccm* 40 % ige neutrale Trinatriumcitratlösung¹⁾ hinzu und erwärmt 20 Minuten auf dem Wasserbade. Man kühlt die Lösung in Eiswasser, setzt 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ normaler Alkalilauge bis zur deutlichen Rotfärbung.

Berechnung: Wurden *a ccm* $\frac{1}{10}$ normale Alkalilauge verbraucht, so sind in der Asche aus 1 *l* Wein enthalten:

$$y = 0,0475 \cdot a \text{ g an Eisen und Aluminium gebundene Phosphorsäure (PO}_4\text{).}$$

Bei Verwendung von 50 *ccm* Wein (vgl. II Nr. 5 Anmerkung 1 S. 24) lautet die Formel:

$$y = 0,19 \cdot a \text{ g an Eisen und Aluminium gebundene Phosphorsäure (PO}_4\text{).}$$

c) Berechnung des Aluminiums.

Wurden nach der Vorschrift unter *a x g* Eisen in 1 *l* Wein gefunden und bei der Bestimmung unter *b a ccm* $\frac{1}{10}$ normale Alkalilauge verbraucht, so sind enthalten in 1 *l* Wein:

$$z = 0,01355 \cdot a - 0,4853 \cdot x \text{ g Aluminium.}$$

Gegen dieses Verfahren ist einzuwenden, dass man die kleine Menge Aluminium nicht direkt, sondern nur aus der Differenz des am Eisen und Aluminium gebundenen, und des an Eisen gebundenen Phosphatrestes ermittelt und zwar durch eine Titration, bei der es auf die Umschlagspunkte zweier Indikatoren ankommt. Im Höchstoffalle werden dabei 4 *ccm*, meist aber wohl nur die Hälfte, ja sogar zuweilen nur ein Zehntel dieser Menge an $\frac{1}{10}$ Normallauge verbraucht, so dass die Genauigkeit gegenüber den möglichen Ablesungsfehlern kaum als genügend zu bezeichnen sein dürfte. Deshalb möchte ich die direkte Bestimmung nach *d*, bei der man das Aluminiumphosphat als solches sieht und wiegt, vorziehen, wenn auch ihre Genauigkeit nur eine begrenzte ist.

d) Bestimmung des Aluminiums.

500 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — (s. S. 22) werden in folgender Weise verascht. Zunächst wird etwa der dritte Teil des Weines nach der Vorschrift unter II Nr. 4 (s. S. 21) verascht, mit dem Unterschiede jedoch, dass man den wässrigen Auszug der Kohle nicht in die Platinschale zurückgibt, sondern in dieser das zweite Drittel des Weines eindampft, verkohlt und die Kohle mit Wasser auszieht. Die zurückbleibende Kohle wird nach dem Trocknen weiss gebrannt. Dem Rückstand fügt man das letzte Drittel des Weines hinzu und verfährt wiederum in der beschriebenen Weise. Schliesslich wird der gesamte Rückstand in der Platinschale mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen; dann fügt man die gesamten wässrigen Auszüge hinzu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene und erhitzt den Rückstand auf dem Wasserbade, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrzunehmen ist, durchfeuchtet den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure, fügt nach kurzem Stehen etwas Wasser hinzu und bringt von neuem in der beschriebenen Weise zur Trockene.

Der erhaltene Rückstand wird mit wenig konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet und nach kurzem Stehen mit Wasser aufgenommen. Man filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab und wäscht sie mit kochendem Wasser gut aus. Filtrat und Wasser werden in einem Becherglase gesammelt und nach dem Erkalten zunächst mit 5 *ccm* 10 % iger Ammoniumchloridlösung, hierauf mit einigen Tropfen Methylorange, lösung und zuletzt vorsichtig mit Ammoniak bis zur eben noch merklichen sauren Reaktion versetzt. Zu der etwa 60 *ccm* betragenden Flüssigkeit gibt man 20 *ccm* 10 % ige Ammoniumacetatlösung hinzu, erhitzt langsam auf 70 bis 80° und filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag ab, sobald er flockig geworden ist¹⁾.

Der Niederschlag wird zweimal mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann einschliesslich der im Becherglase haften gebliebenen Anteile auf dem Filter in wenig kochender, stark verdünnter Salzsäure gelöst. Alsdann wäscht man das Filter mit

¹⁾ Zur Herstellung der Lösung wird Trinatriumcitrat in der $\frac{1}{2}$ fachen Menge ausgekochtem heissen Wasser gelöst. 20 *ccm* der Lösung, mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, müssen nach 20 Minuten langem Stehen in Eiswasser farblos sein, aber durch 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ normale Natronlauge gerötet werden.

^{II)} Sollen auch Calcium und Magnesium bestimmt werden, so ist die Fällung zu wiederholen (vgl. II Nr. 38, s. S. 97).

wenig kochendem Wasser vollständig aus, sammelt Lösung und Waschwasser in einem kleinen Erlenmeyerkolben, fügt nach dem Erkalten 2 *ccm* 10%ige Ammoniumchloridlösung sowie 0,3 *g* Citronensäure hinzu, macht mit Ammoniak alkalisch und lässt einige Zeit stehen. Tritt während dieser Zeit ein Niederschlag auf, so bringt man ihn durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in Lösung, fügt noch etwas Citronensäure hinzu und macht wieder mit Ammoniak alkalisch. Ist der Zustand erreicht, bei welchem die alkalische Flüssigkeit dauernd klar bleibt, so versetzt man sie mit einer nicht zu grossen, aber zur Fällung des Eisens sicher ausreichenden Menge Ammoniumsulfidlösung, verstopft das Kölbchen und stellt es an einen warmen Ort.

Nachdem das ausgeschiedene Ferrosulfid sich gut zusammengeballt hat, wird es abfiltriert und sehr gut mit heissem, ammoniumsulfidhaltigem — und im Anfang auch ammoniumchloridhaltigem — Wasser ausgewaschen¹⁾.

Filtrat und Waschwasser säuert man deutlich mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei muss man so viel Schwefelsäure verwenden, dass später beim Eindampfen alles Chlor des vorhandenen Ammoniumchlorids als Salzsäure entweichen kann.

Man erhitzt sodann zum Kochen, bis der ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt ist, filtriert diesen ab und wäscht ihn aus. Das Filtrat und die Waschwässer vom Schwefel werden in einer Platinschale zur Trockene eingedampft: der Trockenrückstand wird verkohlt und die Kohle nach Möglichkeit weiss gebrannt. Man durchfeuchtet den Verbrennungsrückstand mit starker Salzsäure, fügt nach einigem Stehen Wasser hinzu, filtriert von etwaigen Kohleflittern ab und bringt das klare Filtrat und die Waschwässer unter Nachspülen mit Wasser in ein Becherglas. In diesem versetzt man sie zunächst mit einigen Tropfen Dinatriumhydrophosphatlösung, dann mit einigen Tropfen MethylorangeLösung und schliesslich vorsichtig mit Ammoniak bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Reaktion. Dann gibt man 20 *ccm* 10%ige Ammoniumacetatlösung hinzu und erhitzt langsam auf 70 bis 80°. Den abgeschiedenen Niederschlag filtriert man, sobald er flockig geworden ist, ab, wäscht ihn vollständig mit kochendem Wasser aus und wägt ihn schliesslich nach der Veraschung des Filters.

Berechnung: Wurden *a g* Aluminiumphosphat ($AlPO_4$) gewogen, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,444 \cdot a \text{ g Aluminium.}$$

§ 43.

Bestimmung des Calciums und Magnesiums.

Die amtliche Anweisung lautet:

38. Bestimmung des Calciums und Magnesiums.

a) Bestimmung des Calciums.

250 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 (s. S. 22) — werden genau in der unter II Nr. 37 d (s. S. 96) angegebenen Weise bis einschliesslich der Filtration des durch Erwärmen der acetathaltigen Lösung erhaltenen ersten Niederschlags behandelt. Der Niederschlag wird auf dem Filter zweimal mit kochendem Wasser ausgewaschen; Filtrat und Waschwässer werden in einem Becherglas aufgefangen und zunächst aufbewahrt.

Den Niederschlag einschliesslich der im Becherglase haften gebliebenen Anteile löst man in wenig kochender, stark verdünnter Salzsäure und wäscht das Filter mit kochendem Wasser gut aus. Filtrat und Waschwässer versetzt man in einem kleinen Becherglase nach dem Erkalten zunächst mit einigen Tropfen Dinatriumhydrophosphatlösung, dann mit einigen Tropfen MethylorangeLösung und schliesslich vorsichtig mit Ammoniak bis zur eben noch merklichen sauren Reaktion. Dann gibt man 20 *ccm* 10%ige Ammoniumacetatlösung hinzu und erhitzt langsam auf 70 bis 80°. Den abgeschiedenen Niederschlag filtriert man ab, sobald er flockig geworden ist, wäscht ihn mit kochendem Wasser gut aus und vereinigt Filtrat und Waschwässer mit dem zuvor erhaltenen, aufbewahrten Filtrate von der ersten Azetatfällung.

Sollen auch Eisen und Aluminium bestimmt werden, so verfährt man genau in der beschriebenen Weise, jedoch unter Verwendung von 500 *ccm* Wein. In dem aus-

¹⁾ Der ausgewaschene Niederschlag kann in Salzsäure gelöst und seine Lösung zur Eisenbestimmung nach dem vorstehend unter a beschriebenen Verfahren benutzt werden.

gewaschenen zweiten Acetatniederschläge werden dann nach II Nr. 37 d (s. S. 96) Eisen und Aluminium ermittelt. Soll ausser Calcium und Magnesium nur noch das Eisen bestimmt werden, so kann dies — auch bei Verwendung von nur 250 *ccm* Wein — in der salzsauren Lösung des zweiten Acetatniederschlags nach II Nr. 37 a (s. S. 95) geschehen.

Für die Calciumbestimmung versetzt man die vereinigten Filtrate und Waschwasser von beiden Acetatniederschlägen nach dem Erkalten mit 5% iger Ammoniumoxalatlösung, bis alles Calcium ausgefällt ist. Nach mehrstündigem Stehenlassen bringt man den Niederschlag auf ein dichtes Papierfilter und wäscht ihn mit kochendem Wasser gut aus. Dann verascht man das Filter in einem Platintiegel und glüht den Niederschlag 10 Minuten vor dem Gebläse, lässt im Exsikkator erkalten, wägt und prüft das Gewicht nach erneutem, 5 Minuten währendem Glühen vor dem Gebläse nach. Dies wiederholt man bis zum gleichbleibenden Gewichte.

Berechnung: Wurden bei Verwendung von 250 *ccm* Wein *a g* Calciumoxyd gewogen, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 2,859 . a \text{ g Calcium.}$$

b) Bestimmung des Magnesiums.

Filtrat und Waschwasser vom Calciumoxalatniederschlag werden in einer bauchigen Porzellanschale von 12 *cm* Durchmesser auf dem Wasserbade, zuletzt unter ständigem Umrühren, vollständig zur Trockene verdampft. Hierauf erhitzt man die Schale auf einem eisernen Dreieck vorsichtig mit fächelnder Flamme, bis alle Ammoniumsalze abgeraucht sind.

Den Rückstand nimmt man mit wenig verdünnter Salzsäure und etwas heissem Wasser auf, filtriert die Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht dieses mit kochendem Wasser gut aus. Das Filtrat mit den Waschwässern ergäntzt man in einem kleinen Becherglase zu 50 *ccm*, fügt 10 *ccm* 10% ige Ammoniumchloridlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Ist der Siedepunkt erreicht, so versetzt man tropfenweise mit 10 *ccm* Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0,925 und erhitzt von neuem bis zum beginnenden Sieden. Hierauf fügt man unter Umschwenken tropfenweise 15 *ccm* 10% ige Dinatriumhydrophosphatlösung hinzu und lässt unter häufigem Umschütteln erkalten.

Nach vierstündigem Stehen wird das Magnesiumammoniumphosphat abfiltriert und mit kaltem 2,5% igen Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gut ausgewaschen; etwa am Becherglase festhaftende Teile des Niederschlags lockert man mit einer Federfahne. Dann verascht man das Filter in einem Platintiegel und glüht über dem Bunsenbrenner oder — falls der Niederschlag hierbei nicht weiss wird — über dem Gebläse bis zum gleichbleibenden Gewichte.

Berechnung: Wurden bei Verwendung von 250 *ccm* Wein *a g* Magnesiumpyrophosphat gewogen, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 0,874 . a \text{ g Magnesium.}$$

§ 44.

Bestimmung der Alkalien.

Die amtliche Anweisung lautet:

39. Bestimmung des Kaliums und Natriums.

Die Bestimmung des Kaliums erfolgt nach der folgenden Vorschrift. Soll daneben auch der Gehalt an Natrium bestimmt werden, so ist nach der Vorschrift unter b zu verfahren.

a) Bestimmung des Kaliums.

125 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 (s. S. 22) — werden unter Ausziehen der Kohle mit Wasser vollständig verascht. In der Asche wird in der unter II Nr. 37 d (s. S. 96) beschriebenen Weise die Kieselsäure zunächst unlöslich abgeschieden, dann der Rückstand mit 0,5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 durchtränkt und nach kurzem Stehen mit Wasser aufgenommen.

Man filtriert in einen Messkolben von 100 *ccm* Inhalt und wäscht den Rückstand gut mit heissem Wasser aus. Den Kolbeninhalt versetzt man mit einem Tropfen

Phenolphthaleinlösung und so viel dünner, aus frisch geglühtem, reinem Calciumcarbonat bereiteter Kalkmilch, bis eben deutliche Rotfärbung eintritt. Nach einigen Minuten wird so viel normale Oxalsäure zugegeben, bis die Flüssigkeit entfärbt wird und die rote Farbe auch beim Umschwenken nicht wiederkehrt. Nach vollständigem Erkalten füllt man zur Marke auf, schüttelt gut um, filtriert nach einigen Stunden und benützt 80 *ccm* des klaren Filtrats (entsprechend 100 *ccm* Wein) zur Kaliumbestimmung. Man dampft die Flüssigkeit in einer Platinschale ein, glüht den Rückstand einige Zeit schwach und nimmt ihn dann mit salzsäurehaltigem Wasser auf. Die Lösung, die sauer reagieren muss, filtriert man in eine gut glasierte, geräumige Porzellanschale und versetzt sie — je nach der Aschenmenge des Weines — mit 5 bis 10 *ccm* Platinchlorwasserstoffsäure-Lösung, die in 10 *ccm* etwa 1 *g* Platin enthält. Dann verfährt man, bis einschliesslich der Wägung des Platins, genau in der unter b beschriebenen Weise.

Berechnung: Wurden *a g* Platin gewogen, so sind in 1 *l* Wein enthalten:

$$x = 3,992 \cdot a \text{ g Kalium.}$$

b) Bestimmung des Kaliums und Natriums.

250 *ccm* Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 (s. S. 22) — werden in der unter II Nr. 37 d (s. S. 96) beschriebenen Weise verascht. Die Asche wird in der dort angegebenen Weise bis zur Abscheidung der Kieselsäure weiter behandelt.

Der erhaltene Eindampfungsrückstand wird mit 0,5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 durchtränkt und nach kurzem Stehen mit Wasser aufgenommen. Man filtriert in einen Messkolben von 250 *ccm* Inhalt und wäscht den Rückstand gut mit heissem Wasser aus. Zu dem Kolbeninhalt bringt man nach dem Erkalten eine Anreibung des frisch hergestellten Glührückstandes von 2,5 *g* — bei Süsswein von 3 *g* — alkalifreiem Calciumcarbonat ¹⁾ in Wasser und füllt alsdann mit kaltem Wasser zu 250 *ccm* auf. Man schüttelt $\frac{1}{4}$ Stunde lang kräftig um, lässt 1 bis 2 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen und filtriert durch ein trockenes Filter.

Von dem Filtrate werden 200 *ccm* (entsprechend der gleichen Menge Wein) mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit normaler Oxalsäure austitriert. Hierbei sollen etwa 9 *ccm* verbraucht werden; bei wesentlichem Minderverbrauche muss man dem eingeeengten Filtrate nochmals ein wenig Kalkmilch zusetzen, nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen filtrieren und mit Kalkwasser auswaschen.

Zu dem austitrierten Filtrate gibt man noch 15 *ccm* — bei Süsswein 20 *ccm* — normale Oxalsäure hinzu und versetzt hierauf vorsichtig mit Ammoniak bis zur eben eintretenden alkalischen Reaktion. Hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt und der Zusatz eines Tropfens Ammoniumoxalatlösung auch nach Verlauf einiger Zeit keine Trübung hervorgerufen, so filtriert man ab und wäscht mit schwach ammoniumoxalathaltigem kaltem Wasser aus, bis 2 Tropfen des Filtrats, auf einem blanken Platindeckel verdampft, nach schwachem Glühen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das erhaltene Filtrat wird unter Zusatz einer zur Ueberführung sämtlicher Salze in Sulfate ausreichenden Menge Schwefelsäure — bei trockenem Wein genügen meist 7,5 *ccm*, bei Süsswein 9 *ccm* Säure vom spezifischen Gewicht 1,11 — in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft. Dann erhitzt man die Schale auf einem möglichst grossen Tondreieck über einem mit kleiner Flamme brennenden Pilzbrenner, bis Schwefelsäure zu entweichen beginnt. Tritt dies nicht ein, so hat es an Schwefelsäure gefehlt, und das Eindampfen ist unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zu wiederholen. Ist die freie Schwefelsäure verdampft, so erhitzt man allmählich stärker bis zur deutlichen Rotglut und sorgt dafür, dass hierbei alle Stellen der Schale nacheinander der Glut ausgesetzt werden. Die völlig weisse Salzmasse lässt man bedeckt erkalten und bringt sie mit etwas heissem Wasser in Lösung. Die Lösung muss völlig klar sein und gegen blaues Lackmuspapier sauer reagieren. Man setzt nun, wenn nötig nach vorausgegangener Filtration, Ammoniak in geringem Ueberschuss zu, dampft ein, trocknet und glüht schwach über einem Pilzbrenner. Zur Umwandlung etwaiger Hydrosulfate in einfache Sulfate raucht man, unter Bedeckung der Schale, mit festem unverwittertem Ammoniumcarbonat ab und wiederholt dies, bis der gesäuberte Deckel keinen Anflug mehr aufweist und der Schaleninhalt nicht mehr zum Sintern neigt. Dann bringt man die Schale bedeckt in den Exsikkator, wägt sie nach dem Erkalten bedeckt und prüft das gefundene Gewicht nach Wiederholung des Glühens mit Ammoniumcarbonat nochmals nach.

¹⁾ Man erhitzt das Calciumcarbonat zunächst kurze Zeit zur Rotglut, drückt es dann mit einem Glaspistill fest an den Tiegelboden an und glüht noch 5 Minuten vor dem Gebläse.

Die gewogene Mischung der Sulfate von Kalium und Natrium wird in Wasser gelöst, die klare Lösung geprüft, ob sie neutrale Reaktion zeigt und dann in einer gut glasierten, geräumigen Porzellanschale mit einigen Tropfen Salzsäure und mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Für je 0,1 g gewogener Sulfate ist 1,4 ccm einer Lösung zuzugeben, die in 10 ccm etwa 1 g Platin enthält. Man dampft auf dem Wasserbade so weit ein, bis eine merkliche Verflüchtigung nicht mehr stattfindet, und lässt erkalten. Der Eindampfungsrückstand wird mit 1 ccm Wasser durchfeuchtet und sorgfältig mit einem am Ende breitgedrückten Glasstab zerrieben; dann setzt man wenigstens 30 ccm Alkohol von 96 Maaßprozent in Anteilen von je 10 ccm hinzu und verreibt nach jedem Zusatz gründlich mit dem Glasstab. Wenn die Salzmasse hart und kristallinisch geworden ist, lässt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde unter zeitweiligem Verreiben stehen. Sodann filtriert man durch einen Platin-Goochtiigel mit Asbesteinlage oder besser durch einen Neubauertiigel ab, in dem man zunächst die überstehende Flüssigkeit aufgiesst und den Rückstand mit Alkohol von 96 Maaßprozent unter sorgfältigem Verreiben mit dem Glasstab gut auswäscht. Alsdann spült man die gesamte Salzmenge mit Alkohol in den Tiegel und verdrängt die letzten Reste von Alkohol durch Aufgießen von etwas Aether, den man schliesslich durch rasches Durchsaugen von Luft zur Verdunstung bringt.

Nunmehr glüht man den Niederschlag in einer Leuchtgasatmosphäre aus. Zu diesem Zwecke leitet man Leuchtgas durch ein Porzellanrohr, zündet das ausströmende Gas zunächst an und stellt den Gashahn so ein, dass die Flamme etwa 2 cm lang ist. Dann löscht man die Flamme aus, indem man den Gasschlauch zusammendrückt, und führt das Rohr durch eine entsprechende Oeffnung im Tiegeldeckel in den Tiegel ein, dessen Siebboden zuvor mit dem zugehörigen Platinschuh verschlossen wurde. Man erwärmt den Tiegel zunächst mittels ganz kleiner Flamme; diese vergrössert man nach 5 Minuten ein wenig, so dass der Boden des Tiegels, also der angesetzte Platinschuh, in der Mitte nur eben sichtbare, ganz dunkle Rotglut zeigt. Hierbei belässt man es wenigstens 20 Minuten, dann stellt man das Gas ab und lässt den Tiegel erkalten.

Der Tiegel wird, nach Abnahme des Platinschuhs, gut mit heissem Wasser ausgewaschen und sodann in ein Porzellengefäss gestellt, das mit einer Mischung gleicher Raumteile Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 und Wasser beschickt ist. In das Gefäss und den Tiegel wird so viel Salpetersäure gegossen, dass der Tiegel etwa zu $\frac{2}{3}$ in der Säure steht. Dann erhitzt man das bedeckte Gefäss $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade¹⁾. Nach dem Erkalten spritzt man den Tiegel zunächst äusserlich mit kaltem Wasser ab, wäscht seinen Inhalt gründlich mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol aus, trocknet, glüht und wägt das erhaltene Platin.

In Ermangelung geeigneter Platinsiebtiigel kann auch durch ein Papierfilter abfiltriert werden. Dieses wird im Porzellantiegel eingekäschert und der Rückstand im Leuchtgasstromer geglüht. Hierauf wäscht man mit heissem Wasser aus, kocht sodann mit Salpetersäure aus, filtriert das zurückbleibende Platin auf ein Papierfilter ab, verascht dieses in einem Platintiegel, glüht und wägt das erhaltene Platin.

Die salpetersauren Waschwasser werden eingedampft, der Verdampfungsrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniumoxalat auf Calcium geprüft. Ein etwaiger Niederschlag wird zur Wägung gebracht und die ihm entsprechende Menge Calciumsulfat von dem zuvor festgestellten Gewichte der Alkalisulfate abgezogen.

Berechnung: Wurden b g Platin und c g reine Alkalisulfate gewogen, so sind in 1 l Wein enthalten:

$$x = 1,996 \cdot b \text{ g Kalium,}$$

$$y = 1,619 \cdot c - 1,440 \cdot b \text{ g Natrium.}$$

Die seit Ausarbeitung des vorstehend beschriebenen Verfahrens eingetretene ungeheure Preissteigerung des Platins zwingt in vielen Fällen dazu, die Bestimmung des Kaliums nicht durch Abscheidung als Kaliumplatinchlorid und Wägung des Platins auszuführen. Statt dessen wird man sich wohl meist der Perchloratmethode bedienen müssen. Ihre Ausführung kann in folgender Weise vorgenommen werden.

¹⁾ Bei Verwendung von Asbestfiltertiegeln (Goochtiegeln) halten manche Sorten Asbest diese Behandlung nicht ohne Gewichtsverlust aus. In solchen Fällen wäscht man den Tiegelinhalt erst etwa 15 mal mit heissem Wasser aus, füllt den Tiegel dann mit einer Mischung von 1 Raumteil Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 mit 5 Raumteilen Wasser an und lässt diese, ohne zu saugen, wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde lang einwirken.

Je nachdem man Kalium allein oder Natrium und Kalium bestimmen will, verascht man 125 oder 250 *ccm* Wein (eventuell nach dem Vergären) und scheidet die Kieselsäure ab, wie oben angegeben. Die salzsaure Lösung versetzt man mit Bariumchlorid in geringem Ueberschuss, fügt etwas reine Kalkmilch zu, filtriert, wäscht gut aus, fällt mit Ammoniumcarbonat, wäscht gut aus, dampft das Filtrat zur Trockene, verjagt die Ammonsalze, löst in Wasser und prüft nochmals mit Ammoniumcarbonat. Entsteht kein Niederschlag mehr, so dampft man zur Trockene, verjagt die letzten Ammonsalzreste und wiegt, falls auch Natrium bestimmt werden soll, die Chloride.

Dann löst man in Wasser, bringt in eine flache Glasschale, dampft nötigenfalls auf 20 *ccm* ein, die Flüssigkeit wird sodann warm mit 5 *ccm* einer 20 %igen Perchlorsäurelösung tropfenweise versetzt und auf dem Wasserbade solange eingedampft, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar ist und weisse Nebel von Perchlorsäure entweichen, jedenfalls bis zur Sirupkonsistenz. Der Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten mit 15 *ccm* 96 %igem Alkohol übergossen und sorgfältig verrieben. Nach kurzem Absitzenlassen wird die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch einen Neubauer- oder Gooch-Tiegel filtriert. Sodann wird der Rückstand noch zweimal mit 96 %igem Alkohol, der 0,2 % Perchlorsäure enthält, zerrieben; man dekantiert und bringt endlich das Perchlorat in den Tiegel und wäscht es mit dem 0,2 % Perchlorsäure enthaltenden Alkohol aus. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Perchlorsäure den Niederschlag mit möglichst wenig 96 %igem Alkohol ab und trocknet ihn bei 120–130° etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Das gesamte Filtrat soll etwa 75 *ccm* betragen.

Zieht man vor, statt der etwas hygroskopischen Chloride die Sulfate zu wägen, so kann man genau wie oben unter b in der amtlichen Anweisung verfahren. Die gewogenen Sulfate löst man in Wasser, setzt nur so viel Bariumchlorid hinzu, dass gegenüber der als Kaliumsulfat berechneten Menge eben ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist, filtriert, wäscht aus, überzeugt sich mit einem Tropfen Bariumchlorid, dass alles Sulfation ausgeschieden ist und fällt wie oben angegeben das Kalium als Perchlorat.

§ 45.

Nachweis von Obstwein im Traubenwein.

Von Medinger und Michel¹⁾ ist als spezifische Reaktion auf Obstwein empfohlen worden, die Probe (15 *ccm*) mit (2 *ccm*) einer starken Natriumnitritlösung zu versetzen und das Verhalten bei längerem Stehen, zu beobachten. Traubenweine sollen dabei gelb bis hellgelbbraun werden und klar bleiben, Obstweine sollen sich dunkelbraun bis braunschwarz färben und sich trüben. Fügt man nach dem Zusatz des Nitrits 1 *ccm* 2 *n*-Kalilauge zu, so wird die Farbe bei Traubenwein gelb bis hellorange, bei Obstwein rein rot. In beiden Fällen setzt sich ein roter Niederschlag ab, über dem bei Traubenwein eine gelborange bei Obstwein eine dunkelrote Flüssigkeit steht. Apfelwein soll die Reaktion stärker als Birnwein geben. Die Reaktion ist von Mach und Fischler²⁾ sowie von Schätzlein³⁾ nachgeprüft worden. Dabei ergab sich, dass sie nicht

1) Chem. Ztg. **42**, 236 (1918).

2) Chem. Ztg. **42**, 32 (1918).

3) Ztschrift. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **36**, 253, (1918).

eindeutig Obstwein anzeigt, sondern von Gerbstoff veranlasst wird und demnach einerseits bei Obstwein je nach der vorhandenen Gerbstoffmenge verschieden stark eintritt und dass andererseits auch bei Tresterwein, sowie bei über den Trestern vergorenen Weinen eine mehr oder minder starke Färbung und Trübung beobachtet wird. Ist das Verfahren demnach schon bei reinen Obst oder Traubenweinen nicht unbedingt entscheidend, so ist sie bei Verschnitten der beiden noch unsicherer.

E. Schaffer und O. Schuppli¹⁾ geben folgende Reaktion zur Unterscheidung von Obstwein und Traubenwein aus. Man schüttelt 25 *ccm* Wein mit 1,5 *g* reiner Tierkohle (pro analysi) $\frac{1}{2}$ Minute, erhitzt zum Sieden und filtriert heiss. Das ganz klare Filtrat wird unter Benutzung empfindlichen Lackmuspapiers genau neutral gemacht, mit 2 Tropfen $\frac{1}{5}$ -Silbernitrat und 1 Tropfen *n*-Lauge (nicht mehr von beiden Reagenzien) versetzt und im Dunklen stehen gelassen. Der entstehende Niederschlag färbt sich bei Obstwein sofort oder nach wenigen Sekunden braun bis schwarz, bei Traubenwein bleibt er eine bis mehrere Stunden weiss. F. Wobisch²⁾ hat bei der Nachprüfung die Reaktion in allen Fällen bestätigt gefunden. In Verschnitten kann sie nach seinen Erfahrungen versagen, weil beim Vermischen von Obstwein und Traubenwein ein Niederschlag auftreten kann, mit dem sich der die Reaktion bedingende Stoff ausscheiden kann.

Die mikroskopische Prüfung der Weintrübungen³⁾, bzw. des durch Zentrifugieren des Weines gewonnenen Absatzes kann nicht selten zur Entdeckung eines Obstweinzusatzes dienen, da Aepfel und Birnen meist noch Stärke enthalten, die in den Trauben fehlt (vergl. S. 10).

F. F. Mayer⁴⁾ hat angegeben, dass beim Versetzen von etwa 9 Teilen Wein mit 1 Teil Ammoniak sich bei 12 stündigem Stehen bei Aepfel- und Birnenweinen an den Gefässwänden Kristalle abscheiden, die unter dem Mikroskop als Tafeln mit parallelen Seiten und regelmäßigen Zuspitzungen erscheinen, während aus Traubenwein meist kleine an der Glaswand haftende Kristalle erhalten werden. Die Ausscheidung erscheint unter dem Mikroskop als aus sternförmigen Gebilden bestehend. Mayer führt die Verschiedenheit darauf zurück, dass aus Obstwein Calciumphosphat ausfalle, während die Ausscheidung im Traubenwein aus Ammonium-Magnesiumphosphat bestehen soll. Formánec und Laxa⁵⁾ haben bei einer Nachprüfung auch ihrerseits die Verschiedenheit der Kristallformen der in Obst- und Traubenwein durch Ammoniak bewirkten Ausscheidungen bestätigt, ohne in eine Nachprüfung der Zusammensetzung derselben einzutreten.

§ 46.

Nachweis von Saponinen im Schaumwein.

Zuweilen werden dem Schaumwein zur Erzeugung besseren Schäumens Auszüge aus Quillajarinde oder aus Seifenwurzel, bzw. daraus hergestellten Saponine zugesetzt. Zum Nachweis der letzteren, bzw. zur Prüfung auf solche, kommt in erster Linie die von Rühle⁶⁾ genauer festgelegte Arbeits-

1) Mitt. Lebensmittelunters. und Hygiene **10**, 204 (1919).

2) Zeitschr. f. d. Landwirtschaftl. Versuchswesen in Deutschösterreich **23**, 17 (1920).

3) W. Seifert Oester. Chem. Ztg. **1**, 265 (1898).

Portele Ztschrft. f. d. Landwirtschaftl. Versuchswesen in Oesterr. **1**, 241 (1898).

4) N. Jahrb. f. Pharm. **36**, 314; Ztschrft. f. anal. Chem. **11**, 337 (1872).

5) Zeitschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **2**, 401 (1899).

6) Ztschrft. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **16**, 165 (1908).

weise nach Brunner¹⁾ in Frage. Danach werden 100 *ccm* mit Magnesiumcarbonat neutralisiert und mit 20 *g* Ammonsulfat versetzt und mit 9 *ccm* Phenol im Scheidetrichter wiederholt kräftig ausgeschüttelt. Nach Trennung von der wässrigen Schicht gibt man zur Phenollösung 50 *ccm* Wasser und 100 *ccm* Aether und schüttelt wieder aus. Tritt Emulsion ein, so fügt man etwa 4 *ccm* Alkohol zu. Nach völliger Scheidung der Schichten, die 12—24 Stunden beanspruchen kann, lässt man die wässrige Lösung ab, dunstet bei nicht über 60° ein und prüft den im Exsikkator getrockneten Rückstand auf Saponin.

Dies geschieht einerseits durch Prüfung, ob die wässrige Lösung schäumt, andererseits durch Verreiben mit etwas konzentrierter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Saponin tritt nach 5 Minuten am Rande des Tropfens eine Rotfärbung auf, die allmählich stärker wird, in Purpurrot und Rotviolett übergeht und sich nach $\frac{1}{2}$ Stunde über den ganzen Tropfen verbreitet hat. Mit Fröhdes Reagens (Lösung von 1 *g* Ammonmolybdat in 100 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure) liefert Saponin nach $\frac{1}{4}$ Stunde eine blauviolette, allmählich in grün und grau übergehende Färbung.

Der so geführte Nachweis könnte unter Umständen auch bei Abwesenheit von Saponin ein positives Ergebnis liefern, wenn Glycyrrhizin (aus Süßholz) zugegen ist. Da dies aber zweifellos auch als nicht in den Schaumwein gehöriges Schaumerzeugungsmittel anzusehen ist, so ist eine nähere Unterscheidung, unter Umständen nicht erforderlich.

Lassen die Farbstoffreaktionen in Zweifel oder ist es von Interesse Saponin von Glycyrrhizin zu unterscheiden, so wendet man das ursprünglich von Gadammer herrührende hämolytische Verfahren an. Es beruht darauf, dass die Saponine die roten Blutkörperchen auflösen und so Blut, das an sich trübe ist, klar und lackfarben zu machen.

Man löst 0,1 *g* des oben erwähnten Rückstandes (von dem ein Teil aufgelöst und für die Farbenreaktionen verwandt wurde) in 50 *ccm* physiologischer Kochsalzlösung (9:1000) filtriert und versetzt 1—3 *ccm* mit je 1 *ccm* einer Aufschwemmung von roten Blutkörperchen in physiologischer Kochsalzlösung²⁾. Wird die Flüssigkeit klar, so zeigte die Substanz hämolytische Wirkung. Zur Sicherstellung des Beweises, dass diese von Saponin herrührt, kann man von der Eigenschaft des Cholesterins Gebrauch machen, die Saponine zu binden und so ihre hämolytische Wirkung aufzuheben. Zu diesem Zweck schüttelt man einen Teil der Lösung, die Hämolyse bewirkt, mit einer ätherischen Cholesterinlösung (etwa ebensoviel Cholesterin enthaltend als der zu prüfende Rückstand) heftig und erwärmt dann einige Stunden auf 36°. Die ätherfreie Lösung bewirkt, wenn es sich um Saponin handelt, keine Hämolyse mehr.

§ 47.

Untersuchung des Mostes.

Die amtliche Anweisung enthält auch Angaben über die Bestimmung der wichtigsten Werte des Mostes. Sie lauten:

¹⁾ Zeitschrift. f. d. Nahrungs- u. Genussmittel 5, 1197 (1902).

²⁾ Man schüttelt frisches Rinderblut in einem sterilisierten Pulverglas von 0,5 l Inhalt mit etwa 20 Glasperlen von 5—7 mm Durchmesser heftig, trennt von dem ausgeschiedenen Fibrin, verdünnt mit physiologischer Kochsalzlösung, so dass man eine 10/0ige Blutlösung erhält, zentrifugiert, giesst das Serum ab und verteilt die Blutkörperchen wieder mit physiologischer Kochsalzlösung auf das Volumen das die Flüssigkeit vor dem Zentrifugieren hatte.

III. Untersuchung des Traubenmostes.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts (Mostgewichts).

Bei nicht angegorenen Traubenmosten wird die Bestimmung des spezifischen Gewichts nach der Filtration wie bei Wein mit dem Pyknometer gemäß der Vorschrift unter II Nr. 1 (s. S. 12) ausgeführt. Sie darf auch mit einer geprüften Oechsleschen Mostwaage aus Glas oder einer auf 4 Dezimalstellen genauen hydrostatischen Waage bei 15° vorgenommen werden. Sofern die Angaben dieser Apparate auf Wasser von 15° als Einheit bezogen sind, müssen die erhaltenen Werte durch Multiplikation mit 0,99913 auf Wasser von 4° umgerechnet werden. An Stelle des auf Wasser von 4° bezogenen spezifischen Gewichts kann auch der um 1 verminderte und sodann mit 1000 multiplizierte Wert (Oechslegrade) angegeben werden.

Ist der Traubenmost angegoren, so wird zunächst sein spezifisches Gewicht (direktes Mostgewicht) bestimmt. Alsdann wird das spezifische Gewicht des Traubenmostes vor der Angärung (korrigiertes Mostgewicht) berechnet, indem zu den gefundenen Oechslegraden des angegorenen Traubenmostes die nach der Vorschrift unter III Nr. 2 (s. S. 16) in 1 l Traubenmost ermittelten Gramm Alkohol hinzugezählt werden.

Enthält 1 Liter Traubenmost mehr als 2,5 g Alkohol, so sind die direkten und korrigierten Mostgewichte nebeneinander anzugeben.

In den meisten Fällen kann für praktische Zwecke die Umrechnung auf Wasser von 4° ohne Schaden unterlassen werden.

2. Bestimmung des Alkohols.

Der Gehalt an Alkohol wird wie bei Wein nach der Vorschrift unter II Nr. 2 (s. S. 16) bestimmt.

3. Bestimmung der titrierbaren Säuren (Gesamtsäure).

Der Gehalt an titrierbaren Säuren wird wie bei Wein nach der Vorschrift unter II Nr. 6 (s. S. 26) bestimmt.

4. Bestimmung des Extrakts (Gehalts an Extraktstoffen).

Bei nicht angegorenen Traubenmosten wird das Extrakt gefunden, indem man die dem spezifischen Gewichte des Traubenmostes entsprechende Zahl (Gramm Extrakt in 1 l Most) der Tafel III (am Schlusse des Buches) entnimmt.

Bei angegorenen Traubenmosten wird der Gehalt an Extrakt nach dem für Wein unter II Nr. 3 (s. S. 19) vorgeschriebenen Verfahren bestimmt.

II. Abteilung.

Begutachtung von Most und Wein auf Grund der chemischen Analyse.

Die chemische Analyse der Moste und Weine dient zur Beschaffung objektiver Grundlagen zur Entscheidung der Fragen, ob das vorliegende Erzeugnis von normaler Beschaffenheit, den gesetzlichen Bestimmungen entsprechend hergestellt, oder ob es krank, verdorben, verfälscht, oder schliesslich ob es irreführend bezeichnet ist. Sie kann auch, namentlich bei Most, dazu dienen festzustellen, ob eine Verbesserung durch Zusatz von Zucker oder wässriger Zuckerlösung angebracht und erlaubt ist, und das Maß der Verbesserung zu bestimmen.

Um diese Aufgabe erfüllen zu können, muss man einerseits die gesetzlichen Bestimmungen und andererseits die Zusammensetzung der normalen Moste und Weine kennen, muss wissen, in welchen Grenzen die Menge der einzelnen Bestandteile schwanken können, in welchen Verhältnissen zueinander sie stehen, welchen Einfluss auf Menge und gegenseitiges Verhältnis Krankheit und Abweichungen der Herstellung von dem normalen, gesetzlich als zulässig festgelegten Verfahren haben.

Ich gebe deshalb in den folgenden Paragraphen zunächst einen Auszug aus dem Weinggesetz (unter Weglassung der auf Kognak, auf die Keller- und Buchkontrolle und auf das Strafmaß sich beziehenden Teile) und schliesse dann an die Besprechung der Beurteilung der Moste und Weine, wobei ich einerseits die Erfahrungen über die Schwankungen der Zusammensetzung der Erzeugnisse, andererseits die aus den analytischen Ergebnissen zu ziehenden Schlussfolgerungen darlegen werde.

§ 48.

Auszug aus dem Weinggesetz vom 7. April 1909.

(Reichs-Gesetzbl. S. 393¹).

§ 1.

Wein ist das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der frischen Weintraube hergestellte Getränk.

§ 2.

Es ist gestattet, Wein aus Erzeugnissen verschiedener Herkunft oder Jahre herzustellen (Verschnitt). Dessertwein (Süd-, Süsswein) darf jedoch zum Verschnelden von weissem Weine anderer Art nicht verwendet werden.

§ 3.

Dem aus inländischen Trauben gewonnenen Traubenmost oder Weine, bei Herstellung von Rotwein auch der vollen Traubenmaische, darf Zucker, auch in reinem Wasser gelöst, zugesetzt werden, um einem natürlichen Mangel an Zucker bezw. Alkohol oder einem Uebermaß an Säure insoweit abzuhefen, als es der Beschaffenheit des aus Trauben gleicher Art und Herkunft in guten Jahrgängen ohne Zusatz gewonnenen Erzeugnisses entspricht. Der Zusatz an Zuckerwasser darf jedoch in keinem Falle mehr als ein Fünftel der gesamten Flüssigkeit betragen.

Die Zuckering darf nur in der Zeit vom Beginne der Weinlese bis zum 31. Dezember des Jahres vorgenommen werden; sie darf in der Zeit vom 1. Oktober bis 31. Dezember bei ungezuckerten Weinen früherer Jahrgänge nachgeholt werden.

Die Zuckering darf nur innerhalb der am Weinbaue beteiligten Gebiete des Deutschen Reiches vorgenommen werden.

Die Absicht, Traubenmaische, Most oder Wein zu zuckern, ist der zuständigen Behörde anzuzeigen.

Auf die Herstellung von Wein zur Schaumweiningbereitung in den Schaumweiningfabriken finden die Vorschriften der Abs. 2, 3 keine Anwendung.

In allen Fällen darf zur Weiningbereitung nur technisch reiner, nicht färbender Rüben-, Rohr-, Invert- oder Stärkezucker verwendet werden.

§ 4.

Unbeschadet der Vorschriften des § 3 dürfen Stoffe irgendwelcher Art dem Wein bei der Kellerbehandlung nur insoweit zugesetzt werden, als diese es erfordert. Der Bundesrat ist ermächtigt, zu bestimmen, welche Stoffe verwendet werden dürfen, und

¹) Zu dem Weinggesetz sind eine ganze Reihe von Kommentaren erschienen (s. z. B. S. 1 Anmerkung). Hinsichtlich einer Reihe von strittigen Punkten ist durch Gerichtsentscheidungen Klärung erfolgt. Diese sind zusammengefasst in einer vom Reichsgesundheitsamt herausgegebenen Sammlung, bearbeitet von A. Günther. Sie sind auch grossenteils in den Beilagebänden der Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel sowie der Gebrauchsgegenstände abgedruckt. Eine Zusammenstellung der Weinggesetzgebung in anderen Ländern bis zum Jahre 1910 hat A. Günther in Buchform veröffentlicht: „Die Gesetzgebung des Auslandes über den Verkehr mit Wein“.

Vorschriften über die Verwendung zu erlassen. Die Kellerbehandlung umfasst die nach Gewinnung der Trauben auf die Herstellung, Erhaltung und Zurichtung des Weines bis zur Abgabe an den Verbraucher gerichtete Tätigkeit.

Versuche, die mit Genehmigung der zuständigen Behörde angestellt werden, unterliegen diesen Beschränkungen nicht.

§ 5.

Es ist verboten, gezuckerten Wein unter einer Bezeichnung feilzuhalten oder zu verkaufen, die auf Reinheit des Weines oder auf besondere Sorgfalt bei der Gewinnung der Trauben deutet; auch ist es verboten, in der Benennung anzugeben oder anzudeuten, dass der Wein Wachstum eines bestimmten Weinbergsbesitzers sei.

Wer Wein gewerbsmäßig in Verkehr bringt, ist verpflichtet, dem Abnehmer auf Verlangen vor der Uebergabe mitzuteilen, ob der Wein gezuckert ist und sich beim Erwerbe von Wein die zur Erteilung dieser Auskunft erforderliche Kenntnis zu sichern.

§ 6.

Im gewerbsmäßigen Verkehre mit Wein dürfen geographische Bezeichnungen nur zur Kennzeichnung der Herkunft verwendet werden.

Die Vorschriften des § 16 Abs. 2 des Gesetzes zum Schutze der Warenbezeichnungen vom 12. Mai 1894 (Reichs-Gesetzbl. S. 441) und des § 1 Abs. 3 des Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbs vom 27. Mai 1896 (Reichs-Gesetzbl. S. 145) finden auf die Benennung von Wein keine Anwendung. Gestattet bleibt jedoch, die Namen einzelner Gemarkungen oder Weinbergslagen, die mehr als einer Gemarkung angehören, zu benutzen, um gleichartige und gleichwertige Erzeugnisse benachbarter oder nahegelegener Gemarkungen oder Lagen zu bezeichnen.

§ 7.

Ein Verschnitt aus Erzeugnissen verschiedener Herkunft darf nur dann nach einem der Anteile allein benannt werden, wenn dieser in der Gesamtmenge überwiegt und die Art bestimmt; dabei findet die Vorschrift des § 6 Abs. 2 Satz 2 Anwendung. Die Angabe einer Weinbergslage ist jedoch, von dem Falle des § 6 Abs. 2 Satz 2 abgesehen, nur dann zulässig, wenn der aus der betreffenden Lage stammende Anteil nicht gezuckert ist.

Es ist verboten, in der Benennung anzugeben oder anzudeuten, dass der Wein Wachstum eines bestimmten Weinbergsbesitzers sei.

Die Beschränkungen der Bezeichnung treffen nicht den Verschnitt durch Vermischung von Trauben oder Traubenmost mit Trauben oder Traubenmost gleichen Wertes derselben oder einer benachbarten Gemarkung und den Ersatz der Abgänge, die sich aus der Pflege des im Fasse lagernden Weines ergeben.

§ 8.

Ein Gemisch von Weisswein und Rotwein darf, wenn es als Rotwein in den Verkehr gebracht wird, nur unter einer die Mischung kennzeichnenden Bezeichnung feilgehalten oder verkauft werden.

§ 9.

Es ist verboten, Wein nachzumachen.

§ 10.

Unter das Verbot des § 9 fällt nicht die Herstellung von dem Weine ähnlichen Getränken aus Fruchtsäften, Pflanzensäften oder Malzauszügen.

Der Bundesrat ist ermächtigt, die Verwendung bestimmter Stoffe bei der Herstellung solcher Getränke zu beschränken oder zu untersagen.

Die im Absatz 1 bezeichneten Getränke dürfen im Verkehr als Wein nur in solchen Wortverbindungen bezeichnet werden, welche die Stoffe kennzeichnen, aus denen sie hergestellt sind.

§ 11.

Auf die Herstellung von Haustrunk aus Traubenmaishe, Traubenmost, Rückständen der Weinbereitung oder aus getrockneten Weinbeeren finden die Vorschriften des § 2, Satz 2 und der §§ 3, 9 keine Anwendung.

Die Vorschriften des § 4 finden auf die Herstellung von Haustrunk entsprechende Anwendung.

Wer Wein gewerbsmäßig in Verkehr bringt, ist verpflichtet, der zuständigen Behörde die Herstellung von Haustrunk unter Angabe der herzustellenden Menge und der zur Verarbeitung bestimmten Stoffe anzuzeigen; die Herstellung kann durch Anordnung der zuständigen Behörde beschränkt oder unter besondere Aufsicht gestellt werden. Bei Auflösung des Haushaltes oder Aufgabe des Betriebs kann die zuständige Behörde die Veräusserung des etwa vorhandenen Vorrats von Haustrunk gestatten.

§ 12.

Die Vorschriften der §§ 2, 4 bis 9 finden auf Traubenmost, die Vorschriften der §§ 4 bis 9 auf Traubenmaische Anwendung.

§ 13.

Getränke, die den Vorschriften der §§ 2, 3, 4, 9, 10 zuwider hergestellt oder behandelt worden sind, ferner Traubenmaische, die einen nach den Bestimmungen des § 3 Abs. 1 oder des § 4 nicht zulässigen Zusatz erhalten hat, dürfen, vorbehaltlich der Bestimmungen des § 15, nicht in den Verkehr gebracht werden. Dies gilt auch für ausländische Erzeugnisse, die den Vorschriften des § 3 Abs. 1 und der §§ 4, 9, 10 nicht entsprechen; der Bundesrat ist ermächtigt, hinsichtlich der Vorschriften des § 4 und des § 10 Abs. 2 Ausnahmen für Getränke und Traubenmaische zu bewilligen, die den im Ursprungslande geltenden Vorschriften entsprechend hergestellt sind.

§ 14.

Die Einfuhr von Getränken, die nach § 13 vom Verkehr ausgeschlossen sind, ferner von Traubenmaische, die einen nach den Bestimmungen des § 3 Abs. 1 oder des § 4 nicht zulässigen Zusatz erhalten hat, ist verboten.

Der Bundesrat erlässt die Vorschriften zur Sicherung der Einhaltung des Verbotes, er ist ermächtigt, die Einfuhr von Traubenmaische, Traubenmost oder Wein zu verbieten, die den am Ort der Herstellung geltenden Vorschriften zuwider hergestellt oder behandelt worden sind.

§ 15.

Getränke, die nach § 13 vom Verkehr ausgeschlossen sind, dürfen zur Herstellung von weinhaltigen Getränken, Schaumwein oder Kognak nicht verwendet werden. Zu anderen Zwecken darf die Verwendung nur mit Genehmigung der zuständigen Behörde erfolgen¹⁾.

§ 16.

Der Bundesrat ist ermächtigt, die Verwendung bestimmter Stoffe bei der Herstellung von weinhaltigen Getränken, Schaumwein oder Kognak zu beschränken oder zu untersagen, sowie bezüglich der Herstellung von Schaumwein und Kognak zu bestimmen, welche Stoffe hierbei Verwendung finden dürfen, und Vorschriften über die Verwendung zu erlassen.

¹⁾ Zufolge preussischer Justizministerial-Verfügung vom 30. November 1909 sind Traubenmost, Weine, weinähnliche und weinhaltige Getränke, Schaumwein und Kognak, die nicht in den Verkehr gebracht werden dürfen (§§ 13 bis 16, § 11 Abs. 2) zu vergällen und sodann zugunsten der Staatskasse zu verkaufen. Die Vergällung ist von der Polizeibehörde zu überwachen. Die Vergällung hat, wenn die Flüssigkeit zur Essigbereitung verkauft wird, zu erfolgen durch Zusatz von Essigsäure (auch in Form von Essigsprit oder Essigessenz) in solcher Menge, dass die Flüssigkeit auf 100 l etwa 4 l Essigsäure enthält. Wenn die Flüssigkeit zur Verarbeitung auf Branntwein verkauft wird, hat die Vergällung durch Zusatz von 2 kg Kochsalz auf 100 l Flüssigkeit zu geschehen. Dabei ist darauf zu achten, dass vor Uebergabe an den Erwerber das Kochsalz vollständig gelöst ist. Enthalten die zuvor bezeichneten Getränke gesundheitsschädliche Stoffe, so sind geeignete Sachverständige darüber zu hören, ob eine Weiterverwendung zulässig ist und welche Art der Vergällung ihr vorauszugehen hat. Diese Bestimmungen gelten auch für Traubenmaische, die einen nach § 3 Abs. 1 oder nach § 4 nicht zulässigen Zusatz erhalten haben, sowie für Haustrunk, falls auf seine Einziehung nur darum erkannt wurde, weil er entgegen § 11 Abs. 4 in den Verkehr gebracht wurde.

Bestimmungen gleichen Inhalts sind für Sachsen-Weimar durch Ministerialverordnung vom 24. Juni 1910, für Reuss a. L. durch Regierungsverordnung vom 9. Juli 1910 ergangen.

§ 17.

Schaumwein, der gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten wird, muss eine Bezeichnung tragen, die das Land erkennbar macht, wo er auf Flaschen gefüllt worden ist; bei Schaumwein, dessen Kohlensäuregehalt ganz oder teilweise auf einem Zusatz fertiger Kohlensäure beruht, muss die Bezeichnung die Herstellungsart ersehen lassen. Dem Schaumwein ähnliche Getränke müssen eine Bezeichnung tragen, welche erkennen lässt, welche dem Wein ähnlichen Getränke zu ihrer Herstellung verwendet worden sind. Die näheren Vorschriften trifft der Bundesrat.

Die vom Bundesrat vorgeschriebenen Bezeichnungen sind auch in die Preislisten und Weinkarten, sowie in die sonstigen im geschäftlichen Verkehr üblichen Angebote mit aufzunehmen.

§ 32.

Die Vorschriften anderer die Herstellung und den Vertrieb von Wein treffender Gesetze, insbesondere des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzbl. S. 145), des Gesetzes zum Schutze der Warenbezeichnungen vom 12. Mai 1894 (Reichs-Gesetzbl. S. 441) und des Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbs vom 27. Mai 1896 (Reichs-Gesetzbl. S. 145) bleiben unberührt, soweit nicht die Vorschriften dieses Gesetzes entgegenstehen. Die Vorschriften der §§ 16, 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 finden auch bei Strafverfolgungen auf Grund der Vorschriften dieses Gesetzes Anwendung. Durch die Landesregierungen kann jedoch bestimmt werden; dass die auf Grund dieses Gesetzes auferlegten Geldstrafen in erster Linie zur Deckung der Kosten zu verwenden sind, die durch die Bestellung von Sachverständigen auf Grund des § 21 dieses Gesetzes entstehen. Die Verwendung erfolgt in diesem Falle durch die mit dem Vollzuge des Gesetzes betrauten Landeszentralbehörden, durch welche die etwa verbleibenden Ueberschüsse auf die nach § 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 in Betracht kommenden Kassen zu verteilen sind.

§ 33.

Der Bundesrat ist ermächtigt, im Grossherzogtume Luxemburg gewonnene Erzeugnisse des Weinbaues den inländischen gleichzustellen, falls dort ein diesem Gesetz entsprechendes Weingesetz erlassen wird.

§ 34.

Dieses Gesetz tritt am 1. September 1909 in Kraft.

Mit diesem Zeitpunkte tritt das Gesetz, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, vom 24. Mai 1901 (Reichs-Gesetzbl. S. 175) ausser Kraft.

Der Verkehr mit Getränken, die bei der Verkündung dieses Gesetzes nachweislich bereits hergestellt waren, ist jedoch nach den bisherigen Bestimmungen zu beurteilen.

Auszug aus der Bekanntmachung, betreffend Bestimmungen zur Ausführung des Weingesetzes vom 9. Juli 1909.

(Reichs-Gesetzbl. S. 549.)

In der durch Bekanntmachung vom 20. Juli 1910 (Reichs-Gesetzbl. S. 945), vom — 6. Juli 1911 (Reichs-Gesetzbl. S. 475) und vom 21. Mai 1914 (Reichs-Gesetzbl. S. 127) abgeänderten Fassung.

Auf Grund der §§ 3, 4, 10 bis 14, 17 bis 19 des Weingesetzes vom 7. April 1909 (Reichs-Gesetzbl. S. 393) hat der Bundesrat die nachstehenden Ausführungsbestimmungen beschlossen:

Zu § 3 Abs. 4.

Die Absicht, Traubenmaische, Most oder Wein zu zuckern, ist nach Maßgabe der beigefügten Muster¹⁾ schriftlich anzuzeigen. Die zuständige Behörde kann die Eintragung in Listen gestatten, die diesen Mustern nachzubilden und an geeigneten Stellen aufzulegen sind.

Für die neue Ernte ist die Anzeige vor Beginn des Zuckerns nach Muster 1 zu erstatten; dabei braucht die Menge der zu zuckernden Erzeugnisse, sowie der Zeitpunkt

¹⁾ Hier nicht mit abgedruckt.

des Zuckerns für die gesamte Ernte vom 1. September des betreffenden Jahres ab nicht angegeben zu werden. Für Wein früherer Jahrgänge ist jeder einzelne Fall des Zuckerns spätestens eine Woche zuvor nach Muster 2 anzuzeigen.

Zu §§ 4, 11, 12.

Bei der Kellerbehandlung dürfen unbeschadet der nach § 3 des Gesetzes zulässigen Zuckering der Traubenmaische, dem Traubenmost oder dem Weine Stoffe irgendwelcher Art nur nach Maßgabe der folgenden Bestimmung zugesetzt werden.

Gestattet ist:

A. Allgemein:

1. Die Verwendung von frischer, gesunder, flüssiger Weinhefe (Drusen), oder von Reinhefe, um die Gärung einzuleiten oder zu fördern; die Reinhefe darf nur in Traubenmost gezüchtet sein. Der Zusatz der flüssigen Weinhefe darf nicht mehr als 20 Raumteile auf 1000 Raumteile der zu vergärenden Flüssigkeit betragen, doch darf die Hefenmenge zuvor in einem Teile des Mostes oder Weines vermehrt werden, dabei darf der Wein mit einer kleinen Menge Zucker versetzt und von Alkohol befreit werden.

2. Die Verwendung von frischer, gesunder, flüssiger Weinhefe (Drusen), um Mängel von Farbe oder Geschmack des Weines zu beseitigen. Der Zusatz darf nicht mehr als 150 Raumteile auf 1000 Raumteile Wein betragen, ein Zusatz von Zucker ist hierbei nicht zulässig.

3. Die Entsäuerung mittels reinen, gefällten kohlen sauren Kalkes.

4. Das Schwefeln, sofern hierbei nur kleine Mengen von schwefliger Säure oder Schwefelsäure in die Flüssigkeiten gelangen. Gewürzhaltiger Schwefel darf nicht verwendet werden.

5. Die Verwendung von reiner gasförmiger oder verdichteter Kohlensäure oder der bei der Gärung von Wein entstehenden Kohlensäure, sofern hierbei nur kleine Mengen des Gases in den Wein gelangen.

6. Die Klärung (Schönung) mittels nachgenannter technisch reiner Stoffe:

a) in Wein gelöster Hausen-, Stör- oder Welsblase,

b) Gelatine,

c) Tannin bei gerbstoffarmem Weine bis zur Höchstmenge von 100 g auf 1000 l in Verbindung mit den unter a, b genannten Stoffen,

d) Eiweiss,

e) Käsestoff (Kasein), Milch,

f) spanische Erde,

g) mechanisch wirkende Filterdichtungsstoffe (Asbest, Zellulose und dergleichen).

7. Die Verwendung von ausgewaschener Holzkohle und gereinigter Knochenkohle.

8. Das Behandeln der Korkstopfen und das Ausspülen der Aufbewahrungsfässer mit aus Wein gewonnenem Alkohol oder reinem mindestens 90 Raumprozent Alkohol enthaltendem Spirit, wobei jedoch der Alkohol nach der Anwendung wieder tunlichst zu entfernen ist; bei dem Versand in Fässern nach tropischen Gegenden auch der Zusatz von solchem Alkohol bis zu einem Raumteil auf 100 Raumteile Wein zur Haltbarmachung.

B. Bei ausländischem Dessertwein (Süd-, Süßwein):

9. Der Zusatz von kleinen Mengen gebrannten Zuckers (Zuckerulör);

10. Der Zusatz von aus Wein gewonnenem Alkohol oder reinem mindestens 90 Raumprozent Alkohol enthaltendem Spirit bis zu der im Ursprungslande gestatteten Alkoholmenge.

C. Bei der Herstellung von Haustrunk (§ 11 des Gesetzes):

11. Die Verwendung von Citronensäure bei der Verarbeitung von getrockneten Weinbeeren ausserhalb solcher Betriebe, aus denen Wein gewerbsmäßig in den Verkehr gebracht wird.

Die Landeszentralbehörde kann die Verwendung von Citronensäure auch bei der Verarbeitung von Rückständen der Weinbereitung und für Betriebe zulassen, aus denen Wein gewerbsmäßig in den Verkehr gebracht wird¹⁾.

¹⁾ Auf Grund dieser Bestimmung ist in Württemberg durch § 3 einer Ministerialverfügung vom 3. August 1909, in Elsass-Lothringen durch § 2 einer Ministerialverordnung vom 28. Juli 1909 die Verwendung von Citronensäure auch bei Verarbeitung von Rückständen der Weinbereitung und für Betriebe zugelassen, aus denen gewerbsmäßig in Verkehr gebracht wird, in Elsass-Lothringen mit der Beschränkung, dass Citronensäure nur im Höchstbetrage von 200 g auf 100 l Haustrunk verwendet werden darf.

Zu §§ 10, 16.

Die nachbezeichneten Stoffe: Lösliche Aluminiumsalze (Alaun und dergleichen), Ameisensäure, Bariumverbindungen, Benzoesäure, Eisencyanverbindungen (Blutlaugensalze), Farbstoffe mit Ausnahme von kleinen Mengen gebrannten Zuckers (Zuckerulör), Fluorverbindungen, Formaldehyd und solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben, Glycerin, Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Oxalsäure, Salicylsäure, unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Spirit, unreiner Stärkezucker, Stärkesirup, Strontiumverbindungen, Wismutverbindungen, Zimtsäure, Zinksalze, Salze und Verbindungen der vorbezeichneten Säuren, sowie der schwefligen Säure (Sulfite, Metasulfite und dergleichen) dürfen bei der Herstellung der im § 10 des Gesetzes bezeichneten dem Weine ähnlichen Getränke, von weinhaltigen Getränken, deren Bezeichnung die Verwendung von Wein andeutet, von Schaumweinen oder von Kognak nicht verwendet werden.

Bei der Herstellung von dem Weine ähnlichen Getränken aus Malzauszügen ist ausserdem die Verwendung von Zucker und Säuren jeder Art, ausgenommen Tannin als Klärmittel, sowie von zuckerhaltigen und säurehaltigen Stoffen untersagt. Nur bei Getränken, die Dessertweinen ähnlich sind und mehr als 10 g Alkohol in 100 ccm Flüssigkeit enthalten, ist der Zusatz von Zucker gestattet, doch darf das Gewicht des Zuckers nicht mehr als das 1,8fache des Malzes betragen. Wasser darf höchstens im Verhältnis von zwei Gewichtsteilen Wasser auf ein Gewichtsteil Malz verwendet werden; soweit der Zusatz von Zucker zugelassen ist, wird das Gewicht des Zuckers dem des Malzes zugerechnet.

Zu § 13.

Traubenmaische, Traubenmost oder Wein ausländischen Ursprungs, die den Vorschriften des § 4 des Gesetzes nicht entsprechen, werden zum Verkehr zugelassen, wenn sie den für den Verkehr innerhalb des Ursprungslandes geltenden Vorschriften genügen.

Von dem Verkehr ausgeschlossen bleiben jedoch:

- a) roter Wein, mit Ausnahme von Dessertwein, desgleichen Traubenmost oder Traubenmaische zu rotem Weine, deren Gehalt an Schwefelsäure in 1 l Flüssigkeit mehr beträgt, als 2 g neutralen schwefelsauren Kaliums entspricht;
- b) Traubenmaische, Traubenmost oder Weine, die einen Zusatz von Alkalicarbonaten (Pottasche oder dergleichen), von organischen Säuren oder deren Salzen (Weinsäure, Citronensäure, Weinstein, neutrales weinsaures Kalium oder dergleichen) oder eines der in den Bestimmungen zu § 10 des Gesetzes genannten Stoffe erhalten haben.

Zu § 14.

Traubenmaische, Traubenmost oder Wein dürfen nur über bestimmte Zollämter eingeführt werden. Der Bundesrat bezeichnet die Aemter, sowie diejenigen Zollstellen, bei welchen die Untersuchung von Traubenmaische, Traubenmost oder Wein stattfinden kann.

Die aus dem Ausland eingehenden Sendungen unterliegen bei der Einfuhr einer amtlichen Untersuchung unter Mitwirkung der Zollbehörden. Die Kosten der Untersuchung einschliesslich der Versendung der Proben hat der Verfügungsberechtigte zu tragen.

Die Untersuchung ist staatlichen Fachanstalten oder besonders hierzu verpflichteten geprüften Nahrungsmittelchemikern zu übertragen. Ausnahmsweise kann sie auch anderen Personen übertragen werden, welche genügend Kenntnisse und Erfahrung besitzen.

Das Ergebnis der Untersuchung ist der Zollstelle alsbald schriftlich mitzuteilen. Nur die etwaige Beanstandung ist ausführlich zu begründen.

Soweit die Sendung beanstandet wird, ist sie durch die Zollbehörde von der Einfuhr zurückzuweisen. Dem Verfügungsberechtigten, der unter Angabe des Grundes alsbald zu benachrichtigen ist, steht frei, innerhalb dreier Tage nach Empfang der Nachricht bei der die Zurückweisung verfügenden Zollstelle die Entscheidung einer von der Landesregierung hierfür zu bezeichnenden höheren Verwaltungsbehörde zu beantragen. Diese Behörde entscheidet endgültig.

Von der Untersuchung befreit sind:

- a) Sendungen im Einzelrohgewichte von nicht mehr als 5 kg;
- b) Wein in Flaschen (Fläschchen), wenn nach den Umständen nicht zu zweifeln ist, dass er nur als Muster zu dienen bestimmt ist;

- c) Wein in Flaschen (Fläschchen), sofern das Gewicht des in einem Packstück enthaltenen Weines einschliesslich seiner unmittelbaren Umschliessung nicht mehr als 10 kg beträgt. Ist Wein, von dem mehrere Sorten in einer Sendung gleichzeitig eingehen, nachweislich nicht zum gewerbsmäßigen Absatz bestimmt, so dürfen auch bei einem höheren Gewichte diejenigen Weinarten von der Untersuchung freigelassen werden, von denen nicht mehr als $2\frac{1}{4}$ l eingehen;
- d) Mengen von nicht mehr als 10 kg Rohgewicht, die im kleinen Grenzverkehr eingehen;
- e) zur Verpflegung von Reisenden, Fuhrleuten oder Schiffern während der Reise mitgeführte Mengen;
- f) Erzeugnisse, die als Umzugsgut eingehen und nicht zum gewerbsmäßigen Absatz bestimmt sind;
- g) zur unmittelbaren Durchfuhr bestimmte Sendungen.

Die Untersuchung kann unterbleiben, wenn die Einfuhrfähigkeit einer Sendung durch das Zeugnis einer wissenschaftlichen Anstalt des Ursprungslandes nachgewiesen wird, deren Berechtigung zur Ausstellung solcher Zeugnisse durch den Reichskanzler anerkannt ist.

Auch ohne solches Zeugnis kann ausnahmsweise bei hochwertigen Weinen in Flaschen von der Untersuchung abgesehen werden, wenn die Einfuhrfähigkeit auf andere Weise glaubhaft gemacht wird.

Im übrigen wird das Verfahren bei der Einfuhr und der Untersuchung durch die Weinzollordnung geregelt.

Zu § 17.

Schaumwein und ihm ähnliche Getränke, die gewerbsmäßig verkauft oder feil gehalten werden, sind wie folgt zu kennzeichnen:

- a) Bei Schaumwein muss das Land, in dem der Wein auf Flaschen gefüllt ist, in der Weise kenntlich gemacht werden, dass auf den Flaschen die Bezeichnung
 In Deutschland auf Flaschen gefüllt,
 In Frankreich auf Flaschen gefüllt,
 In Luxemburg auf Flaschen gefüllt
 usw. angebracht wird; ist der Schaumwein in demjenigen Lande, in welchem er auf Flaschen gefüllt wurde, auch fertiggestellt, so kann an Stelle jener Bezeichnung die Bezeichnung
 Deutscher (Französischer, Luxemburgischer usw.) Schaumwein
 oder
 Deutsches (Französisches, Luxemburgisches usw.) Erzeugnis treten.
- b) Bei Schaumwein, dessen Kohlensäuregehalt ganz oder teilweise auf dem Zusatz fertiger Kohlensäure beruht, sind der unter a vorgeschriebenen Bezeichnung die Worte
 Mit Zusatz von Kohlensäure
 hinzuzufügen.
- c) Bei den Schaumwein ähnlichen Getränken sind die zur Herstellung verwendeten, dem Weine ähnliche Getränken in der Weise kenntlich zu machen, dass auf den Flaschen in Verbindung mit dem Worte Schaumwein eine die benutzte Fruchtart erkennbar machende Bezeichnung, Apfel-Schaumwein, Johannisbeer-Schaumwein, angebracht wird. An Stelle dieser Bezeichnung können die Worte Frucht-Schaumwein, Obst-Schaumwein, Beeren-Schaumwein treten.
- d) Die unter a, b vorgeschriebenen Bezeichnungen müssen in schwarzer Farbe auf weissem Grunde, deutlich und nicht verwischbar auf einem bandförmigen Streifen in lateinischer Schrift aufgedruckt sein. Die Schriftzeichen auf dem Streifen müssen bei Flaschen, welche einen Raumgehalt von 425 oder mehr Kubikzentimeter haben, mindestens 0,5 cm hoch und so breit sein, dass im Durchschnitte je 10 Buchstaben eine Fläche von mindestens 3,5 cm Länge einnehmen. Die Inschrift darf, falls sie einen Streifen von mehr als 10 cm Länge beanspruchen würde, auf zwei Zeilen verteilt werden. Die Worte „mit Zusatz von Kohlensäure“ sind stets auf eine zweite Zeile zu setzen. Der Streifen, der eine weitere Inschrift nicht tragen darf, ist an einer in die Augen fallenden Stelle der Flasche, und zwar gegebenenfalls zwischen dem den Flaschenkopf bedeckenden Ueberzug und der die Firma und die Bezeich-

nung der Weinsorte enthaltenden Inschrift dauerhaft zu befestigen. Wird der Streifen im Zusammenhang mit dieser oder einer anderen Inschrift hergestellt, so ist er gegen diese mindestens durch einen 1 mm breiten Strich deutlich abzugrenzen.

- e) Die unter c vorgeschriebene Bezeichnung ist in deutlichen Schriftzeichen von mindestens der unter d angegebenen Grösse auf der Hauptinschrift der Flasche oder auf einem mit dieser zusammenhängenden Streifen so anzubringen, dass sie sich von anderen Angaben auf dieser Inschrift (Firma, Sortennamen und dergl.), sowie von etwa angebrachten Verzierungen deutlich abhebt.

1. Traubenmost.

§ 49.

A. Zuckering.

Die Untersuchung des Mostes wird in fast allen Fällen ausgeführt, um festzustellen, ob und in welchem Maße eine Verbesserung durch Zuckern zulässig und angebracht ist. Als Grundlage für diese Entscheidung genügen die in der amtlichen Anweisung vorgeschriebenen Bestimmungen der Oechslegrade (bei angegorenem Wein ergänzt durch die Alkoholbestimmung), die einen Maßstab für den Zuckergehalt liefern, und der titrierbaren Säure.

Zur Entscheidung der Frage, ob entsprechend § 3 des Weingesetzes ein Mangel an Zucker, bezw. ein Uebermaß an Säure vorliegt, muss man die Analysenergebnisse mit der Zusammensetzung normaler Moste gleicher Herkunft aus guten Jahrgängen vergleichen. Ein reiches Material in bezug auf deutsche Moste bieten die Arbeiten der Weinstatistikkommission ¹⁾, in denen die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Jahrgänge 1886—1913 mitgeteilt sind.

Da die Zuckering nur erlaubt ist, wenn gegenüber der Beschaffenheit von Erzeugnissen gleicher Art und Herkunft guter Jahrgänge Abweichungen vorliegen, so lassen sich für alle Fälle gültige Regeln nicht aufstellen. Im allgemeinen aber kann man folgende Normen als Anhaltspunkte betrachten.

In der Regel wird bei Mosten mit weniger als 65 Oechslegraden oder mit mehr als 11 g titrierbarer Säure im Liter eine Zuckering erwünscht und, wenn die Erzeugnisse gleicher Art und Herkunft in guten Jahren höhere Oechslegrade und weniger Säure aufweisen, auch zulässig sein. In vielen Lagen ist auch bei zuckerreicheren und säureärmeren Mosten (gemessen an der Beschaffenheit guter Jahrgänge) eine Zuckering noch als erlaubt zu bezeichnen. Das trifft in diesen Fällen aber nicht zu, wenn ein guter, d. h. ein reifes Erzeugnis des Weinstocks darstellender, Most vorliegt, selbst wenn in guten Jahrgängen bessere Moste geherbstet wurden ²⁾.

Als allgemeiner Anhaltspunkt nach oben möge dienen, dass man nach Kulischs ³⁾ Vorschlag Weine mit 85° Oechsle und darüber und mit 9—10 g titrierbarer Säure nicht mehr als verbesserungsbedürftig zu bezeichnen hat.

Unter guten Jahrgängen sind nach einer Reichsgerichtsentscheidung vom 25. April 1911 ⁴⁾ nicht aussergewöhnlich vorzügliche, sondern nur dem Durchschnittsmaßstab guter Jahre entsprechende zu verstehen. Dabei ist nicht erforderlich, bei der Festsetzung des zulässigen Zuckerungsgrades Oechslegewicht und Säuregehalte, wie sie tatsächlich zusammen beobachtet wurden, als Maßstab anzusehen, sondern man kann den Durchschnitt beider Werte, wie sie in guten Jahren beobachtet werden, als „Normalmost“ der Berechnung zu Grunde legen.

¹⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. **27—43** (1880—1904) und Arb. Kais. Gesundh. Amt **9—49**,

²⁾ Urteil des Landgerichts Mainz vom 26. Nov. 1910. Samml. von Entscheidungen, herausgegeben v. Kais. Gesundh. Amt **1**, 19 (1912).

³⁾ Anleitung zur sachgemäßen Weinverbesserung 3. Aufl., S. 93 (1907).

⁴⁾ Samml. v. Entscheidungen, herausgegeben v. Kais. Gesundh. Amt **1**, 19 (1912).

Ein von dieser Norm abweichender Most darf (nach dieser Reichsgerichtsentscheidung) auch dann mit wässriger Zuckerlösung versetzt (also nicht nur trocken gezuckert) werden, wenn ihm nur Zucker mangelt, er aber kein Uebermaß an Säure aufweist.

Ich schliesse mich in diesem Punkte der Ansicht Kulischs an, dass hiergegen erhebliche Bedenken geltend zu machen sind und dass man wegen der grossen Gefahr, dass das fertige Erzeugnis den Mindestsäuregehalt guter Jahrgänge unterschreiten wird, nur davor warnen kann, an sich nicht zu säurereiche Moste mit Zuckerwasser zu verbessern.

In Uebereinstimmung mit letzterer Auffassung bezeichnet es ein Erlass des Regierungspräsidenten zu Wiesbaden vom 3. Oktober 1910¹⁾ für das ihm unterstellte Weinbaugebiet als unzulässig, Moste mit weniger als 10 g titrierbarer Säure anders als trocken zu zuckern. Im übrigen erklärt er bei 80—85° Oechsle eine Zuckerung im allgemeinen nicht für erforderlich und weist bei dem Maß der Verminderung des Säuregehaltes auf die Notwendigkeit hin, den natürlichen Säurerückgang zu berücksichtigen.

Das oben erwähnte Reichsgerichtsurteil spricht sich ferner dahin aus, dass auch in vorzüglichen Jahren bei solchen Erzeugnissen, die zu zuckerarm oder zu säurereich sind, die Zuckerung zulässig ist.

In allen Fällen muss aber der Mangel des Mostes ein natürlicher sein, nicht etwa durch fremde Zusätze, noch auch etwa durch zu frühzeitiges Lesen der Trauben veranlasst sein. Allerdings erklärt ein preussischer Ministerialerlass vom 28. Oktober 1910, dass, falls — etwa durch Ueberhandnehmen des Sauerwurms — eine Frühlese unvermeidlich geworden ist, und ein so gewonnenes Produkt eine Beschaffenheit zeigt, die es verbesserungsbedürftig erscheinen lässt, dieser Mangel als natürlich anzusehen sei.

Hat man bei einer Probe Oechslegrade und titrierbare Säure bestimmt und durch Vergleich mit dem statistischen Material festgestellt, ob und wie weit die Beschaffenheit von der des Normalmostes guter Jahrgänge für die betreffende Lage abweicht, so kann man berechnen, welche Zusätze man machen muss, um den Most auf die für seine Herkunft normale Beschaffenheit zu bringen.

Den Zucker kann man in allen Fällen auf den so errechneten Betrag erhöhen. Die Herabminderung der Säure ist jedoch nicht in allen Fällen in dem errechneten Maße möglich, da der Zusatz nach § 3 des Weingesetzes nicht mehr als ein Fünftel der gesamten Flüssigkeit betragen darf. Man kann demnach die Mostsäure höchstens auf das 0,8fache ihres ursprünglichen Betrages herabsetzen²⁾. Selbst wenn das aber angängig

¹⁾ Weinbau und Weinhandel 28, 449 (1910).

²⁾ Die Ausführungsbestimmungen zum Weingesetz (S. 109) geben allerdings die Möglichkeit, das Uebermaß der Säure auch mit gefällttem kohlen-sauren Kalk abzustumpfen. Dabei wird zunächst weinsaure Kalk gebildet, der sich unlöslich abscheidet. Eine Erhöhung des Aschengehaltes tritt dabei nicht ein. Erst wenn mehr kohlen-saurer Kalk zugesetzt wird, als der vorhandenen Weinsäure entspricht, bilden sich unter Entweichen von Kohlendioxyd und Verminderung der Wasserstoffionen Calciumionen (nach alter Ausdrucksweise bildet sich gelöst bleibender äpfelsaurer Kalk). In diesem Falle wird der Aschengehalt erhöht, auch der Geschmack ungünstig beeinflusst. Man sollte demnach bei der Entsäuerung die Menge des kohlen-sauren Kalks dem Weinsäuregehalt anpassen und tut gut, die Entsäuerung erst vorzunehmen, wenn die Weinsteinabscheidung im wesentlichen beendet ist. Es dürfte dann meist auch der auf Milchsäurebildung beruhende Säurerückgang beendet sein. Unter Einhaltung dieser Regeln erweist sich bei sehr säurereichen Erzeugnissen das Entsäuern als verschiedene Verbesserung. Im allgemeinen hat sich diese Methode aber noch wenig eingebürgert.

ist, muss man immer bedenken, ob bei dieser Erniedrigung zusammen mit dem natürlichen Säurerückgang nicht schliesslich ein Erzeugnis erzielt wird, dessen Säuregehalt unter die Grenzen der Weine guter Jahrgänge herabgeht. Der natürliche Säurerückgang ist in verschiedenen Jahren verschieden. Man muss demnach darauf bedacht sein, mit dem Zuckerwasserzusatz nicht zu weit zu gehen, um in dem fertigen Erzeugnis die Säure nicht zu sehr herabzumindern. Ganz allgemein sollte der Sachverständige immer und immer wieder darauf hinweisen, dass es völlig gegen den Geist des Gesetzes ist, unter allen Umständen dem Most 20% Zuckerwasser zuzusetzen, sondern dass die Verbesserung immer nur auf Grund einer Bestimmung, nicht nur der Oechslegrade, sondern auch der titrierbaren Säure erfolgen soll.

Anhaltspunkte dafür, wie je nach Weinbaugesamt und Zusammensetzung die Verbesserung abzustufen ist, geben z. B. die Beschlüsse der Vereinigung selbständiger öffentlicher Chemiker von Mosel, Rhein, Ahr und Nahe vom 28. November 1912, die für Moselweine festsetzen:

Moste der Obermosel dürfen nicht höher als auf 75° Oechsle, die übrigen nicht höher als auf 85° Oechsle gezuckert werden. Bezüglich der Säure: Unter 10‰ Trockenzuckerung, bezw. dicke Zuckerlösung: bei 10—11‰ 10%, bei 11—14‰ 15%, darüber 20% Zuckerwasserzusatz.

Aehnlich sind die allgemeinen Normen, die Kulisch in seiner Anleitung zur sachgemäßen Weinverbesserung als das unter allen Umständen erlaubte Maß der zulässigen Zuckerung angibt. Er empfiehlt, nur Moste zu zuckern, deren Oechslegrade erheblich hinter denen guter Jahrgänge zurückbleiben, bei den allergeringsten Lagen, demnach Moste von 70°, bei gewöhnlichen Landweinen solche von 75—80°, bei Mittelgewächsen Moste von 85° (Moste mit höherem Mostgewicht überhaupt) nicht zu zuckern.

Ist die Zuckerung auszuführen, so zuckere man Moste bis zu 10‰ (bei Riesling sogar bis zu 11‰) Säure nur trocken. Moste mit 13‰ Säure können mit 20%, solche mit 10—13‰ Säure werden am besten mit 10% Vermehrung gezuckert.

Nur bei ganz geringen Mosten, mit unter 65° Oechsle, die auf nicht mehr als 75° gezuckert werden dürfen, kann auch bei weniger als 13‰ Säure eine Vermehrung um 20% empfohlen werden. Die allergeringsten Moste aus schlechten Lagen dürfen durch die Zuckerung im allgemeinen nur auf 70, kleine Tischweine auf 75, bessere Tischweine auf 80, gute Mittelweine und Qualitätsgewächse auf 80—85° Oechsle gebracht werden.

Hat man nach diesen Prinzipien das Maß der Verbesserung festgestellt, so kann man die erforderlichen Zusätze nach folgenden Formeln berechnen, denen zwei Tatsachen zu Grunde liegen: 1. dass je 2,4 kg Zucker in 1000 l Most die gleiche Alkoholvermehrung bedingen, wie eine Erhöhung des Mostgewichtes um 1° Oechsle, 2. dass 1 kg Zucker in wässriger Lösung einen Raum von 0,62 l einnimmt.

A. Zuckerung von Most.

I. Trockenzuckerung. Um aus einem Naturmost von O_1 ° Oechsle ein Stück (1200 l) gezuckerten Most von O_2 ° Oechsle mittels Trocken-zuckerung zu gewinnen, sind erforderlich

$$z = \frac{2,74 (O_2 - O_1)}{0,9987 - 0,00141 O_1} \text{ kg Zucker}$$

$$m_o = (1200 - 0,62 z) \text{ Liter Most.}$$

II. Zuckerung mit wässriger Zuckerlösung.

a) Um aus einem Naturmost von O_1^0 Oechsle ein Stück (1200 l) gezuckerten Most von O_2^0 Oechsle unter gleichzeitiger Vermehrung um p Prozent zu gewinnen, sind erforderlich:

$$\begin{aligned} m_0 &= 12 (100 - p) \text{ Liter Most} \\ z &= 2,74 [O_2 - O_1 + 0,01 p (O_1 + 0,9)] \text{ kg Zucker} \\ w &= (12 p - 0,62 z) \text{ Liter Wasser.} \end{aligned}$$

β) Um aus einem Naturmost von O_1^0 Oechsle und s_1 Promille titrierbarer Säure ein Stück (1200 l) gezuckerten Most von O_2^0 Oechsle und s_2 Promille titrierbarer Säure zu gewinnen, sind erforderlich:

$$\begin{aligned} m_0 &= \frac{1200 s_2}{s_1} \text{ Liter Most} \\ z &= 2,74 [(O_2 + 0,9) s_1 - (O_1 + 0,9) s_2] \text{ kg Zucker} \\ w &= \left(\frac{1200 (s_1 - s_2)}{s_1} - 0,62 z \right) \text{ Liter Wasser.} \end{aligned}$$

In dem zuletzt behandelten Fall darf, mit Rücksicht auf § 3 des Weingesetzes, s_2 nicht kleiner sein als $0,8 s_1$.

Will man statt 1200 l eine beliebige andere Menge (x l) gezuckerten Mostes erzielen, so sind die mittels vorstehender Formeln abgeleiteten Werte durchweg mit $\frac{x}{1200}$ zu multiplizieren.

B. Zuckerung von Rotweirmaische.

Die Zusätze bei der Zuckerung von Rotweirmaische erfolgen auf Grund der chemischen Analyse einer der Maische entnommenen Mostprobe. Man gewinnt letztere, indem man in die gründlich durchgearbeitete Maische an verschiedenen Stellen von der Oberfläche aus ein gestieltes Haarsieb eindrückt und den durch die Sieböffnungen eintretenden Most rasch ausgiesst. Die Berechnung der Zusätze nach den folgenden Formeln ist auf die in der Reichstagskommission¹⁾ gebilligte Annahme gegründet, dass man im allgemeinen Durchschnitt auf 100 l Maische eine Ausbeute von 75 l Most in Ansatz bringen dürfe. Die gleiche Durchschnittszahl legt auch P. Kulisch²⁾ zu Grunde.

I. Trockenzuckerung. Um aus einer Natur-Rotweirmaische von O_1^0 Oechsle M l gezuckerte Maische von O_2^0 Oechsle mittels Trockenzuckerung zu gewinnen, sind erforderlich:

$$\begin{aligned} z &= \frac{0,00684 M (O_2 - O_1)}{3,9949 - 0,00141 O_1} \text{ kg Zucker} \\ m_a &= (M - 0,62 z) \text{ Liter Maische.} \end{aligned}$$

II. Zuckerung mit wässriger Zuckerlösung.

a) Um aus einer Natur-Rotweirmaische von O_1^0 Oechsle M Liter gezuckerte Maische von O_2^0 Oechsle unter gleichzeitiger Vermehrung um p Prozent zu gewinnen, sind erforderlich:

1) Gesetze und Verordnungen betr. Nahrungsm. 1, 154 (1909).

2) Anleitung zur sachgemäßen Weinverbesserung. 3. Aufl. 1909, S. 115.

$$m_a = \frac{M(1 - 0,01 p)}{1 - 0,0025 p} \text{ Liter Maische}$$

$$z = \frac{0,00684 M [O_2 - O_1 + 0,01 p (O_1 + 0,9)]}{4 - 0,01 p} \text{ kg Zucker}$$

$$w = \left[\frac{0,0075 p M}{1 - 0,0025 p} - 0,62 z \right] \text{ Liter Wasser}$$

β) Um aus einer Naturmaische von O_1^0 Oechsle und s_1 Promille titrierbarer Säure M Liter gezuckerte Maische von O_2^0 Oechsle und s_2 Promille titrierbarer Säure zu gewinnen, sind erforderlich:

$$m_a = \frac{4 M s_2}{3 s_1 + s_2} \text{ Liter Maische}$$

$$z = \frac{0,00684 M [(O_2 + 0,9) s_1 - (O_1 + 0,9) s_2]}{3 s_1 + s_2} \text{ kg Zucker}$$

$$w = \left[\frac{3 M (s_1 - s_2)}{3 s_1 + s_2} - 0,62 z \right] \text{ Liter Wasser.}$$

In dem zuletzt behandelten Fall darf, mit Rücksicht auf § 3 des Weingesetzes, s_2 nicht kleiner sein als $0,8 s_1$.

Alle Angaben betr. Oechslegrade, titrierbare Säure und Vermehrung (O_2 , O_1 , s_2 , s_1 , p) beziehen sich nicht auf die Maische selbst, sondern auf die aus ihr entnommenen Mostproben.

Im Anschluss hieran gebe ich noch entsprechende Formeln zur Berechnung der Zusätze bei der Umgärung der Weine.

Hinsichtlich dieser erinnere ich daran, dass nur inländische, nicht mit Auslandsweinen verstoche Weine gezuckert werden dürfen und dass auch hier das Weingesetz örtliche, zeitliche und räumliche Begrenzungen vorschreibt. Es sollte hier ebenfalls wie beim Most nur auf Grund der Ergebnisse der Analyse eine Verbesserung vorgenommen werden. Bei dem Ausmaß der Vermehrung ist zu beachten, dass hier eine Vermehrung die Zusammensetzung des fertigen Weines in wesentlich höherem Maße auch hinsichtlich der ausser Alkohol und Säure im Wein vorkommenden Bestandteile, vor allem des Extraktes, ändert weil sich bereits eine gewisse Menge von Stoffen ausgeschieden hat, die bei Mostzuckerung in dem dann von vornherein verdünnteren Wein z. T. in Lösung geblieben wären. Eine Verdünnung setzt deshalb den Extraktgehalt stärker herab wie wenn die gleiche Wassermenge zum Most zugefügt worden wäre. Man muss also wesentlich vorsichtiger sein, wenn man bei dem fertigen Erzeugnis nicht ausserhalb des Rahmens guter Jahrgänge fallen will. Man muss bei der Vergleichung in erster Linie Weine guter Jahrgänge heranziehen. Wenn kein statistisches Material für Weine vorliegt, muss man die Moststatistik heranziehen und kann ohne grossen Fehler 1^0 Oechsle gleich $1 g$ Alkohol im Liter ansehen.

Den nachstehenden Formeln liegen die Tatsachen zu Grund, dass $1,956 g$ Rohrzucker in $1 l$ Gärgut nach der Vergärung $1 g$ Alkohol im Liter Wein liefert und dass $1 kg$ Zucker in wässriger Lösung $0,62 l$ einnimmt. Die Formeln beziehen sich auf die Anwendung von Rübenzucker.

Auch der Umstand ist zu berücksichtigen, ob bereits eine erhebliche Milchsäurebildung, also ein wesentlicher Säurerückgang stattgefunden hat oder nicht. Im letzteren Fall muss man mit der Herabsetzung der Säure

durch Verdünnung besonders vorsichtig sein, namentlich dann, wenn der Wein reich an Aepfelsäure ist, wenn also die Differenz der nicht flüchtigen Säure und der Weinsäure ziemlich gross und die Aschenalkalität hoch ist.

I. Trockenzuckerung. Um aus einem Naturwein mit a_1 g Alkohol in 1 l ein Stück (1200 l) gezuckerten Wein mit a_2 g Alkohol in 1 l mittels Trockenzuckerung zu gewinnen, sind erforderlich

$$z = \frac{2350 (a_2 - a_1)}{1000 - 1,21 a_1} \text{ kg Zucker}$$

$$w_e = (1200 - 0,62 z) \text{ Liter Wein.}$$

II. Zuckerung mit wässriger Zuckerlösung.

a) Um aus einem Naturwein mit a_1 g Alkohol in 1 l ein Stück (1200 l) gezuckerten Wein mit a_2 g Alkohol in 1 l unter gleichzeitiger Vermehrung um p Prozent zu gewinnen, sind erforderlich

$$w_e = 12(100 - p) \text{ Liter Wein}$$

$$z = 2,35 (a_2 - a_1 + 0,01 p a_1) \text{ kg Zucker}$$

$$w_a = (12 p - 0,62 z) \text{ Liter Wasser.}$$

β) Um aus einem Naturwein mit a_1 g Alkohol und s_1 g titrierbarer Säure in 1 l ein Stück (1200 l) gezuckerten Wein mit a_2 g Alkohol und s_2 g titrierbarer Säure in 1 l zu gewinnen, sind erforderlich

$$w_e = \frac{1200 s_2}{s_1} \text{ Liter Wein}$$

$$z = \frac{2,35 (a_2 s_1 - a_1 s_2)}{s_1} \text{ kg Zucker}$$

$$w_a = \left(\frac{1200 (s_1 - s_2)}{s_1} - 0,62 z \right) \text{ Liter Wasser.}$$

In dem zuletzt behandelten Fall darf, mit Rücksicht auf § 3 des Weingesetzes, s_2 nicht kleiner sein als $0,8 s_1$.

Enthält der zu zuckernde Wein noch mehr als 1 g unvergorenen Zucker in 1 l, und bezeichnet man diesen Zuckergehalt mit u, so ist in allen vorstehenden Formeln an Stelle von a_1 zu setzen:

$$a_1 + 0,49 (u - 1).$$

Will man statt 1200 l eine beliebige andere Menge (x Liter) gezuckerten Weines erzielen, so sind die mittels vorstehender Formeln abgeleiteten

Werte durchweg mit $\frac{x}{1200}$ zu multiplizieren.

§ 50.

B. Begutachtung des Mostes in Bezug auf Reinheit und gesundheitsgemäße Beschaffenheit.

Neben der Frage, ob und in welchem Maße ein Most gezuckert werden darf, ist zuweilen die Frage von Interesse, ob ein unveränderter Naturmost vorliegt, oder ob er mit Wasser oder Zuckerlösung versetzt ist. Das ist namentlich dann der Fall, wenn im Herbst der Weinproduzent nicht nur sein eigenes Wachstum verarbeitet, sondern auch gekaufte Trauben, bezw. gekauften Most verwendet.

Die Entscheidung dieser Frage auf Grund der Analyse ist nicht immer leicht, in manchen Fällen unmöglich.

Die Mostgewichte und Säuregehalte schwanken in verschiedenen Jahren innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen. Die extremsten Werte der Weinstatistik sind 21 und 209° Oechsle und 2 und 29,7‰ titrierbare Säure. Sieht man aber von den Auslesemosten aus spätgelesenen edelfaulen Trauben ab, so kann man als obere Grenze der Oechslegrade für gewöhnlich 110° ansehen. Ebenso finden sich Säuregehalte über 18‰, wenn kein ganz saurer Jahrgang vorliegt, doch nur in Ausnahmefällen¹⁾.

Auf den Säuregehalt des Mostes hat nicht nur die Witterung, sondern auch die Zeit der Lese einen wesentlichen Einfluss, tritt letztere aus dem einen oder anderen Grunde zu früh ein, so erhält man aus den unreifen Trauben saure, zuckerarme Moste.

Durch Frühfrost vor der Lese kann in Ausnahmefällen durch Abscheidung weinsaurer Salze eine Herabsetzung der Säure eintreten.

Andererseits zeigen sogenannte, durch Keltern geforener Trauben erhaltene Eismoste sowohl hohe Oechslegrade als auch hohe Säuregehalte.

Ein Bild über die Schwankungen, bezw. die Häufigkeit hoher oder niedriger Werte der Oechslegrade und Säuregehalte in verschiedenen Jahren und Weinbaugebieten gibt die folgende Tabelle, die aus den Ergebnissen der amtlichen Weinstatistik an der Mosel, in Rheinhessen und Baden zusammengestellt ist. Unter den aufgeführten Jahrgängen sind 1893, 1904, 1911 als gute, 1910 und 1912 als schlechte zu bezeichnen.

	Jahrgang	Zahl der untersuchten Proben	Von je 100 untersuchten Mostproben hatten					
			einen Gehalt an titrierbarer Säure (in Promille) von			ein Mostgewicht (Grade Oechsle) von		
			unter 10	10—15	über 15	unter 50	50—70	über 70
Mosel	1910	196	0	48,0	52,0	1,5	77,6	20,9
	1911	779	53,9	45,9	0,2	0	32,2	67,8
	1912	741	0	33,9	66,1	2,7	64,6	31,7
Rheinhessen	1893	164	100	0	0	0	3,1	98,9
	1902	170	6,4	71,3	22,1	0,6	85,3	14,1
	1904	602	87	13	0	0	4	96
	1910	697	9,0	79,8	11,2	1,2	67,8	31,0
	1911	960	97,5	2,5	0	0	3	97
	1912	1190	7,9	48,5	42,2	6,1	62,3	31,6
Baden	1902	180	10,6	69,4	20,0	4,8	64,3	30,9
	1903	189	46,0	49,3	4,7	3,1	50,3	46,6
	1904	191	67,5	32,0	0,5	0,5	16,8	82,7
	1905	199	40,7	56,8	2,5	13,0	62,4	24,6
	1906	151	33,8	59,0	7,2	2,6	26,5	70,9
	1907	156	66,0	32,8	1,2	0	23,1	76,9
	1908	184	64,1	33,2	2,7	3,1	45,3	51,6
	1909	201	43,3	52,3	4,4	14,3	53,4	32,3
	1910	115	29,6	56,5	13,9	32,9	46,3	20,8
	1911	241	93,4	6,6	0	0	18,6	81,4
	1912	298	2	45	53	32,8	53,8	13,4

¹⁾ Peronosperamoste können abnorm niedrig im Säure- und Zuckergehalt sein, sind aber auch häufig säurereich.

Für die Entscheidung der Frage, ob ein Most verfälscht ist, kann man aus dieser Tabelle, die sich mit den Erfahrungen anderer Weinbaugebiete deckt, einerseits entnehmen, dass in der Regel mit hohen Oechslegraden bezw. Zuckergehalten niedere Säuregehalte und umgekehrt zusammen vorkommen, dass aber, zumal in verschiedenen Jahren, die Schwankungen sehr erhebliche sind. Das zeigt sich in noch höherem Maße, wenn man die Einzelheiten der Weinstatistik heranzieht.

Man wird sich deshalb bei der Prüfung der Frage ob ein einzelner vorliegender Most mit Wasser verdünnt ist, meistens nicht auf das allgemeine statistische Material stützen können, sondern muss, durch Untersuchung sicher reiner gleichzeitig geherbsteter Proben aus benachbarten Lagen Vergleichsmaterial beschaffen¹⁾ und kann bei auffallenden Abweichungen den Verdacht der Wässerung aussprechen, wenn beide Werte niedrig sind. Ist nur der Säuregehalt abnorm niedrig, so ist der Verdacht auf Zusatz von Zuckerwasser gerechtfertigt. Gelingt es in diesem Falle, den Rohrzucker uninvertiert nachzuweisen, so ist der Beweis der Fälschung definitiv erbracht.

Nicht in demselben Maße wie Zucker (und deshalb Oechslegrade) und Säuregehalt schwanken die anderen analytisch feststellbaren Werte der Moste.

So liegt nach den Ergebnissen der Weinstatistik bei deutschen Mosten der Gehalt an Weinsäure zwischen 1,2 und 10,4 g in den weitaus überwiegenden Fällen aber zwischen 3 und 7 g, in der Mehrzahl der Fälle übersteigt er nicht 6 g im Liter. Findet man deshalb bei einem Most weniger wie 2 g Weinsäure, so ist dieser Befund geeignet, einen dringenden Verdacht der Wässerung auszusprechen. In manchen Jahrgängen ist auch bereits ein Sinken unter 3 g geeignet, den Verdacht der Wässerung zu begründen, allerdings können auch durch andere Umstände, z. B. Frost vor der Lese, infolge von Weinsteinabscheidung, niedrige Weinsäurewerte bedingt werden.

In gleicher Weise kann auch der Aschengehalt herangezogen werden, der in weitaus den meisten Fällen zwischen 2 und 4 g im Liter liegt, so dass also ein Unterschreiten der Grenze von 2 g den Verdacht der Wässerung sehr wahrscheinlich macht. Je nach dem Jahrgang und Weinbaugebiet ist die untere Grenze der Mostasche auch noch höher zu setzen.

Die Menge der einzelnen Aschenbestandteile heranzuziehen, erscheint nicht aussichtsvoll, weil Kalium und Phosphatrest, die den grösseren Teil der Asche ausmachen, je nach der Bodenart und Düngung stark schwanken, während Calcium und Magnesium zwar an sich ziemlich konstant sind, aber deshalb zur Entscheidung, ob Wässerung stattgefunden hat, nicht herangezogen werden können, weil das Wasser selbst diese Bestandteile (bei hartem Wasser fast in gleicher Menge) enthält.

Der Nachweis von Nitratre rest im Most kann nicht ohne weiteres zum Nachweis einer Wässerung herangezogen werden, weil auch in Naturmosten häufig positive Reaktionen beobachtet worden sind. Immerhin bestärkt eine starke Reaktion einen etwa sonst entstandenen Verdacht.

¹⁾ Je nach der Sorgfalt der Pflege der Weinberge können auch dann noch nicht und wesentliche Verschiedenheiten selbst bei benachbarten Parzellen auftreten (s. S. 122).

Schliesslich können während der Lese berechnete Trauben oder solche, die im Schnee gelegen haben, Moste liefern, die alle Merkmale der künstlichen Wässerung zeigen.

In Bezug auf etwaige gesundheitsschädliche Beschaffenheit kommen (von aussergewöhnlichen hier nicht zu behandelnden Fällen, wie Vergiftungsversuchen etc.) nur solche Bestandteile in Frage, die bei der Behandlung der Weinstöcke zur Schädlingsbekämpfung angewandt werden. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen gehen sowohl Kupfer als auch Arsen und Blei bei sachgemäßer Anwendung der Schädlingsbekämpfungsmittel nur in sehr geringen Mengen in den Most über. Es wurden gefunden Kupfer 0,0004 bis 0,0018 g im Liter Most, Arsen 0,0003 bis 0,0004 (in einem Falle 0,003 g Arsen und 0,008 g Blei) im Liter. Blei und Kupfer kommen in sehr geringen Mengen auch in Mosten vor, die nicht mit solchen Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt sind. Grössere Mengen namentlich von Arsen sind jedenfalls zu beanstanden. Es scheint daher wohl richtiger, auf die arsenhaltigen Mittel zu verzichten.

In der Schweiz ist hinsichtlich des Kupfergehaltes auszuschänkenden Mostes bestimmt, dass Most und Sausser nicht ausgeschänkt werden dürfen, wenn sie mehr als 10 mg Kupfer im Liter enthalten. Eine selbst wesentliche Ueberschreitung dieser Grenze bedeutet zwar noch keine Gefahr für die menschliche Gesundheit¹⁾, kann aber in manchen Fällen vorübergehendes Uebelbefinden bewirken.

Wichtiger ist unter Umständen die Frage, ob Most, der als „süsser“ oder als angegorener „Federweisser“ oder „Rauscher“ zum Ausschank gelangt, und den man, um die Gärung nicht zu rasch verlaufen zu lassen, mehr oder minder stark zu schwefeln pflegt, ein unzulässiges Maß an „Bisulfitrest“ aufweist.

Bei der Beurteilung dieser Frage ist zu beachten, dass der Most, im Gegensatz zum Wein, bald nach dem Schwefeln getrunken wird, dass also dann der Uebergang der schwefligen Säure in Schwefelsäure nur in sehr viel geringerem Maße stattgefunden hat wie beim Wein. Ferner wird der „gebundene Hydrosulfitrest“ nicht wie bei Wein in Komplexverbindung mit Aldehyd, sondern mit Glukose vorliegen. Die „glukoseschweflige Säure“ ist wesentlich leichter dissoziierbar, d. h. physiologisch weniger indifferent, als die „aldehydschweflige Säure“. Die gebundene und die noch in höherem Maße wie bei Wein vorhandene „freie schweflige Säure“ sind also unter Umständen als Ursache der physiologischen (z. B. der beim Federweissen überraschend stark berauschenden) Wirkungen anzusehen.

Man müsste demnach eigentlich an geschwefelten Most schärfere Anforderungen, als an geschwefelten Wein hinsichtlich des Gehaltes und der Art des vorhandenen Hydrosulfitrestes stellen, sollte aber jedenfalls verlangen, dass sie den unten näher zu besprechenden Normen für Weine entsprechen²⁾.

In Oesterreich ist laut Codex alimentarius austriacus³⁾ bestimmt, dass geschwefelter, oder mit Natriumbisulfit (was dort erlaubt ist) behandelter

¹⁾ K. B. Lehmann, Die Methoden d. prakt. Hyg. 1910, S. 619.

²⁾ Mangels genügender Unterlagen hat aber gerade für diesen Fall die Weinstatistikkommission einen bestimmten Vorschlag nicht gemacht. (S. S. 148.) Vergl. jedoch auch den letzten Absatz.

³⁾ 1911, Bd. 1, S. 365, 371, 372.

Most, bevor er zum Ausschank kommt, solange gelüftet werden muss, bis sein Gesamtgehalt an schwefliger Säure (SO_2) nicht mehr als 0,016 g im Liter beträgt.

Im übrigen unterliegen Most und Federweisser hinsichtlich der Zuckering und Kellerbehandlung denselben Bestimmungen wie der Wein.

2. Wein.

A. Zusammensetzung der Weine.

Bei der Begutachtung des Weines auf Grund der chemischen Analyse ist in allen Fällen, einerlei welche Frage entschieden werden soll, erforderlich festzustellen, ob die Zusammensetzung des Weines (im ganzen, oder eventuell in Bezug auf den einen oder anderen bestimmten Bestandteil) normal oder abnorm ist. Im letzteren Falle hat man zu überlegen, wodurch dies veranlasst sein kann.

Um derartige Feststellungen treffen zu können, ist es erforderlich, hinsichtlich der einzelnen im Wein vorkommenden Stoffe zu wissen, in welchen Mengen sie in Wein vorkommen können, bezw. zwischen welchen Grenzwerten sie schwanken. Aber diese Kenntnis der extremen Werte reicht nicht aus, sondern man muss auch wissen, wie häufig innerhalb dieser Grenzen die einzelnen Werte beobachtet worden sind. Ferner muss man die gegenseitigen Verhältnisse der einzelnen Bestandteile kennen, die bei Weinen normalerweise beobachtet werden und schliesslich muss man wissen, durch welche Ursachen die Mengen der einzelnen Bestandteile, sowie ihre gegenseitigen Verhältnisse beeinflusst werden. Ich gebe deshalb nachstehend zunächst hinsichtlich der wesentlichen Weinbestandteile eine Zusammenstellung der Erfahrungen auf diesem Gebiet und stütze mich hinsichtlich der deutschen Weine dabei namentlich auf die Arbeiten der Weinstatistikkommission. Bei den Ergebnissen dieser letzteren muss man sich jedoch vor Augen halten, dass sich die Analysen überwiegend auf Jungweine beziehen, ihre Werte deshalb nicht in allen Fällen ohne weiteres auch für ältere Weine Geltung haben. Von einer weitergehenden Gliederung der Statistik, die die speziellen Eigentümlichkeiten der einzelnen deutschen Weinbauggebiete berücksichtigen würde, habe ich (mit einzelnen Ausnahmen) abgesehen, weil sonst der Umfang des Buches zu sehr angewachsen wäre. Ich muss dieserhalb auf die Originalveröffentlichung der Weinstatistik verweisen.

Die nachstehenden Darlegungen beziehen sich im übrigen in erster Linie auf „trockene“ Weine. Abweichungen der Süssweine, die hier noch nicht erwähnt sind, werden später bei diesen im einzelnen hervorgehoben werden.

§ 51.

a) Alkohol.

Entsprechend den starken Schwankungen des spezifischen Gewichtes, bezw. des Zuckergehaltes der Moste liegen auch die Höchst- und Tiefstwerte des durch Vergärung reinen Traubensaftes gebildeten Alkohols weit

auseinander. Die Weinstatistik verzeichnet: 22,8—122,8 g im Liter. Von der Häufigkeit der dazwischen liegenden Werte gibt nachstehende auf 3003 deutsche Weine aus den wichtigsten Weinbaugebieten der Jahrgänge 1903—1911 sich beziehende Tabelle ein Bild:

	Alkohol g in l l								
	unter 40	40—49	50—59	60—69	70—79	80—89	90—99	100—109	110 u. darüber
Anzahl d. Weine in Prozenten d. Gesamtzahl	0,1	0,7	5,7	26,3	38,1	20,2	6,4	2,1	0,4

Der Alkoholgehalt der überwiegenden Mehrzahl der deutschen weissen wie roten Weine liegt demnach zwischen 60 und 89 g im Liter.

In schlechten Jahrgängen, die ja auch geringere Mostgewichte zeigen, liegen auch die Alkoholgehalte entsprechend niedriger als in guten; so zeigten z. B. im Jahre 1910 70% der untersuchten elsässer Weine weniger als 70 g Alkohol.

Auch die Pflege der Weinberge übt einen Einfluss auf den Alkoholgehalt aus, so dass auch innerhalb desselben Jahrgangs die gewöhnlichen Winzerweine im Alkoholgehalt meistens hinter dem Durchschnitt zurückbleiben¹⁾.

Mit niedrigem Alkoholgehalt geht in der Regel ein hoher Gehalt an titrierbarer Säure und umgekehrt Hand in Hand, wie ich dies bereits oben beim Most (S. 118 u. 119) hervorgehoben habe (s. auch S. 157, Anmerkung 2).

Ausser der Ungunst der Witterung kann auch die Schädigung des Reifungsvorgangs durch die *Peronospera* den Alkoholgehalt des Weines erniedrigen. Dabei erscheint meist der Säuregehalt nicht in entsprechendem Maße erhöht, so dass gerade bei *Peronosperaweinen* beide Werte niedrig sein können. Übrigens tritt diese Abnormität nicht immer bei *Peronosperaweinen* ein, sondern dieselben zeigen nicht selten normale Zusammensetzung. So führt die Weinstatistik *Peronosperaweine* mit 70, ja mit 80 g Alkohol im Liter auf. Stark geschädigte *Peronosperaweine* zeigen manchmal nur Alkoholgehalte zwischen 30 und 50 g im Liter, daneben dann auch andere Abnormitäten, so z. B. in Bezug auf den Extraktgehalt.

Kranke Weine, namentlich essigstichige und kahmige Weine, können infolge der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, bzw. zu Wasser und Kohlendioxyd unter dem Einfluss der Kleinlebewesen Alkoholrückgänge zeigen. Dieselben werden aber erst erheblich, wenn die Weine bis zur Ungenießbarkeit verdorben sind.

Auch bei der natürlichen Fasslagerung nimmt der Alkoholgehalt der Weine ab, da durch die Poren des Fasses der leichter flüchtige Alkohol in höherem Maße verdunstet als das Wasser. Hierdurch sinkt, auch trotz des Auffüllens mit gleichartigem Wein, der Alkoholgehalt um so mehr, je länger der Wein im Fass liegt. Zwischen dem ersten und dritten Abstich beträgt nach Barth diese Abnahme meist 2—3, selten

¹⁾ P. Kulisch, Arbeiten aus dem K. Gesundheitsamt 32, 397 (1909).

mehr als 5 g pro Liter. Die Serienuntersuchungen der deutschen Weinstatistikkommission haben z. T. schon innerhalb eines Jahres auch stärkere Abnahmen zwischen 2 und 9, meist zwischen 3 und 6 Gramm im Liter gezeigt. Bei längerem Lagern macht sich diese Abnahme noch stärker geltend, so erklärt sich der niedrige Alkoholgehalt sehr alter Weine auch aus hervorragenden Lagen und Jahrgängen, der z. B. von Schmitt bei den alten Weinen aus dem Herzoglich Nassauischen Kabinettskeller nur zu 40—50 g im Liter gefunden wurde.

Man kann auf Grund der vorstehenden Darlegungen deshalb sagen: Einheimische trockene Weine mit weniger als 60 g Alkohol im Liter sind entweder Erzeugnisse geringer Lagen oder geringer Jahrgänge, oder sie entstammen stark geschädigten Peronosperareben, oder es handelt sich um kranke oder um sehr alte Fassweine. Wenn keine dieser Voraussetzungen zutrifft, liegt der Verdacht eines Wasserzusatzes vor; zur Prüfung, ob derselbe begründet ist, muss man auch die übrigen Analysenwerte heranziehen.

Diese Regel kann unbedenklich auch auf Auslandsweine angewandt werden, die ja fast durchweg unter für das Reifen der Trauben günstigeren Bedingungen entstanden sind.

Nach oben hin ist die Alkoholbildung beschränkt dadurch, dass die Lebenstätigkeit der Hefe bei einem Alkoholgehalt von über 140 g im Liter aufhört. Höhere Alkoholgehalte können also nicht auf dem Wege der direkten Gärung entstanden sein, sondern berechtigen zu dem Schluss auf Alkoholzusatz. Aber nicht nur durch Alkohol, sondern auch durch einen hohen Zuckergehalt wird die Lebenstätigkeit der Hefe gehemmt. Sie kommt deshalb bei zuckerreichen Weinen schon vor Erreichung des Höchstmaßes an Alkohol von 140 g im Liter zum Stillstand; so zeigen Tokajer Essenzen nur 40—80 g Alkohol, so fand von der Heide in 1911 er Rheingauer Trockenbeerenauslesen 53—76 g Alkohol neben 160—290 g unvergorenem Zucker im Liter. Bei sehr zuckerreichen Weinen ist also ein Verdacht auf Alkoholzusatz schon bei wesentlich niedrigerem Alkoholgehalt als 140 g im Liter gerechtfertigt. Aber auch bei trockenen Weinen trifft dies deshalb zu, weil nur unter besonders günstigen Verhältnissen die Moste so zuckerreich sind, dass bei völliger Vergärung so grosse Alkoholmengen entstehen können. Wenn also nicht Weine aus ausserordentlich guten Jahrgängen oder Lagen vorliegen, wird man bei deutschen Weinen mit mehr als 100 g Alkohol im Liter den Verdacht eines Alkoholzusatzes (oder der Überzuckerung) aussprechen dürfen.

Bei Auslandsweinen kann man diese Norm keinesfalls allgemein anwenden, weil dort die Verhältnisse z. T. wesentlich anders liegen.

Ausser der absoluten Höhe des Alkoholgehaltes kann auch sein Verhältnis zum Glyceringehalt Anhaltspunkte zur Beurteilung der Frage eines Alkoholzusatzes bieten. Hierauf gehe ich in § 61 näher ein. Ist auf Grund dieser Verhältnisse ein Alkoholzusatz erwiesen, so darf man annehmen, dass mindestens $A - \frac{100 G}{6} g$ 100% iger Alkohol zugesetzt sind, wenn A und G den Alkohol- und Glyceringehalt in Gramm im Liter ausdrücken.

Auch das Verhältnis von Alkohol zu zuckerfreiem Extrakt kann einen Anhalt zur Beurteilung der Frage eines Alkoholzusatzes bieten, da die Menge des Nichtzuckers im Most eine bestimmte Grösse nicht überschreitet und das Glycerin nur dem durch Gärung entstandenen Alkohol entspricht. So bestimmt eine französische Verordnung vom 19. April 1898, dass Rotweine, bei denen das Verhältnis von Alkohol zu reduziertem¹⁾ Extrakt mehr als 4,6 und Weissweine, bei denen das Verhältnis mehr als 6,5 beträgt, als aufgespritet anzusehen sind, wenn sich nicht aus den übrigen Umständen (Zusammensetzung, Geschmack, Herkunft) schliessen lässt, dass reiner vergorener Traubensaft vorliegt.

Was die Zulässigkeit eines Alkoholzusatzes betrifft, so ist bei gewissen Dessertweinen (Sherry, Portwein, Madeira, Marsala, manchen griechischen Süssweinen), deren Alkoholgehalt normalerweise über 140 g im Liter liegt, ein Alkoholzusatz erforderlich und deshalb unbedingt zulässig.

Hinsichtlich der Zulässigkeit eines Alkoholzusatzes bei der Kellerbehandlung deutscher Weine s. S. 109.

In der Schweiz ist ein Alkoholzusatz unter der Deklaration des Getränks als avinierter Wein zulässig.

In Österreich und ähnlich auch in Ungarn sind bei der Kellerbehandlung Alkoholzusätze bis zu 1 Maßprozent zulässig. Zum Zwecke der Erhöhung des Alkoholgehaltes ist ein Alkoholzusatz verboten.

§ 52.

b) Extrakt und Extraktreste.

Für die Beurteilung der Weine kommt nicht das eventuell noch zuckerhaltige Gesamtextrakt, sondern das (noch bis 1 g pro Liter Arabinose enthaltende) zuckerfreie Extrakt (S. 19) in Frage²⁾. In diesem Paragraphen ist unter „Extrakt“ stets dieses zuckerfreie Extrakt zu verstehen. Es stellt die Summe der nichtflüchtigen Weinbestandteile (nach Abzug des etwa noch vergärbaren Zuckers) dar³⁾.

Man hat diesen Wert schon frühe zur Weinbegutachtung herangezogen. Die vom Kaiserlichen Gesundheitsamt 1884 zusammenberufene Sachverständigenkommission hat 15 g zuckerfreies Extrakt, 10 g Extrakt nach Abzug der Gesamtsäure, 11 g Extrakt nach Abzug der nichtflüchtigen Säure im Liter als unter normalen Umständen unterste Grenzen bezeichnet, die bei nicht überstreckten Weinen vorkommen.

Das Weingesetz von 1892 hat diese Grenzen als durch die Zuckering nicht zu unterschreitende bezeichnet.

Das Gesetz von 1901 hat, angeblich als Durchschnittszahlen, (aber schliesslich doch als Minimalwerte gedacht) für Weissweine zuckerfreies

¹⁾ zucker- und kaliumsulfatfreiem (Kaliumsulfat wird aus dem Sulfatrest berechnet).

²⁾ Enthält der Wein Dextrin (vergl. § 24 und 25) so ist dies zur Ermittlung des dem Wein als solchem zukommenden „Extraktes“, ebenso wie die 1 g übersteigende Zuckermenge vom „Gesamtextrakt“ abzuziehen (s. S. 19, Anmerkung 2).

³⁾ Die in der Literatur sich findenden und auch nachstehend herangezogenen Werte sind nach einem anderen Verfahren ermittelt, als es die neue amtliche Anweisung vorschreibt. Sie sind in der Regel wohl etwas niedriger als die, welche das neue Verfahren liefern wird; dürften ihnen aber wohl so nahe kommen, dass man die bisherigen Erfahrungen unbedenklich auf die neuen Werte wird übertragen können.

Extrakt zu 16, säurefreies zu 10, nach Abzug der nichtflüchtigen Säure verbleibenden Extraktrest zu 11 Gramm im Liter festgesetzt und für Rotwein die entsprechenden Zahlen zu 17, 12 und 13 normiert.

Tatsächlich weist die Weinstatistik nur in Ausnahmefällen Extrakte unter 16 auf, allerdings gehen einzelne weiter herunter bis zu 12,4. Auf der anderen Seite steigen die Extraktwerte bei zuckerfreien Weinen bis zu 53,7, bei zuckerhaltigen Trockenbeerenauslesen bis zu 72,7 g im Liter.

Über die Durchschnittswerte und ihre Verteilung innerhalb der normalen Grenzen gibt folgende Häufigkeitstabelle, die sich auf 2429 Weine der Jahrgänge 1903 bis 1911 bezieht, Aufschluss.

	Zuckerfreies Extrakt, Gramm im Liter						
	unter 16	16—19,9	20—24,9	25—29,9	30—34,9	35—39,9	40 und mehr
Anzahl d. Weine in Prozenten d. Gesamtzahl	0	11,0	60,9	23,0	3,8	0,7	0,6

Die Werte liegen demnach zur überwiegenden Mehrheit zwischen 16 und 30 Gramm im Liter ¹⁾.

Rotweine haben durchschnittlich etwas höhere Extrakte wie Weissweine. Meist weisen Weine aus guten Jahren höhere Werte auf wie die schlechter Jahrgänge, teils weil schon die Moste extraktreicher sind, teils weil entsprechend dem höheren Zuckergehalt mehr Glycerin gebildet wurde. Doch kommen auch in guten Jahrgängen, wie dem besonders trockenen 1911 er, verhältnismäßig niedrige Extraktwerte vor ²⁾, und umgekehrt finden sich in sauren Jahrgängen mit niederschlagsreichen Sommern vielfach auch bei niedrigem Alkoholgehalt extraktreiche Weine. Weine aus faulen Trauben können reich an Extrakt sein, weil die Beerenhülsen ausgelaugt werden, auch der Saft eintrocknet. Peronosperaweine zeigen bei niederem Alkoholgehalt meist noch in normalen Grenzen liegende Extrakte, doch verdanken sie dies meist dem hohen Säuregehalt. Die säurefreien Extrakte sind meist abnorm niedrig.

Die Extraktgehalte der Claretweine (d. h. aus dem Vorlaufmost ohne starkes Abpressen gewonnene) sind meist relativ niedrig, die der Weine aus Pressmost verhältnismäßig hoch. Weissweine, die vor dem Abpressen einige Zeit auf den Trestern gestanden haben, sind meist extraktreicher.

Alle diese Umstände, also die Besonderheiten des Jahrgangs, der Herkunft und Bereitung, müssen bei der Begutachtung berücksichtigt werden.

¹⁾ Hierbei handelt es sich um Jungweine über die Änderungen des Extraktgehalts beim Lagern (S. S. 127).

²⁾ Von 269 elsässer 1911er Weinen zeigten Extrakt

unter 15	15—15,9	16—16,9	17—19,9	20—24,9	25—29,9
1,5 ‰	8,2 ‰	21,1 ‰	53 ‰	15,5 ‰	0,7 ‰

von 132 1911er Weinen des Kantons Genf (bei dem sonst meist Extrakte über 16 beobachtet werden)

12,2—12,9	13—13,9	14—14,9	15—15,9	16—16,9	17—17,9	18—18,9
16,6 ‰	26,5 ‰	34,8 ‰	16,7 ‰	7,6 ‰	3,0 ‰	0,8 ‰

Beim Versetzen des Mostes mit Zuckerwasser werden die Extraktstoffe verdünnt. Da sich aber bei der Gärung Glycerin und Bernsteinsäure bildet und voraussichtlich die Abscheidung unlöslicher Stoffe in geringerem Maße eintritt, so unterschreiten auch die rationell gezuckerten Weine im Extraktgehalt die Grenze der Naturweine nicht.

In mancher Hinsicht eindeutiger lässt sich zur Begutachtung der „neutrale Extraktrest“, Extrakt nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren, heranziehen.

Die oben erwähnte Sachverständigenkommission von 1884 schlug für den nach Abzug der Gesamtsäure verbleibenden Rest 1, für den nach Abzug der nichtflüchtigen Säure verbleibenden 1,1 vor.

Von der Heide und Baragiola wenden gegen den ersten Wert mit Recht ein, dass bei ihm die flüchtige Säure, die im Extrakt gar nicht mehr vorhanden ist, nochmals abgezogen wird. Zur Zeit jenes Vorschlags pflegte man die flüchtige Säure noch regelmäßig zu bestimmen. Heute, wo genügendes statistisches Material vorliegt, kann man diesen Wert ganz ausscheiden. Die oben für Extraktrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säure aufgeführten Zahlenwerte 11 für Weisswein und 13 für Rotwein treffen als durchschnittliche Minimalwerte deutscher Weine auch heute noch zu. Ausnahmsweise kommen niedrigere Werte vereinzelt vor. Die Weinstatistikzahlen schwanken zwischen 8,9¹⁾ und (bei trockenen Weinen) 53,7 (bei süßen Trockenbeerenauslesen 61,5 und 65,5) g im Liter.

Die nachstehende Tafel gibt ein Bild der Verteilung der Zahlen innerhalb der Grenzwerte. Sie bezieht sich auf 1855 deutsche Weine verschiedener Jahre und Weinbaugebiete.

	Neutraler Extraktrest, Gramm im Liter					
	unter 10,9	11—14,9	15—19,9	20—24,9	25—29,9	30 und mehr
Anzahl der Weine in Prozenten der Ge- samtzahl	1,0	52,1	34,6	10,4	1,6	0,3

In den guten Jahrgängen mit geringen Extraktwerten sind die neutralen Extraktreste meist auch verhältnismäßig niedrig, z. B. 1911 vereinzelt unter 11, meist zwischen 11—14,9, nur vereinzelt über 20.

Wie hinsichtlich des zuckerfreien Extraktes sind auch beim neutralen Extraktrest diese Ausnahmeerscheinungen zu beachten.

Solche Weine guter Jahrgänge können in den analytischen Werten überstrecktem Weine so völlig gleichen (hoher Alkohol, geringe titrierbare Säure, geringes zuckerfreies Extrakt und geringer neutraler Extraktrest, geringe Asche), dass sie von ihnen nicht zu unterscheiden sind. Man wird Weine dieser Zusammensetzung dann mit Recht als überstreckt, bzw. überzuckert bezeichnen dürfen, wenn sie nicht von einem solchen aus dem Durchschnitt fallenden Jahrgang herrühren, denn wenn sie mit Recht, d. h. wegen eines Uebermaßes von Säure oder Mangel an Zucker, gezuckert

¹⁾ Ein in der Weinstatistik sich findender niedrigerer Wert 7,7 ist offensichtlich fehlerhaft, da der direkte Extraktwert von dem indirekten sehr stark abweicht.

sind, so ist das zukässige Maß überschritten. Nur bei Peronosperaweinen trifft dieser Schluss nicht immer zu, weil bei ihnen bei der Zuckering in normalen Grenzen das gebildete Glycerin nicht immer ausreicht, den an sich geringen neutralen Extraktrest auf 11 g im Liter zu bringen.

Aber auch in unreifen Jahren können die Extraktreste, zumal bei gewissen Traubensorten (Trollinger, Elbling), niedrige Werte aufweisen, doch ist dabei der Säuregehalt meist hoch.

Zieht man vom neutralen Extraktrest noch den Gehalt an Glycerin und Asche ab, so erhält man den totalen Extraktrest, den wir früher¹⁾ zur Beurteilung heranzuziehen empfohlen haben, indem wir ein Unterschreiten der Grenze von 3,5 als Verdachtsmoment ansehen zu dürfen glaubten. Eine Bearbeitung der Weinstatistikwerte in Bezug auf diese Grösse habe ich nicht durchführen können, möchten aber bis auf weiteres diesem Wert keine erhebliche Bedeutung zumessen, weil einerseits inzwischen mehrfach Unterschreitungen bei Naturweinen beobachtet worden sind, andererseits zweifellos häufig so hohe totale Extraktreste vorkommen, dass auch erheblich überstreckte Weine in nicht geringer Zahl sich finden können, die noch höhere totale Extraktmala 3,5 aufweisen.

M. Barth hat seinerzeit darauf hingewiesen, dass mit der Extraktvermehrung durch Tresterauslaugung bei Rotweinen und Weissweinen mit längerer Maischegärung sich der Gerbstoffgehalt erhöht, und er hat geglaubt, dass stets etwa 5 mal so viel Extraktstoffe wie Gerbstoffe in den Wein gelangen. Er forderte deshalb, dass nicht überstreckte oder mit Tresterwein vermischte Weine nach Abzug des fünffachen Betrags des Gerbstoffs noch mindestens 15 g zuckerfreies Extrakt zeigen müssen. Enthalten sie weniger, so hält er sie für Tresterweine. Uneingeschränkt kann dieser Forderung nicht zugestimmt werden, da nach unserer Bearbeitung der Frage²⁾ selbst nach Abzug nur des vierfachen Betrags mehrfach naturreine Rotweine weniger als 15 g Extrakt zeigen. Die neueren Ergebnisse der weinstatistischen Rotweinuntersuchungen haben unsere Meinung bestätigt. In einem Falle war selbst der Faktor 3 noch ungenügend. Zu der ganzen Frage ist zu bemerken, dass Barth die nach seinem kolorimetrischen Verfahren bestimmten zu niedrigen Gerbstoffwerte im Auge hatte.

Beim Lagern verändert sich der Extraktgehalt der Weine und zwar nimmt er einerseits ab, weil sich eine Reihe von im Most gelösten Stoffen nicht nur während der Gärung, sondern auch noch beim Fasslager ausscheidet, die den beim Abstechen zu entfernenden Trub verursachen. Wird der Most beim Zuckern verdünnt, so wird diese Ausscheidung vermindert, und es tritt deshalb nicht (jedenfalls bei weitem nicht in dem Maß, wie man das früher gemeint hat) mit der Vermehrung eine proportionale Extraktabnahme ein. Es kommen also normale und selbst ziemlich hohe Extraktwerte auch bei mit wässriger Zuckerlösung in erheblichem Maße versetzten Weinen vor. Neben der Ausscheidung als Trub bewirkt auch der Zerfall der Aepfelsäure bei dem natürlichen Säureabbau in Milchsäure und Kohlendioxyd eine, wenn auch nicht sehr erhebliche, Extraktverminderung. Andererseits tritt Extraktvermehrung ein durch die Bildung von Glycerin bei der Gärung. Auch beim Auffüllen des Weines zum

1) W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **38**, 491 (1899).

2) W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **38**, 505 1899.

Ersatz des durch Verdunstung von Wasser und Alkohol bewirkten Schwundes werden dem Wein immer neue Mengen von Extraktstoffen zugeführt, so dass alte Weine erheblich gesteigerte Extraktwerte aufweisen können.

Kleinlebewesen können bei kranken Weinen erhebliche Extraktzerstörung bewirken.

§ 53.

c) Asche.

Der Gehalt an Mineralstoffen des Weines schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Die deutsche Weinstatistik weist als extreme Werte 1 und 5,52 g im Liter auf. In der weit überwiegenden Mehrzahl der Fälle liegen die Werte aber zwischen 1,5 und 3 g im Liter. In manchen Jahren hat man in einzelnen Weinbaugebieten eine wesentliche Erniedrigung der Aschengehalte beobachtet. So z. B. im Jahre 1892 am Rhein, der Nahe und Mosel nebst Seitentälern, im Jahre 1911 an der Mosel, Saar, Ruwer und Lieser. Ueber diese Verhältnisse gibt nachstehende Häufigkeitsstatistik Aufschluss.

		A s c h e g i m l							
		unter 1,30	1,30 bis 1,39	1,40 bis 1,49	1,50 bis 1,99	2,00 bis 2,49	2,50 bis 2,99	3,00 bis 3,49	3,50 und mehr
Anzahl der Proben in % der Gesamtzahl	Allgemeine Statistik der Deutschen Weine 1903 bis 1911, ausser den 1911er Moselweinen (1471 Proben)	1,5	1,8	3,6	36,0	36	13,3	6,0	1,8
	1892 Rhein, Nahe, Mosel ¹⁾ (150 Proben)	15,3	27,4	19,3	34,7	3,3	0	0	0
	1911 Mosel, Saar, Ruwer ¹⁾ Lieser (815 Proben)	6,5	9,2	15,1	59,3	8,7	1,1	0,1	0

Die Ursache dieser Schwankungen liegt im wesentlichen in den Witterungsverhältnissen. Die niedrigen Werte treten in grösserer Häufigkeit in trockenen Sommern auf, vor allem dann, wenn es in der eigentlichen Wachstums- und Reifeperiode der Trauben an Regen fehlt. Es kommt noch hinzu, dass die Moste solcher Jahre meist reich an Zucker sind und wegen des daraus entstehenden höheren Alkoholgehaltes die Weinsteinausscheidung eine stärkere ist.

Wie die mangelnde Aufnahme von Mineralstoffen für weite Gebiete durch trockene Witterung bedingt ist, so kann auch lokal infolge geringeren Wasserhaltungsvermögens des Bodens auch bei ausreichender Düngung und genügenden Niederschlägen doch ein immer wieder beobachteter geringer Aschengehalt bestimmter Lagen eintreten. Im allgemeinen findet man aber bei unreifen Weinen nasser Jahrgänge durchschnittlich höhere Aschenwerte.

¹⁾ Um Missverständnisse zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, dass sich diese durchschnittliche Erniedrigung der Aschenwerte nicht etwa auf diese beiden Jahrgänge beschränkt, sondern auch sonst in trockenen Jahren auftritt. Ebenso hat man auch bei anderen Weinbaugebieten in trockenen Jahren besonders niedrige Werte beobachtet, wenn sie auch nicht unter 1,5 heruntergingen.

Ausser der Witterung üben noch mancherlei andere Umstände auf den Aschengehalt der Weine einen Einfluss aus.

Der Vorlaufmost ist immer aschenärmer als der Pressmost derselben Trauben. Deshalb zeigen die Claretweine¹⁾ niedrige Aschengehalte.

Wenn die Weine auf den Trestern vergären, nehmen sie aus denselben Mineralstoffe auf und werden infolgedessen aschenreicher.

Deshalb zeigen einerseits die Rotweine, andererseits die Tresterweine in der Regel höhere Mineralstoffe. Im gleichen Sinne tritt bei Trauben, die stark vom Sauerwurm befallen sind, oder überhaupt bei faulen Trauben, eine erhöhte Auflösung der Beerenhautbestandteile und damit eine (Extrakt-) und Aschenerhöhung ein²⁾. Bei säurearmen Weinen kann mitunter eine Bakterienzersetzung der Hefe eintreten, die dann auch auf den Wein übergreift, die Aepfelsäure und Weinsäure zerstört und so verhindert, dass sich Weinstein ausscheidet, bezw. bewirkt, dass er sich nachträglich wieder in erheblichem Maße löst (Weinsteinfresser). Solche Weine sind natürlich sehr aschenreich.

In gewöhnlichen Fällen liegen die Aschengehalte aber, wie die Tabelle zeigt, zwischen 1,5 und 2,5, höchstens 3,0 g im Liter.

Man wird also sagen können, dass Weine, deren Aschengehalt unter 1,4 liegt, falls sie nicht aus sehr trockenen Jahrgängen stammen, in erheblichem Maße verdächtig sind, überstreckt zu sein, und dass bei Weinen mit hohem Aschengehalt, über 2,5 bis 3 g, der Verdacht auf Tresterwein oder Obstwein, bezw. eines Zusatzes von solchen naheliegt.

Angesichts der eben angeführten Abnormitäten wird man aber diese Verdachtsmomente allein nicht oder nur in ganz extremen Fällen als ausschlaggebend bezeichnen dürfen, sondern sie nur im Rahmen der Gesamtbeurteilung verwenden können. Dass auch ohne Unterschreitung der genannten Grenzen überstreckte Weine vorkommen können, ist selbstverständlich, zumal, wenn sehr hartes Wasser benutzt wurde. Umgekehrt liegt z. B. bei vielen Tresterweinen und besonders bei Tresterweinverschnitten der Aschengehalt durchaus nicht über der normalen Grenze.

Natürlich kann ein hoher Mineralstoffgehalt auch von einem Zusatz fremder Mineralstoffe (Kochsalz) zur Verdeckung einer vorhergegangen von starken Herabsetzung des Aschengehaltes durch Ueberstreckung oder von einer Entsäuerung mit zu grossen (d. h. mehr als dem Weinsäuregehalt entspricht) Mengen von kohlen-saurem Kalk (bei Süssweinen kommt auch Alkaliphosphat in Betracht) her-rühren. In diesen Fällen kann einerseits das Verhältnis des Aschen-gehaltes zum Extraktgehalt verschoben sein (s. unten). Andererseits wird man durch Untersuchung der einzelnen Mineralstoffe Anhaltspunkte für die Ursache der abnormen Erhöhung gewinnen können. Bei Entsäuerung mit zu viel kohlen-saurem Kalk ist der Weinsäuregehalt ein sehr niedriger.

Beim Ausbau des Weines ändert sich auch der Aschen-gehalt innerhalb gewisser Grenzen. Die Ausscheidung von Weinstein vermindert denselben. Eine etwa wieder eintretende Auflösung des Weinstein,

¹⁾ Und daraus erzeugte Schaumweine; vgl. L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **37**, 233 (1898) und Kulisch, Ztschrft. f. angew. Chem. **11**, 573 (1898).

²⁾ Auch Aepfel- und namentlich Birnenwein ist häufig mineralstoffreich, so dass deren Zusatz den Aschengehalt des Traubenweines erhöht.

sowie der Schwund infolge der Verdunstung von Wasser und Alkohol bewirken eine Vermehrung des Aschengehaltes. Auch durch Schwefeln des Weines beim Abstechen kann sich der Aschengehalt erhöhen, da sich dann in der Asche SO_4 statt CO_2 findet.

Die Serienuntersuchungen der Weinstatistik zeigen, dass beim Lagern meist zunächst eine Abnahme, dann aber wieder ein Ansteigen des Aschengehalts eintritt. Dieser möglichen Schwankungen muss man sich wohl bewusst sein, wenn man z. B. aus dem Aschengehalt eines Weines Schlüsse ziehen will, ob derselbe gegenüber einer früheren Zeit eine willkürliche Veränderung durch Verschneiden erfahren hat¹⁾.

Der Gehalt an Asche beträgt bei Naturweinen meistens etwa $\frac{1}{10}$ des zuckerfreien Extraktes, doch kommen Abweichungen nach beiden Seiten nicht selten vor. Einzelne Weinbaugebiete einerseits, einzelne Jahrgänge andererseits zeigen besonders häufig Abweichungen nach der einen oder anderen Seite. Ein Herabgehen unter $\frac{1}{10}$ ist meist nur bei extraktreichen Weinen zu beobachten. So zeigen pfälzische Edelweine mit hohen zuckerfreien Extrakten von etwa 4 nur Aschengehalte von etwa $\frac{1}{5}$ des Extraktes. Liegt der Extrakt an der unteren Grenze und ist der Aschengehalt weniger als $\frac{1}{10}$, so ist der Verdacht der unzulässigen Verdünnung gerechtfertigt²⁾, meist ist dann aber natürlich auch der absolute Wert der Asche schon verdachterregend niedrig. Auf der anderen Seite deuten Ueberschreitungen nach oben, wenn sie über 13 Asche auf 100 Extrakt hinausgeht, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass der Wein unverhältnismäßig viel Tresterauslaugungsprodukte enthält, also Tresterwein ist, oder enthält, bzw. vor dem Abpressen des Mostes lange auf den Trestern gestanden hat und schon in Gärung geraten war³⁾. Im Einklang mit dieser Tatsache steht die Beobachtung, dass Rotweine häufiger als Weissweine eine Verschiebung des Verhältnisses in dem Sinne zeigen, dass die Asche mehr als $\frac{1}{10}$ des Extraktes beträgt.

Bei dem Ziehen von Schlussfolgerungen aus erheblichen Abweichungen von dem Verhältnis 1:10 muss man schliesslich noch berücksichtigen, dass sowohl in einzelnen Gegenden, als namentlich in einzelnen Jahrgängen eine bestimmte Tendenz der Verschiebung nach oben oder unten beobachtet wird. Ist man deshalb in der Lage, die weinstatistischen Ergebnisse zum Vergleich heranzuziehen, so wird man, wie in den meisten Fällen, auch hinsichtlich dieses Punktes zu einem bestimmteren Urteil gelangen können, wie ohne diesen Vergleich.

Die Veränderungen, die sowohl der Gehalt an Extraktstoffen, als auch der an Mineralstoffen beim Lagern erfährt und die nicht völlig parallel verlaufen, bewirken, dass bei einem und demselben Wein zu verschiedenen Zeiten das Verhältnis beider Grössen etwas verschieden sein kann. Auch dieser Punkt muss bei der Beurteilung berücksichtigt werden. Diese Schwankungen sind aber immerhin nur mäßige.

1) Z. B. wenn ein Fass unter Siegel liegt, und die Frage zu entscheiden ist, ob es etwa angebohrt und sein Inhalt verändert worden ist.

2) Dies hatte auch schon die Sachverständigenkommission von 1884 ausgesprochen.

3) Gewisse Traubensorten (Knipperle) zeigen überhaupt relativ hohe Aschengehalte.

§ 54.

d) Alkalität der Asche.

Die nach der neuen amtlichen Anweisung zur Analyse des Weines erhaltenen Werte für die „gesamte“, die „eigentliche“ und die „Alkalität des wasserlöslichen Teiles der Asche“ sind durchweg ein wenig höher als die nach der früheren Vorschrift erhaltenen, weil sie, anstatt mit Lackmus, mit Methyloorange bestimmt sind. Für nicht süsse, normale Mengen von Phosphation enthaltende Weine ist dieser Unterschied nur gering. Er beträgt etwa 2 *ccm* n-Lauge für die Asche aus 1 Liter Wein¹⁾. Man kann deshalb unter Berücksichtigung dieser kleinen Abweichung die vorliegenden statistischen Werte sehr wohl zum Vergleich heranziehen.

Die Zahlen, welche sich in der deutschen Weinstatistik finden, schwanken zwischen immerhin recht weiten Grenzen. (Die Gesamtalkalität von 0,7—51 *ccm* Normallauge pro Liter Wein). Doch liegen sie in der überwiegenden Mehrzahl zwischen 6 und 30, meist zwischen 10 und 25 *ccm*. Die Werte sind einerseits nach dem Jahrgang, andererseits nach den Weinbaugebieten verschieden. So zeigen z. B. Rheingau, Mosel, Saar und Ruwer etwas niedrigere, Rheinhessen und die Pfalz etwas höhere Werte. Die Alkalität des in Wasser löslichen Anteils beträgt meist annähernd $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ der Gesamtalkalität, kann aber bis auf etwa $\frac{1}{7}$ herunter- und auf etwa $\frac{3}{4}$ hinaufgehen. Für die „eigentliche“ Alkalität liegt bis jetzt nur sehr wenig statistisches Material vor.

Die Werte werden einerseits beeinflusst durch die absolute Menge der Asche, so dass man ein klareres Bild erhält, wenn man nicht die direkt gefundene Alkalität für 1 l Wein, sondern die durch den Aschengehalt dividierten Werte, die „Alkalitätszahlen“ (die angeben, wieviel *ccm* Normallauge einem Gramm Asche entspricht), in Betracht zieht, bzw. miteinander vergleicht. Leider ist diese mühsame Rechenarbeit bei dem vorliegenden statistischen Material bis jetzt noch nicht durchgeführt, sie ergibt, wie eine grössere Anzahl von Stichproben zeigt, meist ziemlich nahe an 1 liegende Werte, die in vielen Fällen etwas niedriger liegen und bis etwa 0,4 ja bis zu 0,2 herabgehen, sowie auch bis etwa 2,5 steigen.

Ausser von dem absoluten Wert der Asche wird die Alkalität derselben andererseits durch die Behandlung des Weines beeinflusst. Schwefelung und auch Gipsen, durch welche beiden Manipulationen der Sulfationgehalt vermehrt wird, ebenso wie der Zusatz von Phosphorsäure, der unter Umständen bei Süssweinen in Frage kommt²⁾, setzen die Alkalität herab. Eine übermäßige Entsäuerung mit Calciumcarbonat (d. h. mehr als der vorhandenen Weinsäure entspricht), Entsäuerung mit Kalium- oder Natriumcarbonat, Zusatz organisch saurer Salze zur Extraktvermehrung erhöhen die Alkalität. Man wird bei abnormen Gesamt- bzw. „eigentlichen“ Alkalitäten (bzw. Alkalitätszahlen), einerseits aus der Menge des Sulfat- oder Phosphatrestes, andererseits aus der Menge von Calcium, Kalium- und Natriumion speziellere Schlüsse ziehen können.

Die Alkalität des wasserlöslichen Anteils kann unter Umständen zur Charakterisierung der Tresterweine mit herangezogen werden; bei diesen ist der Gehalt an Wein-

¹⁾ Vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **59**, 215 (1920).

²⁾ Vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **59**, 215. (Oesterr. Süsswein I), sowie 217 (1920).

säure, ausgedrückt in *mg*-Äquivalenten im Liter, kleiner als die doppelte Alkalität der Wasserlösung, bzw. es ist die Azidität *y* bei Bestimmung der Weinsäure (S. 37 letzte Zeile) gleich oder kleiner als die Alkalität des wasserlöslichen Anteils der Asche. Dies Kriterium trifft auf nicht unter Weinsäurezusatz hergestellte Tresterweine zu, ist aber an sich noch kein Beweis für Tresterwein¹⁾.

§ 55.

e) Titrierbare Säure (Gesamtsäure).

Der Gehalt an titrierbarer Säure und natürlich auch der an den einzelnen diese Gesamtgrösse bildenden organischen Säuren unterliegt neben dem an Alkohol den stärksten Schwankungen von allen Weinbestandteilen. Einmal weil, wie bereits beim Most ausgeführt wurde, die Witterung in besonders hohem Maße von Einfluss ist. — Je besser die Trauben ausreifen, um so mehr geht der anfänglich hohe Gehalt an titrierbarer Säure des Traubensaftes zurück, je schlechter das Jahr ist, um so saurer bleibt der Most und im allgemeinen auch der Wein. — Dann aber erfolgt beim Gären und beim Lagern des Weines einerseits durch Weinsteinabscheidung und Spaltung von Aepfelsäure in Milchsäure und Kohlendioxyd eine Abnahme, durch Bildung von Bernsteinsäure und von Essigsäure eine (in normalen Fällen allerdings nur viel geringere) Zunahme der titrierbaren Säure. Beim Lagern wird ausserdem durch Auffüllen immer neue Säure zugeführt, die sich nicht durch Verflüchtigung vermindern kann. Nur ein recht kleiner Teil wird durch Veresterung an Alkohol gebunden und so als titrierbare Säure entfernt. Neben diesen normalen Schwankungen können bei Erkrankung des Weines durch Bakterien, Kahmpilz etc. einerseits die fixen organischen Säuren manchmal in sehr erheblichem Maße zerstört werden, andererseits kann sich auch aus Zucker Milchsäure bilden oder in stichigen Weinen Essigsäure in grösserem Masse entstehen. Endlich gelangt durch Schwefeln schweflige Säure und durch ihre Oxydation Schwefelsäure in den Wein, die die titrierbare Säure erhöht.

Bei der Beurteilung des Weines ist es deshalb vielfach von Wichtigkeit, nicht nur den zur Zeit der Untersuchung festgestellten Gehalt an titrierbarer Säure, sondern auch denjenigen des ursprünglichen Gärgutes zu berücksichtigen. Letzterer lässt sich (natürlich abgesehen von den erwähnten krankhaften Veränderungen) mit ziemlicher Annäherung in der auf S. 31 beschriebenen Art zurückberechnen. Man muss sich aber bewusst bleiben, dass diese Werte immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

Die Werte für titrierbare Säure der deutschen Weinstatistik schwanken zwischen 3,6 und 20,8 *g* im Liter und in diesen Grenzen dürften wohl auch, etwa mit Ausnahme weniger Dessertweine (Portwein), bei denen der Säuregehalt z. T. noch geringer ist, die Säuregehalte aller Weine liegen.

Die Verteilung der Säuregehalte bei 2873 deutschen Weinen aus den Jahren. 1903--1911 zeigt folgende Tabelle:

¹⁾ W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **38**, 486 (1899); **59**, 220 (1920).

	Säuregehalt <i>g</i> in <i>l</i>									
	3—3,9	4—4,9	5—5,9	6—6,9	7—7,9	8—8,9	9—9,9	10—10,9	11—11,9	12 u. mehr
Anzahl d. Weine in Prozenten d. Gesamtzahl	0,3	5,2	11,4	14,4	19,7	19,3	14,4	8,4	4,4	2,5

Wie in allen anderen Fällen beziehen sich die Zahlen der deutschen Weinstatistik ganz überwiegend auf Weisswein. Die Säuregehalte des Rotweins liegen im allgemeinen erheblich niedriger als die des Weissweines. Während rein geschmacklich Rotweine mit 5 *g* titrierbarer Säure im Liter normal, mit 7 *g* schon erheblich sauer erscheinen, können die Säuregehalte bei Weissweinen wesentlich höher liegen, ohne im Geschmack unangenehm empfunden zu werden. Nicht nur nach Jahrgang und Lage, sondern auch nach Weinbaugebieten wechselt der Säuregehalt erheblich.

Säurereiche Naturweine sind meist alkohol- und glycerinarm und umgekehrt (s. S. 122).

Die Intensität des sauren Geschmacks ist durch die Konzentration der Wasserstoffionen, also den Säuregrad ¹⁾ bedingt. Derselbe wächst nicht genau im Verhältnis mit der titrierbaren Säure. Diese gibt demnach nur einen annähernden Maßstab für den sauren Geschmack ab. Für praktische Zwecke begnügt man sich trotzdem meist mit ihrer Bestimmung. Ich weise aber ausdrücklich darauf hin, dass sich in der Literatur mehrfach Fälle finden, in denen Weine mit geringerer titrierbarer Säure einen höheren Säuregrad und auch saureren Geschmack zeigten als Weine mit höherer titrierbarer Säure.

§ 56.

f) Nichtflüchtige titrierbare Säure und Säurerest.

Da der Gehalt an flüchtiger Säure im wesentlichen durch sekundäre Vorgänge bei der Gärung und dem Ausbau des Weines bedingt ist, so muss bei den Fragen danach, ob Naturwein, gezuckerter, überstreckter Trester- oder sonstwie verfälschter Wein vorliegt, soweit man aus dem Säuregehalt einen Schluss ziehen kann, derselbe klarer und sicherer sein, wenn man nicht die Gesamtsäure, sondern die nichtflüchtige Säure in Betracht zieht. Man wird dabei die Grenzwerte und Häufigkeitsstatistik, wie sie bei der Gesamtsäure angegeben sind, ohne grossen Fehler zu Grunde legen können, wenn man bei Weissweinen 0,6 *g*, bei Rotweinen 0,9 *g* im Liter abzieht.

Für die Beurteilung der Fragen nach Naturreinheit, Ueberstreckung oder ähnlichen ist aber nicht so sehr der schliesslich gefundene, als der ursprüngliche (zurückberechnete) Säuregehalt von Bedeutung (s. S. 31). Zur Entscheidung der Frage, ob der Wein den natürlichen Säureabbau schon erlitten hat, was meist nach dem zweiten Abstich geschehen ist, oder ob ein solcher noch zu erwarten ist, kommt neben dem Gesamtgehalt an nichtflüchtiger titrierbarer Säure der Milchsäuregehalt in Frage.

¹⁾ Vergl. S. 31.

Eine weitere Differenzierung der nichtflüchtigen Säure hat Möslinger vorgeschlagen in dem Sinne, dass man von der Gesamtmenge der titrierbaren Säure den durch Weinsäure veranlassten Anteil abzieht. Man findet dann bei Weinen, die unter 17 g Extrakt im Liter haben, für diesen Möslingerschen Säurerest mindestens 2,8 g im Liter. (Wie die Häufigkeitsstatistik, s. unten, zeigt, kann man in den meisten Fällen sogar 3 g einsetzen.) Ist dieser Betrag nicht erreicht, so ist der Wein überstreckt.

Zu der Berechnungsweise ist folgendes zu bemerken:

Den abzuziehenden Weinsäurewert hatte Möslinger seinerzeit bezeichnet als die Summe der freien und die Hälfte der halbgebundenen Weinsäure. Man kann die Bindungsform der Weinsäure nur exakt berechnen, wenn eine alle Kationen und Anionen umfassende Analyse vorliegt (vergl. C. von der Heide und W. J. Baragiola Ztschrft. f. analyt. Chemie 62, Heft 1, 1923); man wird aber auch bei unvollständigeren Analysen doch in Fällen, in welchen die Menge der Alkali- und Erdalkalitionen gegenüber den Anionen verhältnismässig stärker zurücktreten, annehmen dürfen, dass eine grössere Menge Tartration ($C_4H_4O_6''$) gebildet, also nach alter Ausdrucksweise freie Weinsäure vorhanden ist und kann deshalb ohne allzugrossen Fehler in der folgenden alten Weise rechnen.

In den Fällen, in welchen die korrigierte Azidität der Weinsäure (y , S. 37 letzte Zeile) gleich oder kleiner wie die Alkalität der Asche (x , in II 5 a S. 23) ist, hat man einfach die Hälfte des gefundenen Weinsäurewertes (entsprechend dem nur vorhandenen Hydrotartration) von der nichtflüchtigen Säure abzuziehen. Ist die Alkalität (x) geringer als die Azidität der Weinsäure, so muss man zu der Hälfte der Gesamtweinsäure noch die Hälfte der „freien Weinsäure“ $0,15(y-x)$ (entsprechend der zweiten Stufe der Dissoziation der Weinsäure) zufügen und den so gefundenen Wert der Weinsäureazidität von der „nichtflüchtigen Säure“ abziehen¹⁾.

Eine solche Herabsetzung der Alkalität kann z. B. eintreten infolge starken Schwefelns. Ergibt sich in diesem Falle, dass bei der eben angedeuteten Berechnung alle Weinsäure zur zweiten Stufe dissoziiert, also „frei“ erscheint, dann liegt der Verdacht vor, dass sich sogar „freie Schwefelsäure“ in dem Weine findet. In diesem Falle ist die Alkalität gleich Null.²⁾

Möslinger hat seinen Vorschlag namentlich zur Entdeckung der Ueberstreckung in solchen Fällen gemacht, in denen man zur Verdeckung der zu starken Säureverminderung Weinsäure zugesetzt hat.

Ausser Weinsäure könnte auch Citronensäure zur Korrektur zu starker Säureverminderung benutzt sein. Liegt ein Verdacht in dieser Hinsicht vor, so ist nach § 15 (S. 41) auf dieselbe zu prüfen.

Schliesslich könnte auch noch Milchsäure zu diesem Zweck verwendet werden. Man wird aber auch in diesem Falle aus dem Gesamtanalysenbilde in den meisten Fällen Verdachtsmomente ableiten können.

¹⁾ Bei der Unsicherheit, mit der diese ganze Berechnungsweise behaftet ist, wird man davon absehen können, zu berücksichtigen, dass die Alkalität der Asche nach der neuen amtlichen Anweisung wegen Vorschrift eines anderen Indikators etwas höher ist als früher, und dass sich so die „freie Weinsäure“ etwas niedriger ergibt.

²⁾ Vergl. W. Fresenius, Forschungsberichte über Lebensmittel 3, 370 (1896).

Eine Uebersicht über die bei deutschen Weinen, unabhängig von dem Extraktgehalt gefundenen Möslingerschen Säurereste der Jahre 1904—1907 gibt nachstehende Tabelle.

	Säurereste g in 1 l						
	unter 2,8	2,8—2,9	3,0—3,9	4,0—4,9	5,0—5,9	6,0—6,9	7,0 u. darüber
Prozent der untersuchten Weine							
Weissweine	—	1,3	21,3	32,3	15,7	12,3	11
Rotweine	5	1,1	28,3	25,0	12,8	12,8	15

In den Fällen, in welchen die Grenze von 2,8 nicht erreicht ist, liegt wohl (ebenso wie bei anderen Jahrgängen) der Extraktgehalt über 17 g im Liter.

§ 57.

g) Flüchtige Säure.

Die flüchtige Säure des Weines entwickelt sich erst im Laufe der Gärung und Lagerung, im wesentlichen durch Oxydation des Alkohols unter Einwirkung von Kleinlebewesen. Sie ist zum weitaus überwiegenden Teil Essigsäure, daneben kommt nach den Erfahrungen des hiesigen Laboratoriums in sehr kleinen Mengen Ameisensäure (vielleicht regelmässig) und in manchen Fällen, z. B. bei zickigen, d. h. durch Milchsäuregärung aus Zucker veränderten Weinen, Buttersäure (aber auch nur in zurücktretendem Betrage) vor. Flüchtige Säure findet sich bei normalen Weinen nur in geringen Mengen, bei Weissweinen in kleineren als bei Rotweinen, was seinen Grund darin hat, dass letztere mit den Schalen und teilweise auch mit den Kämmen vergären. Bei südlichen Weinen steigert sich infolge der hohen Temperatur bei der Lese, Kelterung und Vergärung die flüchtige Säure meist ebenfalls erheblich. Die Verwendung von Trockenbeeren bei Süssweinen gibt gleichfalls Anlass dazu, dass sich Essigsäure in grösserer Menge entwickelt.

Überschreitet der Gehalt an flüchtiger Säure eine gewisse Grenze, so macht sich der unangenehme Essigstichgeschmack und -geruch geltend. Der Wein ist dann verdorben.

Wenn sich in dem Wein Essigstich entwickelt, so macht sich derselbe um so eher bemerkbar, je geringer der Extraktgehalt ist. Auch von dem Aschengehalt und der Alkalinität der Asche hängt es ab, ob man einen vorhandenen Essigstich durch den Geschmack wahrnehmen kann. Es ist dies um so schwerer, je höher die beiden genannten Werte sind.

Da die Entwicklung des Essigstichs unter dem Einfluss der Bakterien allmählich fortschreitet, ist schon eine gewisse Erhöhung des Gehaltes an flüchtiger Säure ein Hinweis darauf, dass der Wein in Gefahr ist, stichig zu werden und deshalb besonders vorsichtiger Behandlung (spundvoll halten, beim Abfüllen möglichst Lufteinwirkung vermeiden, Schwefeln des zu füllenden Fasses, Pasteurisieren) bedarf. Eine Bekämpfung des Essigstichs durch Entsäuern mit kohlen-saurem Kalk kann da nur der Weinsäuregehalt, bezw. bei zu grossem Zusatz die freie Aepfel-

säure vermindert wird) nicht von Wirksamkeit sein, höchstens den allgemeinen sauren Geschmack etwas mildern. Ein Verstechen mit nichtstichigem Wein bietet eher die Gefahr, dass auch der zugesetzte Wein von dem Essigstich ergriffen wird, als dass eine Verminderung des Essigstichs durch die Verdünnung bewirkt wird.

Als Grundlage für die Beurteilung dient noch heute im wesentlichen der Beschluss, den die freie Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie bei ihrer 16. Versammlung (Landshut 1897) auf Vorschlag von Möslinger gefasst hat:

1. Zu den regelmäßig vorzunehmenden Prüfungen des Weines gehört auch die Bestimmung der flüchtigen Säuren.

2. a) Als normal sind Weine zu bezeichnen, wenn der Gehalt an flüchtigen Säuren bei Weissweinen nicht über 0,09, bei Rotweinen nicht über 0,12 g (Essigsäure) pro 100 *ccm* steigt.
- b) Als nicht mehr normal, aber nicht beanstandbar sind Weine zu bezeichnen, deren Gehalt an flüchtigen Säuren bei Weissweinen zwischen 0,09 und 0,12, bei Rotweinen zwischen 0,12 und 0,16 g in 100 *ccm* liegt.
- c) Weine mit darüber hinausgehenden Gehalten an flüchtigen Säuren sind als nicht normale Handelsware zu bezeichnen und zu beanstanden.
- d) Als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes sind die Weine der Kategorie c dann zu bezeichnen, wenn durch die Kostprobe zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erwiesen ist.
- e) Alte deutsche Edelweine, welche länger als 10 Jahre lagern, werden von den Bestimmungen a—c nicht getroffen.

Die Beschlüsse beziehen sich zunächst auf deutsche Weine; die ausländischen Weine haben zum Teil an und für sich höhere Gehalte¹⁾ an flüchtigen Säuren, was übrigens nicht immer zu ihrer Empfehlung dient.

Italienische Rotweine zeigen in der Tat fast stets höhere Werte an flüchtiger Säure, ohne dass sie vom Publikum zurückgewiesen werden. Es liegt dies einerseits an dem höheren Extrakt- und Aschengehalt, neben dem, wie schon Möslinger in seinem Referat 1897 ausführte, der Stichgeschmack erst bei verhältnismäßig hohen Mengen flüchtiger Säure auftritt, andererseits daran, dass man sich an den relativ hohen Essigsäuregehalt gewöhnt hat.

Dass Süd- und Süssweine regelmäßig wesentlich höhere Mengen flüchtiger Säure enthalten, habe ich zuerst nachgewiesen. Sie sind wie auch in vieler anderer Hinsicht in Bezug auf diesen Punkt nach besonderen Gesichtspunkten zu beurteilen.

Auch bei deutschen Weinen, namentlich extraktreichen Qualitätsweinen fand z. B. Kulisch²⁾ wiederholt zweifellos nichtessigstichige Weine mit höherem Gehalt an flüchtiger Säure, als den Landshuter Beschlüssen entspricht. Er weist darauf hin, dass auch die schweflige Säure als flüchtige Säure mitbestimmt wird, und, wenn man die Essigsäure bestimmen will, in Abzug gebracht werden muss und zwar auch der Anteil, der bei der Destillation oxydiert worden ist und sich als Schwefelsäure im Destillat findet.

Mit Recht macht C. von der Heide³⁾ darauf aufmerksam, dass man bei dieser ganzen Frage in erster Linie die Sinnenprüfung berücksichtigen muss, denn die Grenzzahlen sind ja alle aus ihr abgeleitet und nur aus dem Wunsch entstanden, objektive, zahlenmäßig fassbare Anhaltspunkte zu gewinnen.

¹⁾ Vergleiche hierzu Günther, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt **49**, 14 (1914).

²⁾ Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt **49**, 16 (1914).

³⁾ Ztschrft. f. analyt. Chem. **61**, 352 (1922).

§ 58.

h) Milchsäure.

Der Gehalt an Milchsäure rührt bei normalen Weinen ausschliesslich von dem Zerfall der Aepfelsäure bei dem natürlichen Säurerückgang her. Je nach dem Maß, in welchem dieser abläuft, schwankt der Milchsäuregehalt in verhältnismäßig weiten Grenzen. Die deutsche Weinstatistik weist Werte bis 7,7 g im Liter auf, und zwar in folgender Verteilung bei 2395 Weinen aus den Jahren 1902—1911.

	Milchsäure g in l					
	bis 0,9	1,0—1,9	2,0—2,9	3,0—3,9	4,0—4,9	5,0 und mehr ¹⁾
Zahl der Weine in % der Gesamtzahl	24,1	38,8	21,8	11,6	3,0	0,7

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, dass sie sich zum allergrössten Teil auf Jungweine beziehen, so dass bei einem erheblichen Teil derselben die Milchsäurebildung wohl noch nicht abgeschlossen war. Man wird demnach auch bei älteren Weinen, häufiger als es die Tabelle vermuten lässt, Werte über 2, 3 und 4 g im Liter finden. Ja, es kann sehr wohl, namentlich bei ursprünglich an Aepfelsäure reichen, sauren, naturreinen Weinen ein Milchsäuregehalt bis etwa 8 g im Liter vorkommen, ohne dass ein künstlicher Zusatz von Milchsäure stattgefunden hat.

Die Bildung der Milchsäure wird durch warme Lagerung begünstigt, durch kaltes Lagern und Schwefeln, sowie durch hohen Alkoholgehalt beeinträchtigt. Meist setzt sie erst nach der stürmischen Gärung ein. Bei längerem Lagern kann auch wieder ein Abbau der Milchsäure durch Weinorganismen in gewissem Maße eintreten.

§ 59.

i) Weinsäure.

Die Weinsäure ist ein charakteristischer Bestandteil des Traubensaftes und findet sich wohl auch in allen Weinen. Ihre Menge schwankt aber zwischen weiten Grenzen. Das kommt einerseits daher, dass je nach Jahrgang und Lage verschiedene grosse Mengen von Weinsäure in den Trauben gebildet werden, andererseits daher, dass infolge der Alkoholbildung Weinsäure als Weinstein, bezw. weinsaurer Kalk (letzteres namentlich auch beim Entsäuern oder auch beim Gipsen), ausgeschieden wird. Das Maß dieser Ausscheidung hängt ausser von dem Alkoholgehalt wesentlich von der Temperatur ab. Einmal kristallinisch ausgeschiedener Weinstein löst sich, auch wenn der Wein wieder wärmer wird, meist nicht wieder auf. Der ausgeschiedene Weinstein bildet meist kristallinische Krusten an der Fasswand. Er kann sich auch zuweilen in feinen Kristallen ausscheiden, die aufgeschüttelt dem Wein Seidenglanz verleihen. Dass Weinstein aus-

¹⁾ Der Jahrgang 1912 zeigt in verschiedenen Weinbaugebieten verhältnismäßig viele Weine, bei denen die Milchsäure hoch war und 5 g pro Liter übersteigt.

scheidungen Verminderung des Aschengehaltes bedingen, ist bereits oben S. 129 erwähnt. Die Verminderung der titrierbaren Säure durch Weinsteinabscheidung beträgt etwa 2—3 g pro Liter.

Auch durch die Einwirkung von Kleinlebewesen kann Weinsäure zerstört werden und aus dem Wein verschwinden.

Die Grenzen, zwischen denen der Weinsäuregehalt schwanken kann, sind nach der Deutschen Weinstatistik Spuren¹⁾ bis 6,5 g im Liter.

Ein Bild, wie sich diese Werte der Häufigkeit nach verteilen, gibt die Tabelle der 1903—1911 bei 1406 deutschen Weinen beobachteten Zahlen, bei denen in Zeile 2 die abnorm hohen Werte, die 1911 an der Mosel, Saar und Ruwer beobachtet sind, nicht mitberücksichtigt sind. Diese sind in Zeile 3 bezogen auf 782 Weine für sich angegeben.

	bis 0,9	1,0—1,9	2,0—2,9	3,0—3,9	4,0—4,9	5—5,9	6—6,9
Allg. Statistik 1903—1911 ohne die 1911er von Mosel, Saar und Ruwer	3,3%	19,9	39,9	26,9	9,9	0,1	0
1911er Mosel, Saar und Ruwer	0	2,2	15,0	36,8	33,7	10,9	1,4

Auch bei diesen Werten ist zu berücksichtigen, dass sie sich auf junge Weine beziehen, aus denen noch weitere Ausscheidungen von Weinsäure erfolgen können.

Bei der Weinsäure hat man früher geglaubt, verschiedene Bindungsformen analytisch feststellen zu können, so dass man unterschied zwischen freier und halbgebundener und bei letzterer wieder die in Form von Weinstein und die in Form von Calciumhydrotartrat vorliegende glaubte gesondert angeben zu können. Hinsichtlich dieses Punktes sei auf die Abschnitte „Alkalität der Asche“ (§ 54) und „Nichtflüchtige titrierbare Säure“ (§ 56) verwiesen.

Die Weinsäure ist die am stärksten dissoziierte der im Wein sich findenden organischen Säuren. Sie übt deshalb auf den „Säuregrad“ bzw. den sauren Geschmack die wesentlichste Wirkung aus.

§ 60.

k) Aepfelsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Ester.

Der nicht aus Weinsäure und Milchsäure bestehende Rest der organischen nichtflüchtigen titrierbaren Säure besteht aus Bernsteinsäure (als Erzeugnis der Lebenstätigkeit der Hefe) in Mengen, die nach den bisher vorliegenden, nicht allzu zahlreichen Erfahrungen zwischen 0,6 und 1,3 im Liter liegen und die man meist als nahezu konstant = 1 g im Liter annimmt, und aus Aepfelsäure. Die Menge der letzteren kann man deshalb, da die Bestimmung nach § 14 meist zu umständlich ist, annähernd rechnerisch ermitteln.

Citronensäure kommt im Wein nicht oder nur in sehr geringen Mengen vor. Eine erhebliche Reaktion auf Citronensäure gibt also Anlass, auf Zusatz derselben zu schliessen und den Wein zu beanstanden.

Hinsichtlich der Bedeutung der Ester für die Weinbeurteilung verweise ich auf das § 20 gesagte.

¹⁾ In den Fällen mit sehr niedrigen Weinsäuregehalten handelt es sich wohl meist um Weine, bei denen durch Bakterien die Weinsäure zersetzt wurde.

§ 61.

1) Glycerin.

Das Glycerin ist ein Stoffwechselprodukt der Hefe, es entsteht also neben dem Alkohol bei der Gärung. Seine Menge nimmt demnach unter den Bedingungen der Gärung des Weines mit der Menge des sich bildenden Alkohols zu. Stehen die Mengen beider Bestandteile auch nicht in der Art in einem bestimmten gegenseitigen Verhältnis, dass sie, durch denselben Vorgang entstehend, einander bedingen, so hat man doch erfahrungsgemäß festgestellt, dass die im Wein neben einer bestimmten Alkoholmenge vorkommenden Glycerinmengen nur zwischen gewissen Grenzen schwanken. Man benutzt den Vergleichsmaßstab: neben 100 g Alkohol finden sich x g Glycerin. Wieviel Glycerin die Hefe bildet, hängt wesentlich von den Bedingungen ab, unter denen sich ihr Wachstum vollzieht. Essigsäure, überhaupt Säuregehalt, schweflige Säure¹⁾, Alkohol, Mangel an Hefenährstoffen wirken hemmend, Stickstoffverbindungen²⁾ und sonstige das Hefenwachstum fördernde Stoffe begünstigend auf die Glycerinbildung³⁾.

Die im Wein sich findenden Glycerinmengen schwanken demnach zwischen ziemlich weiten Grenzen. Die in der deutschen Weinstatistik sich findenden äussersten Werte sind einerseits 2,26, andererseits, 14,3 g im Liter. In der Regel überschreiten jedoch die absoluten Glycerinmengen nur selten den Wert von 10 g, während niedrigere Werte, namentlich solche von etwa 4 g, verhältnismäßig häufiger beobachtet werden.

In gleicher Weise wie bei den absoluten Glycerinmengen sind auch bei den auf die gleichzeitig vorhandenen Alkoholmengen bezogenen Werten die niederen häufiger als die höheren, wie nachstehende Häufigkeitstabelle ergibt: Dieselbe enthält in Zeile 2 die in der deutschen Weinstatistik für die Weinbaugebiete, ausser Württemberg, bei 1563 Weinen in den Jahren 1904--1911 enthaltenen Ergebnisse. Zeile 3 gibt die bei 352 württembergischen Weinen 1906--1911 gefundenen Resultate⁴⁾.

		Auf 100 g Alkohol kommen g Glycerin							
		unter 5,9	6—6,9	7—7,9	8—8,9	9—9,9	10—10,9	11—11,9	12 und mehr
Anzahl der Weine in % der Gesamtzahl	Deutschland ausser Württemberg	3	11,3	23,6	30,1	21,5	7,4	1,9	1,2
	Württemberg	22,7	20,7	28,1	16,5	7,4	2,3	2,0	0,3

Auf Grund dieser Zusammenstellung wird man die frühere Beurteilungsnorm der Sachverständigenkommission von 1884⁵⁾ wonach Weine, die auf

¹⁾ Vergleiche hierzu jedoch P. Kulisch, Ztschrft. f. angew. Chem. 9, 418 (1896).

²⁾ Vergleiche hierzu jedoch Hasse, Laboratoriumsbuch für Weinuntersuchung, Halle a. S. Wilh. Knapp 1910 S. 77.

³⁾ Hier sei nur andeutend daran erinnert, dass man im Kriege besondere (beim Wein nicht in Frage kommende) Bedingungen der Hefezucht gefunden hat, unter denen erheblich viel mehr Glycerin gebildet wird als beim Wein, vergl. C. Neuberg Biol. Ztschrft. 78, 238 (1916) und 92, 234 (1918) sowie W. Connstein und K. Lüdecke, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52 II 1385 (1919).

⁴⁾ Bei sehr alkoholarmen extraktreichen Weinen ist die neben 100 Alkohol gebildete Glycerinmenge mehrfach verhältnismäßig hoch, stichige Weine sind häufig glycerinarm.

⁵⁾ Ztschrft. f. anal. Chem. 23, 401 (1884).

100 g Alkohol weniger als 7 oder mehr als 14 g Glycerin enthalten, als mit Alkohol, bezw. Glycerin versetzt zu bezeichnen sind, dahin abändern können, dass man diese Grenzen auf 6 und 12 herabsetzt¹⁾ und sich dabei bewusst ist, dass gewisse gleich zu besprechende Ausnahmen nicht übersehen werden dürfen.

Zunächst ist darauf hinzuweisen, dass die untere Grenze bei Württemberger Weinen jedenfalls weiter herabzusetzen ist.

Sodann ist zu beobachten, dass die höheren absoluten und auch neben 100 g Alkohol sich findenden Glycerinmengen durchweg nur bei besseren Gewächsen (aus hervorragenden Lagen oder Jahrgängen, bezw. von besonders gut gepflegten Weinbergen) gefunden werden²⁾.

Aber auch sonst ergab die Erfahrung, dass hohe absolute und relative Glycerinwerte nur in Weinen vorkommen, die auch an und für sich extraktreich sind.

Dieser Tatsache Rechnung tragend, hat die deutsche Weinstatistikkommission im Jahre 1894 folgende Beurteilungsnorm in Vorschlag gebracht³⁾, deren Nachprüfung bei Natur- und gezuckerten Weinen sie aber für erforderlich erklärte⁴⁾.

Eine Beanstandung wegen Glycerinzusatzes ist dann angezeigt, wenn bei einem 5 g im Liter übersteigenden Glyceringehalt

1. der Extraktrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren vom Extrakt zu mehr als $\frac{2}{3}$ aus Glycerin besteht oder
2. bei einem Verhältnis von Glycerin zu Alkohol von mehr als 10:100, das Gesamtextrakt nicht mindestens 18 g im Liter oder der nach Abzug des Glycerins vom Extrakt verbleibende Rest nicht 10 g im Liter beträgt.

Eine Nachprüfung des zweiten dieser Sätze an 331 deutschen Naturweinen der Jahrgänge 1901—1905 mit mehr als 10 g Glycerin auf 100 Alkohol bestätigt seine Berechtigung. Nur ein Wein enthielt weniger als 18 g Extrakt (17,75), fast alle anderen über 20, viele mehr als 30, so dass man in den meisten Fällen die Extraktgrenze 20 fordern könnte.

Der erste Satz wurde bei Naturweinen nicht als ausnahmslos zutreffend gefunden und wird deshalb besser fallen gelassen.

Bei gezuckerten Weinen lassen sowohl theoretische Erwägungen als auch die Erfahrungen bei Untersuchung der Handelsweine sowie die Zuckerungsversuche der Mitglieder der Weinstatistikkommission übereinstimmend den Schluss zu, dass die neben 100 g Alkohol gefundene Glycerinmenge nach unten verschoben ist, jedoch nicht häufiger als bei Naturweinen unter 6 g auf 100 Alkohol sinkt, aber nur in wenigen Fällen über 10 g auf 100 g Alkohol steigt.

Da, wie unter „Extrakt“ (S. 126 ganz oben) dargetan, beim Zuckern des Weines innerhalb der gesetzlichen Grenzen die Extraktmenge nicht herabgesetzt wird, so darf man auch für die wenigen gallisierten Weine mit mehr als 10 g Glycerin auf 100 Alkohol die Zulässigkeit der Forderung von mindestens 18 g Extrakt annehmen.

1) Vielleicht steht das Herabgehen dieser Werte mit der mehr und mehr aufgekommenen Anwendung der Reinzuchtheife in Beziehung. C. Amthor, Ztschrift. f. angew. Chem. **25**, (1889); J. Wortmann, Landw. Jahrb. **21**, 901 (1892); **23**, 536 (1894).

2) Vergleiche z. B. R. Fresenius, E. Borgmann und W. Fresenius, Ztschrift. f. anal. Chem. **31**, 624 (1892).

3) Ztschrift. f. anal. Chem. **33**, 630 (1894).

4) Ebenda **34**, 650 (1895).

Diese Erfahrungen lassen sich zu folgender Beurteilungsnorm zusammenfassen:

Bei gewöhnlichen Handelsweinen kommen auf 100 g Alkohol in der Regel nicht weniger als 6 g und nicht mehr als 10 g Glycerin. Bleibt der Glyceringehalt unter 6 g auf 100 g Alkohol zurück, so ist der dringende Verdacht gerechtfertigt, dass dem betreffenden Wein Alkohol zugesetzt sei. Diese Beurteilungsnorm darf auf Württemberger Weine, wegen der bei ihnen beobachteten eigenartigen Verhältnisse, nicht angewendet werden.

Enthält ein Wein mehr als 10 g Glycerin auf 100 g Alkohol, so ist er eines Glycerinzusatzes verdächtig, wenn sein Extraktgehalt geringer ist als 20 g in 1 l, und er ist endgültig zu beanstanden, wenn der Extraktgehalt irgend wesentlich unter 18 g in 1 l zurückbleibt, oder wenn der nach Abzug des Glycerins vom Extrakt verbleibende Rest nicht 10 g in 1 l beträgt. Diese Beurteilungsnorm darf auf Weine, deren Glyceringehalt weniger als 5 g in 1 l beträgt, nicht angewendet werden.

Mehr als 12 g Glycerin auf 100 g Alkohol sind nur selten und dann nur bei körperreichen, ausgesprochenen Hochgewächsen beobachtet worden. Handelt es sich nicht um solche, und ist dennoch die Grenze von 12 g überschritten, so ist der dringende Verdacht eines Glycerinzusatzes begründet, auch wenn der Wein den zuvor festgestellten Anforderungen an den Extraktgehalt genügt.

Diese Beurteilungsgrundsätze können auch auf gezuckerte Weine angewendet werden.

Eine Ueberschreitung der Grenze von 10 g Glycerin im Liter, bzw. von 12 Glycerin auf 1000 Alkohol ist in besonders erheblichem Maße bei den Trockenbeerenausleseweinen speziell der Pfalz von Halenke und Krug¹⁾ festgestellt worden. Sie fanden 13 bis 21 g Glycerin und bis zu 20,5 g Glycerin auf 100 Alkohol. Auch in sehr alten, oft aufgefüllten Weinen, bei denen naturgemäß das Glycerin angereichert wird, fanden C. Schmitt, J. Moritz sowie E. Borgmann abnorm hohe Glycerinwerte, ersterer 9,8–24,5 g im Liter und 12,1–32,1 g Glycerin auf 100 Alkohol.

Die eben angedeutete Anreicherung bei sehr langem Fasslager spricht dafür, dass sich das Glycerin unverändert erhält. Damit stimmen die sonstigen Erfahrungen im wesentlichen überein. So die von Th. Omeis und von K. Windisch. Letzterer hat allerdings auch in einigen Fällen merkliche Glycerinabnahmen zwischen dem ersten und zweiten, bzw. dritten Abstich beobachtet. Murdfield berichtet von einer Abnahme des Glycerins von 7,9 auf 6,4 g bei einem 14 Monate auf der Flasche gelagerten Bordeaux.

Durch gewisse Kleinlebewesen (Kahmpilz) kann bei Weinerkrankungen Glycerin zerstört werden, so dass solche Weine auch ohne Verfälschung auffallend glycerinarm sein können.

¹⁾ Arb. Kais. Gesundh. Amt 42, 130 (1912).

§ 62.

m) Zucker (Mannit, Dextrin).

Indem ich im übrigen auf die spezielle Besprechung der Süssweine verweise, hebe ich hier nur hervor, dass in reinen Naturweinen weder Rohrzucker noch Dextrine (oder sonstige unvergärbare Bestandteile des unreinen Stärkezuckers), sowie auch kein Gummi vorkommen.

Dagegen kann natürlich noch unvergorener Zucker (dann aber Invertzucker, bezw. Fruktose) vorhanden sein, wie auch in dem folgenden Satze der Kommission von 1884 anerkannt ist.

Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gärung auftritt, so gestattet dies noch nicht die Annahme, dass ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Substanzen, z. B. Honig u. a. stattgefunden habe, denn die erste Gärung kann durch verschiedene Umstände verhindert oder dem Wein kann nachträglich ein zuckerreicher Wein beigemischt worden sein.

Mannit findet sich in Weinen, deren Gärung unrichtig verlaufen ist. Er kann sich in reinen Weinen finden, doch sind diese dann als abnorm zu bezeichnen (s. S. 48).

Die Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz, die sich auch in ganz vergorenen Weinen in kleinen Mengen (bis zu etwa 1 g im Liter) findet, ist Arabinose.

§ 63.

n) Gerb- und Farbstoff.

Die amtliche Anweisung schreibt das Neubauer-Löwenthalsche Verfahren vor, dessen Ergebnisse die Summe von Gerb- und Farbstoff angibt¹⁾. Bestimmungen nach dieser exakten Methode sind in der Literatur bis jetzt nur verhältnismäßig wenige mitgeteilt²⁾. Die älteren Werte sind fast alle nach dem kolorimetrischen Verfahren von Nessler und Barth ermittelt und dürften sämtlich zu niedrig sein.

Nachstehende Tabelle gibt einen Ueberblick über die nach der Neubauerschen Methode bei Weissweinen gefundenen Werte.

Gerbstoff und Farbstoff g in 1 l	Deutsche Weissweine	Alte deutsche Weiss- weine des nassauischen Kabinettkellers	Weissweine aus Oesterreich-Ungarn
	Prozente der untersuchten Weine		
unter 0,20	10	7,8	10,0
0,20—0,29	60	31,3	34,3
0,30—0,39	10	21,6	17,1
0,40—0,49	10	21,6	10,0
0,50—0,59	10	9,8	4,3
0,60—0,69	0	5,9	8,6
0,70 und mehr	0	2,0	15,7
Anzahl der Proben	10	51	70

¹⁾ Vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **60**, 406 (1921).

²⁾ L. Rössler, Bericht über die Arbeiten der K. K. Versuchstation in Klosterneuburg b. Wien, Heft 6 (1902). — C. A. Neufeld, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **4**, 337 (1901). — L. Krámszky, Ztschrft. f. anal. Chem. **44**, 763 (1905). — M. Ripper, Ztschrft. f. d. landwirtschftl. Versuchswesen in Oesterreich **13** (1910). — P. Kulisch, Ztschrft. f. angew. Chem. **5**, 239 (1892). — C. v. d. Heide und W. F. Baragiola, Landw. Jahrb. **39**, 1054 (1910), Ztschrft. f. anal. Chem. **53**, 281 (1914). — C. v. d. Heide, Ber. d. königl. Lehranst. zu Geisenheim a. Rh. (1911), S. 196. — Arb. Kaiserl. Gesundsh. Amt **42**, 11 und 15 (1912).

Hierzu ist zunächst folgendes zu bemerken. Die hohen, 0,5 g überschreitenden Werte der letzten Spalte beziehen sich alle auf Weine von der österreichischen Ostküste des adriatischen Meeres oder auf ungarische Weine, die, wie Szamorodner nicht zu den gewöhnlichen Weissweinen gerechnet werden können. Dabei darf man also wohl für die meisten Fälle eine gemeinsame Ursache annehmen, entweder an sich hohen Extraktgehalt, oder abnormen Einfluss von Klima und Bodenbeschaffenheit und dergl., oder, was wahrscheinlicher ist, abnorme Behandlung, vermutlich Vergärung auf den Trestern vor der Kelterung. Sieht man von diesen Fällen ab, so zeigen die übrigen österreichisch-ungarischen Weine das gleiche Bild wie die normalen deutschen der ersten Spalte. Bei der überwiegenden Mehrzahl derselben liegt der Gerb- und Farbstoffgehalt unter 0,3 g im Liter. Der Gehalt kann aber auch bis 0,6 g im Liter steigen, doch scheint es, soweit man nach dem geringen statistischen Material schliessen kann, dass diese höheren Werte vorwiegend bei besseren Weinen vorkommen.

Die Weine aus dem Herzoglich Nassauischen Kabinettskeller können bei der Beurteilung gewöhnlicher Weine zum Vergleich nicht herangezogen werden, weil sie infolge des Schwundes und immer wieder erfolgten Auffüllens eine starke Anreicherung erfahren haben und vielleicht von Haus aus als hervorragende Gewächse schon besonders gerbstoffreich waren.

Die Rotweine sind, weil bei ihnen die Schalen und fast stets auch die Kämme von dem gärenden Moste ausgezogen werden, immer wesentlich reicher an Gerbstoff als die Weissweine (ihr Gerbstoffgehalt ist etwa 10 mal so hoch), wie nachstehende Tabelle erkennen lässt.

Gerbstoff und Farbstoff g in 1 l	Deutsche Rotweine	Oesterreichische und ungarische Rotweine	Französische Rotweine
	Prozente der untersuchten Proben		
unter 1	9,4	4,0	0
1—1,9	56,8	69,6	46,4
2—2,9	28,4	17,8	53,6
3—3,9	5,4	5,7	0
4 und mehr	0	2,9	0
Anzahl der Proben	74	174	28

Die Werte der deutschen Rotweine schwanken zwischen 0,58 und 3,75, der Höchstwert der österreichischen Weine 4,27 fand sich bei einem Dalmatiner (extraktreichen) Wein. Auch die anderen Rotweine dieser Herkunft enthalten meist etwa 4 g Gerb- und Farbstoff im Liter. Auch manche Bordeauxweine zeigen etwa so hohe Werte. Den höchsten Gehalt 6,38 fand A. Salomon¹⁾ bei einem kaukasischen Rotwein.

Der Gerb- und Farbstoffgehalt stammt bei Weiss- wie Rotweinen aus den Schalen und Kämmen und wird deshalb um so höher je stärker diese ausgelaugt werden, bzw. je länger der Most zumal nach Eintritt der Gärung

¹⁾ Ann. d. Oenolog. 3, 27 (1873).

auf den Treestern steht. Weisse Tresterweine zeigen deshalb meist höhere Gerbstoffgehalte als gewöhnliche Weissweine. Rote Tresterweine zeigen eher niedrigere Gerbstoffwerte, weil hier die Hauptmenge von Gerb- und Farbstoff durch den eigentlichen ersten Most in Lösung gebracht wurde¹⁾.

Beim Schönen des Weines wird stets ein Teil des Gerbstoffs ausgefällt. Bei den eiweisshaltigen Schönungsmitteln (Eiweiss, Hausenblase, Gelatine, Magermilch etc.) beruht geradezu die Bildung des die Trübung mitniederreissenden Niederschlags auf der Bildung einer Eiweiss-Gerbstoffverbindung, aber auch rein mechanisch, bezw. adsorbierend wirkende Mittel wie Holzkohle, Asbest, Zellulose reissen stets Gerbstoff mit nieder. C. von der Heide beobachtete, dass je nach der Art des Schönungsmittels der Gerbstoffgehalt eines verbesserten Obermoseler von 0,63 g im Liter auf 0,57—0,24 sank. Um bei gerbstoffarmen Weinen eine Schönung mit eiweisshaltigen Klärmitteln zu ermöglichen, gestatten die Ausführungsbestimmungen des Bundesrats zu § 4 des Weinggesetzes den Zusatz von Gerbstoff bis zu 0,1 g pro Liter. Da dieser aber jedenfalls zum grössten Teil wieder ausgeschieden wird, so ist eine wesentliche Vermehrung im geschönten Weine auf diese Art kaum anzunehmen.

Da je nach der Behandlung also der Gerbstoffgehalt eines Weines innerhalb gewisser Grenzen schwanken kann, sind aus demselben nur mit einer gewissen Vorsicht Schlüsse zu ziehen; der alte von Nessler und Barth (auf Grund der nach anderer Methode gewonnenen Erfahrungen) aufgestellte Satz, jeder Weisswein mit mehr als 0,3 g Gerbstoff im Liter sei ein Tresterwein, lässt sich in dieser Schärfe nicht mehr aufrechterhalten, doch liegt auch heute noch bei Ueberschreitung dieser Grenze der dringende Verdacht auf Trester- bzw. Obstwein vor, so dass der Sachverständige prüfen muss, ob nicht auch andere Merkmale für denselben vorhanden sind²⁾. Umgekehrt aber kann ein niedriger Gerbstoffgehalt nicht als Argument dafür aufgeführt werden, dass kein Tresterwein vorliegen könne³⁾. Hinsichtlich des Gehaltes an Gerb- und Farbstoff bei Dessertweinen liegen nur folgende wenige Angaben von L. Rösler⁴⁾ und von L. Grünhut⁵⁾ vor. Danach wurden gefunden in 2 Klosterneuburger Strohweinen 0,48 und 0,52 g in 1 l, in 3 Malagas 0,65 bis 1,37 g, in 8 roten Portweinen 0,80 bis 1,57 g, in einem weissen Portwein 0,27 g, in 2 Sherrys 0,27 und 0,28 g in 1 l.

§ 64.

o) Stickstoff.

Der Gehalt an Stickstoffsubstanzen im Wein schwankt, da sie bei der Gärung zum Aufbau der Hefesubstanz verbraucht werden und deshalb abnehmen. Wenn die Weine nach Beendigung der Gärung auf der Hefe liegen bleiben, so können die Stickstoffsubstanzen durch sogenannte Selbstverdauung wieder in löslichen Zustand übergehen und wieder in den Wein gelangen. Auch die beim Ausbau des Weines sich ausscheidenden Trübstoffe können zum Teil stickstoffhaltig sein.

1) L. Grünhut, Die Chem. d. Weines 1897, S. 173. — W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **38**, 501 (1899).

2) Vergl. hierzu auch „Extrakt“. S. 127.

3) W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschrft. f. anal. Chem. **38**, 501 (1899).

4) Mitt. üb. d. Arb. d. K. K. Versuchsst. in Klosterneuburg bei Wien, Heft 6 (1907).

5) Die Chem. d. Weines 1897, S. 173.

Andererseits kann beim Schönen mit eiweißhaltigen Schönungsmitteln unter Umständen ein gewisser Rest derselben unausgefällt bleiben. Ob ein abnorm hoher Stickstoffgehalt auf diese Ursache zurückzuführen ist, lässt sich meist dadurch entscheiden, dass ein solcher Wein durch einen Zusatz von Tannin einen Niederschlag gibt. Ist der Säuregehalt des Weines sehr gering, so kann Tannin und Gelatine etc. gleichzeitig gelöst bleiben. In diesem Falle erfolgt die Ausscheidung auf Zusatz von etwas Weinsäure.

Hinsichtlich der Grenzen, innerhalb deren der Stickstoffgehalt der Weine schwanken kann, und in bezug auf die Heranziehung dieser Werte bei der Beurteilung der Weine hat der internationale Kongress für Land- und Forstwirtschaft in Wien im Jahre 1890 namentlich auf Grund der Arbeiten von Weigert folgende Erklärung beschlossen:

Der Stickstoffgehalt der Naturweine beträgt nach den in der k. k. Versuchsstation in Klosterneuburg gemachten Erfahrungen selten weniger als 0,07 g in 1 l, übersteigt gewöhnlich nicht 0,8 g in 1 l, kann jedoch in einzelnen Fällen auch noch höher sein und bis 1,35 g in 1 l betragen. Naturweine, welche mehr als 0,8 g Stickstoff in 1 l enthalten, besitzen in der Regel nicht nur einen entsprechend hohen Gehalt an zuckerfreiem Extrakt, sondern sind auch dem Geschmacke nach von guter Qualität; Weine, welchen diese Eigenschaften mangeln, sind entweder verdorben oder Hefepress-, Geläger- oder Hefe-Weine. — Weine, welche weniger als 0,07 g Stickstoff in 1 l enthalten, sind jedoch nur dann zu beanstanden, wenn nach den übrigen Untersuchungsergebnissen sich noch ein Anhaltspunkt dafür ergibt.

Die inzwischen von den Mitgliedern der deutschen Weinstatistikkommission ausgeführten Bestimmungen bestätigen im allgemeinen diese Grenzen und zeigen, wie zu erwarten, dass die Werte meist wesentlich über dem angegebenen Minimum, zum überwiegenden Teil zwischen 0,2 und 0,8 liegen. Bei Rotweinen sind die Werte meist etwas höher. Als Minimum der Werte der deutschen Weinstatistik ist 0,12, als Maximum 1,51 g im Liter zu bezeichnen. Besonders hohe Werte sind auch bei nicht voll entwickelten kleingeblienen Trauben beobachtet worden. Auch Peronosperaweine zeigen gegenüber solchen von gesunden Trauben einen, wenn auch nur wenig, erhöhten Stickstoffgehalt.

Wie die Menge des Gesamtstickstoffs, so schwankt auch die des in Form von Ammoniak vorhandenen Stickstoffs und zwar sowohl überhaupt, als auch im gleichen Jahre nach Weinbaugebieten, und im selben Gebiete nach Jahrgängen. Da ihre Menge auch während der Entwicklung des Weines, jedenfalls während der Gärung, sich ändert und Erfahrungen über das Maß dieser Änderung nicht vorliegen, so kann man zur Zeit diese Werte noch nicht wesentlich zur Beurteilung des Weines heranziehen. Sie schwanken etwa zwischen 0,02 und 0,30 g in Liter und lagen z. B. bei Mosel- und Saarweinen 1911 sämtlich unter 0,1, 1910 sämtlich unter 0,150, während die Weine des Rhein- und Nahetals 1910 überwiegend zwischen 0,05 und 0,15 Ammoniakstickstoff (im Maximum 80,2) zeigten.

§ 65.

p) Einzelne Mineralstoffe.

Nachstehend teile ich zunächst die Minima und Maxima für die einzelnen Mineralstoffe mit, die sich (nach den Angaben, die L. Grünhut in seiner Chemie des Weines macht) in der Literatur finden¹⁾.

¹⁾ Die Werte sind in die Ausdrucksform umgerechnet, die die amtliche Anweisung zur Untersuchung des Weines enthält.

	Gramme in 1 l Wein		
	Min.	Max.	% der Asche
Sulfatrest (SO ₄ '')	0,0048	1,224	11,97
Chlor (Cl')	0,003	0,088 ¹⁾	2
Phosphatrest (P O ₄ '')	0,0535	1,204	21,41
Borsäure (B O ₃ H ₃)	0,00886	0,0354	—
Kieselsäure (anhydrid) (Si O ₂)	0,03	0,064	1
Kalium (K')	0,166	1,70 ¹⁾	33,21
Natrium (Na')	0,0296	0,1113 ¹⁾	1,484
Calcium (Ca'')	0,0214	0,3645	2,859
Magnesium (Mg'')	0,0181	0,181	3,619
Aluminium (Al''')	0,00106	0,0371	0,530
Eisen (Fe''')	0,0028	0,0351	0,699
Mangan (Mn'')	0,01	0,05	—

Diese Zahlen beziehen sich nur auf gewöhnliche Weine; Süssweine und sehr alte Weine können infolge der erhöhten Konzentration wesentlich höhere Werte zeigen. Die Häufigkeitstabellen, die sich auf Grund der der deutschen Weinstatistik und anderer Literaturstellen ergeben, sind den nachstehenden Angaben über die einzelnen Stoffe hinsichtlich ihrer Bedeutung und die Ursache ihrer Schwankungen beigelegt.

Zu diesen Werten ist im einzelnen folgendes zu bemerken:

Sulfatrest.

Von 2505 Weinen fanden sich Werte

	von Gramm im Liter							
	0—0,09	0,10—0,19	0,20—0,29	0,30—0,39	0,40—0,49	0,50—0,59	0,60—0,69	0,7 und mehr
bei %	6,4	28,9	26,44	16,6	10	4,8	3,4	3,5

Der Gehalt an Sulfatrest kann über das gewöhnliche Maß gesteigert werden durch Gipsen der Trauben oder durch Schwefeln des Weines. Beide Operationen bezwecken die Konservierung des Weines. Erstere wird namentlich in südlichen Gegenden, letztere allgemein in Deutschland, Oesterreich etc. angewandt.

Die Ausführungsbestimmungen zum § 13 des Weingesetzes (S. 110) schliessen die Rotweine, welche nicht als Dessertweine (Süss-, Südweine) in den Handel kommen, vom Verkehr aus, wenn sie eine mehr als 2 g schwefelsaurem Kalium entsprechende Schwefelsäuremenge (= 1,128 g Sulfatrest) enthalten.

Aus dem Umstande, dass die Weissweine nicht genannt sind, vermag ich den Schluss nicht zu ziehen, dass bei denselben ein höherer Schwefelsäuregehalt zulässig sei²⁾. Soweit nicht Süd- und Süssweine in Betracht

¹⁾ Vergl. jedoch unten bei den Einzelwerten.

²⁾ Vergl. Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, S. 268.

kommen, die ebenfalls eine Ausnahmestellung einnehmen, kommt bei Weissweinen das Gipsen nicht vor, so dass bei denselben ein Anlass zur Aufstellung einer solchen Grenze nicht vorlag.³⁾ Abgesehen von den Süd- und Süssweinen gilt demnach noch heute der Satz der Kommission von 1884.

Weine, welche mehr als 0,092 g Schwefelsäure (SO₃), entsprechend 0,20 g Kaliumsulfat (K₂SO₄), in 100 ccm enthalten, sind als solche zu bezeichnen, welche durch Verwendung von Gips oder auf andere Weise zu reich an Schwefelsäure geworden sind.

Ja man kann auf Grund der Häufigkeitsstatistik wohl schon bei einem etwas geringeren Gehalt an Sulfatrest sich fragen, ob es sich nur um „geringe Mengen“ von Schwefelsäure handelt, denn nur solche dürfen nach den Ausführungsbestimmungen zu § 4, 11, 12 des Weingesetzes (S. 109) durch Schwefeln in den Wein gelangen.

Da die durch Oxydation des Schwefeldioxyds entstehende Schwefelsäure die Alkalität der Asche herabsetzt, hat L. Grünhut¹⁾ vorgeschlagen, diesen Umstand, sowie die Anreicherung der Asche an Sulfatrest als Kriterium des Ueberschwefelns der Weine anzusehen. Diese Merkmale bleiben erhalten, während die freie und die aldehydschweflige Säure, auch wenn sie anfangs in zu grosser Menge vorlagen, durch Oxydation in die normalen Grenzen herabgedrückt werden können.

Er schlug als Beurteilungsnorm vor:

Weine, deren Alkalitätsfaktor²⁾ unter 0,65 sinkt, sind der übermäßigen Schwefelung verdächtig. Beträgt der Schwefelsäuregehalt gleichzeitig mehr als 20% (der Sulfatrestgehalt mehr als 24%) der Weinasche, so ist damit der endgültige Beweis für übermäßiges Schwefeln erbracht, auch wenn der Gehalt an freier und gesamtter schwefliger Säure in normalen Grenzen liegt, wie das fast ausnahmslos der Fall ist.

Dem von Grünhut auf Grund unserer Erfahrungen bei der Nahrungsmittelkontrolle gemachten Vorschlag wurde zwar seinerzeit auf der Bonner Versammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker (allerdings mit nicht stichhaltigen Gründen) widersprochen. Die Weinstatistikkommission hat ihn aber neuerdings, auf Grund eines Referats von Neufeld (Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 49, 24 (1914) mit Recht mehr Beachtung geschenkt³⁾.

Auch durch Einfüllen von Wein in zu häufig geschwefelte Fässer kann der Sulfatgehalt übermäßig erhöht werden, so dass der Wein unter Umständen „freie Schwefelsäure“ enthält⁴⁾.

1) Ztschrft. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussm. 6, 927 (1903).

2) Statt dessen würde heute die Alkalitätszahl zu setzen sein.

3) Der ursprüngliche Entwurf des ersten deutschen Weingesetzes enthielt für alle Weine eine Schwefelsäuregrenze entsprechend 2 g Kaliumsulfat im Liter. Da dadurch aber z. B. alle Sherryweine ausgeschlossen worden wären [vergl. E. Borgmann und W. Fresenius, Ztschrft. f. anal. Chem. 28, 71 (1889)] hat man sich nur auf die roten nicht süssen Weine beschränkt, weil man der Ansicht war, dass die hohen Schwefelsäuregehalte nur vom Gipsen herrührten und dies bei den gewöhnlichen Weissweinen nicht vorkäme. Unsere von Grünhut a. a. O. mitgeteilten Erfahrungen und die Angaben von Neufeld zeigen, dass diese Annahme nicht zutrifft, sondern dass auch durch zu starkes Schwefeln der Wein zu reich an Schwefelsäure werden kann, was sich nicht nur im Geschmack (Schwefelsäurefirne), sondern auch in bezug auf die Bekömmlichkeit unangenehm bemerkbar macht.

4) Vergl. W. Fresenius, Forschungsberichte über Lebensmittel 3, 370 (1896).

Unter Umständen können auch geringere, aber über das gewöhnliche Maximum hinausgehende Sulfatrestmengen Zweifel an der Reinheit eines Weines bedingen, nämlich dann, wenn der Mineralstoffgehalt des Weines niedrig ist, so dass die Möglichkeit besteht, dass er nur durch Zusatz eines Sulfates auf die Minimalgrenze gebracht ist.

Schweflige Säure bezw. Bisulfatrest ist immer durch Schwefeln in den Wein gelangt¹⁾. Eine Beurteilung kann sich, da das Schwefeln eine unentbehrliche Operation ist, nur darauf richten, zu entscheiden, ob die vorhandene Menge eine der Gesundheit schädliche und daher zu beanstandende ist.

Dabei ist in Betracht zu ziehen, dass die physiologische Wirkung der freien schwefligen Säure wesentlich stärker ist, als die der aldehydschwefligen Säure. Die deutsche Weinstatistikkommission²⁾ hat hinsichtlich der Höchstmenge an schwefliger Säure, die noch nicht zu beanstanden ist, folgende Beschlüsse gefasst:

1. Die Höchstmenge für den zulässigen Gehalt der deutschen Konsumweine an schwefliger Säure ist festzusetzen auf 200 mg gesamte und 50 mg freie schweflige Säure im Liter.
2. Nur Konsumweine, die in den Verkehr gelangen, sollen von dieser Regelung betroffen werden.
3. Als Konsumweine sind diejenigen Weine anzusehen, deren Alkoholgehalt, vermehrt um die dem noch vorhandenen unvergorenen Zucker entsprechende Alkoholmenge, nicht mehr beträgt als 10 g in 100 ccm Wein.
4. Für Weine mit höherem Alkoholgehalt (Hochgewächse, Ausleseweine u. dergl.) für Ausschankweine (d. h. im offenen Anbruch liegende Weine), sowie für ausländische Weine ist vorerst von einer Begrenzung des Gehaltes an schwefliger Säure abzusehen, da die bisherigen Erhebungen für eine Entscheidung hierüber nicht ausreichen.
5. Von einer Begrenzung des Gehalts der schwefligen Säure in Traubenmosten und Traubenmaischen ist abzusehen.

Wenn bei diesen Beschlüssen die Ausschankweine ausgenommen sind, so hat das seinen Grund darin, dass diese, um sich im Anbruch zu halten, stärkere Schwefelung erfordern. Dass hierbei, speziell auch bei dem noch nicht ausgegorenen „Federweissen“, nicht selten das zulässige Maß überschritten wird, ist nicht zu leugnen³⁾. Edelweine aus sehr süßen Trauben, bei denen ein Teil des Zuckers unvergoren erhalten bleiben soll und die doch nicht so viel Alkohol enthalten sollen, dass dadurch die Gärung unterbunden wird, müssen ebenfalls stärker geschwefelt werden. Aehnliche Verhältnisse bedingen auch bei manchen Auslandsweinen, z. B. Sauternes, die in dem Beschluss 4 ausgesprochene Ausnahmestellung.

Die fortgesetzten statistischen Erhebungen⁴⁾ ergeben, dass für Qualitätsweine (ausser den Pfälzer Weinen) mit mehr als 10% Alkohol 350 mg gesamtschweflige Säure und für Ausschankweine ausser den Elsass-Lothringer Weinen 200 mg als Grenzzahl angenommen werden kann.

1) Sie könnte auch durch Zusatz von Sulfiten in den Wein gelangen. Ein solcher gehört in Deutschland nicht zur erlaubten Kellerbehandlung. Auch ausländische Weine, die einen solchen Zusatz erfahren haben, dürfen nach den Ausführungsbestimmungen zu § 13 des Weingesetzes (S. 110) nicht in Verkehr gebracht werden, weil Sulfit zu den nach den Ausführungsbestimmungen zu § 10 verbotenen Stoffen gehören.

2) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 42, 27 (1912); ebenda von 16—27 finden sich die statistischen Grundlagen.

3) Vergl. S. 120.

4) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 46, 8 (1913).

Chlor. Die Häufigkeitsstatistik über den Chlorgehalt der Weine ergab, dass von 316 Weinen im Liter enthielten:

Gramm Chlor	0,01 und darunter	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	mehr als 0,12
Prozente der Weine	15,4	10,2	10,8	12,6	8,9	13,9	7,7	3,7	5,8	1,2	1,8	1,2	6,8

Wie man sieht, gehen demnach immerhin nicht wenige der Weine über das auf S. 146 mitgeteilte Maximum hinaus. Zum Teil handelt es sich hierbei überhaupt um mineralstoffreiche Peronosperaweine. Für die Beurteilung des Weines kann der Chlorgehalt eigentlich nur in Frage kommen, wenn es sich darum dreht, ob dem Wein zur Erhöhung seines durch Verdünnung zu stark verminderten Aschengehaltes Kochsalz zugesetzt ist.

Die Kommission von 1884 hat (unter Berücksichtigung des damals noch erlaubten Zusatzes von Kochsalz bei der Schönung) angegeben:

Weine, welche mehr als 0,05 g Kochsalz in 100 *ccm* (entsprechend 0,3 g Chlor im Liter) enthalten, sind zu beanstanden.

Diese Grenzzahl erscheint heute für alle gewöhnlichen Fälle erheblich zu hoch. Unter besonderen Umständen, bei Weinen, die aus am Meerufer wachsenden, durch den Wind mit Seewasser bespritzten Trauben gewonnen werden, kann der Chlorgehalt ebenfalls erhöht sein. Aber auch in diesem Falle beträgt er nicht mehr als 0,3 g im Liter.

Bei gezuckerten Weinen kann eine Steigerung des Chlorgehaltes auch von Wasser mit hohem Gehalt an Chloriden herrühren, dementsprechend wird dann auch der Aschengehalt absolut und wohl auch im Verhältnis zum Extrakt erhöht erscheinen.

Phosphatrest. Die Häufigkeitsstatistik (mit Ausnahme der Süssweine) ergibt, dass von 2580 Weinen im Liter enthielten:

Gramm PO ₄	unter 0,09	0,10—0,19	0,20—0,29	0,30—0,39	0,40—0,49	0,50—0,59	0,60—0,69	0,7 und darüber
Prozente der Weine	1	4,1	16	23,6	23,6	15,1	10,2	6,4

Ueber die Bedeutung des Phosphatrestes bei der Süssweinbeurteilung s. S. 162 u. 166. Für die Beurteilung der nichtsüssen Weine hat der Phosphatrest nur geringe Bedeutung (s. jedoch S. 159).

Borsäurebestimmungen liegen bisher nur sehr wenige vor, doch kann aus der schwachen Reaktion, welche durchweg bei der qualitativen Prüfung erhalten wird, geschlossen werden, dass der Gehalt nur ein sehr geringer ist. Ein nennenswerter Gehalt dürfte deshalb auf Zusatz von Borsäure zu schliessen gestatten.

Der geringe **Kieselsäuregehalt** ist für die Beurteilung ohne Bedeutung.

Kalium. Die Häufigkeitsstatistik ergibt, dass von 594 Weinen enthielten in einem Liter:

Gramm Kalium	bis 0,19	0,20-0,39	0,40-0,59	0,60-0,79	0,80-0,99	1,00-1,19	1,20-1,39	1,40 und mehr
Prozent der Weine	2	7,6	27,9	33,7	15,2	8,4	3,5	3,3

Auch hier überschreiten die Werte das S. 146 angegebene Maximum ein wenig. Der Kaliumgehalt kann infolge der Ausscheidung von Weinstein niedriger werden. Er kann auch, wenn sich etwas Weinstein löst, wieder zunehmen und somit ziemlich stark schwanken. Eine Erhöhung kann bei mit kohlen-saurem Calcium oder neutralem weinsaurem Kalium entsäuertem Wein eintreten. Letztere beiden Entsäuerungsarten gehören nicht zur erlaubten Kellerbehandlung. Das Kalium bildet den Hauptteil der Kationen in der Weinasche.

Sein Verhältnis zu den übrigen Mineralstoffen wird auch beim Entsäuern mit kohlen-saurem Kalk dadurch verändert, dass sich weinsaures Calcium ausscheidet und sich äpfelsaures Kalium bildet, auch bei gegipsten und phosphatierten Weinen ändert sich sein relatives Verhältnis zur Gesamtaschenmenge.

Natrium. Die Häufigkeitsstatistik zeigt, dass von 170 Weinen enthielten in einem Liter:

Gramm Natrium	0,04 und weniger	0,05—0,09
Prozent der Weine	95,9	5,1

Der S. 146 angegebene Maximalwert erscheint dem gegenüber abnorm hoch.

Der an und für sich geringe Natriumgehalt kann durch Zusatz von Kochsalz wesentlich erhöht werden. Ebenso natürlich bei einer Entsäuerung mit Natriumcarbonat, die allerdings verboten ist.

Calcium. Hinsichtlich der Verteilung innerhalb der Grenzen, in der die Werte schwanken, ergibt die nachstehende Zusammenstellung, dass von 614 Weinen enthielten Gramm im Liter:

Calcium	0,04 und weniger	0,05—0,09	0,10—0,14	0,15—0,19	0,20—0,24	0,25—0,29	0,30 und mehr
Prozent der Weine	5,2	52,1	33,6	5,9	2,1	0,8	0,3

Bei dem Calcium würde eine wesentliche Erhöhung von einer nach § 3 des Weingesetzes zulässigen Entsäuerung mit kohlen-saurem Kalk her-rühren können, wenn mehr Calciumcarbonat zugesetzt wird als der vor-handenen Weinsäure entspricht.

Magnesium schwankt nur zwischen verhältnismäßig engen Grenzen; von 619 Weinen enthielten im Liter Gramme:

Magnesium	bis 0,04	0,05—0,09	0,10—0,14	0,15—0,19
Prozent der Weine	3	54,1	40	2,9

Eine wesentliche Ueberschreitung der oberen Grenze beim Magnesium würde einen Anhalt zur Annahme eines verbotenen Zusatzes löslicher Magnesiumverbindungen bieten.

Bei dem **Aluminium** ist zu beachten, dass kleine Mengen desselben, bis etwa 0,004 g, auch bei Verwendung guter Klärerde in den Wein gelangen können.

Ein absichtlicher oder fahrlässiger Zusatz einer Aluminiumverbindung kann nur als erwiesen angesehen werden, wenn die Aluminiummenge erheblich gesteigert gefunden wurde.

Die **Eisenmenge** im Wein kann durch in das Innere des Fasses ragende Nägel oder Schrauben der Fasstürchen, eiserne Schraubenspindeln der Keltern etc., von denen etwas Eisen gelöst wird, erhöht werden. Unter Umständen tritt dann eine Neigung des Weines zum Schwarzwerden auf.¹⁾

Bei der im allgemeinen noch geringen Anzahl von Eisenbestimmungen im Wein entbehren die namentlich früher mehrfach veröffentlichten Anpreisungen gewisser Weine als besonders eisenhaltige insofern meist der Begründung, als möglicherweise, ja sogar wahrscheinlich, die meisten anderen Weine ebenso hohe Eisengehalte zeigen dürften.

B. Beurteilung der Weine auf Grund der Untersuchungsergebnisse der Analyse.

Die Beurteilung eines Weines auf Grund der chemischen Analyse wird je nach der Lage des Falles nur eine allgemeinere oder eine speziellere sein können.

Das hängt wesentlich davon ab, welche Veranlassung zur Untersuchung des Weines vorliegt. Ist die Frage zu entscheiden ist, ob es sich um einen normalen oder einen kranken, bezw. verdorbenen Wein handelt, oder soll festgestellt werden, ob ein auf Grund der Zungenprobe, oder der Buchkontrolle oder sonstiger Anhaltspunkte erhobener Verdacht in einer bestimmten Richtung auch nach der chemischen Zusammensetzung des Weines gerechtfertigt erscheint, oder handelt es sich darum festzustellen, ob die seitens des Verkäufers gemachten Angaben über Naturreinheit, Herkunft etc. richtig sind, bezw. richtig sein können, so wird die Begutachtung natürlich von Fall zu Fall eine verschiedene sein müssen.

Man wird diesen Verhältnissen schon bei dem Umfang der Analyse Rechnung tragen und wird unter Umständen durch Zusammenhaltung der analytischen Daten mit anderweitigen Feststellungen auch dann zu bestimmten Schlüssen gelangen können, wenn die Analysenergebnisse

¹⁾ s. S. 6 und 10.

allein hierzu nicht ausreichen. So kann man z. B. nicht selten aus den Analysendaten Anhaltspunkte dafür gewinnen, ob die Angaben über das Maß der vorgenommenen Zuckering richtig sein können, etc.

Wenn in der amtlichen Anweisung unter I 9 (s. S. 4, s. auch S. 12) bestimmt ist, dass bei der Begutachtung auf Aussehen, Geruch und Geschmack Rücksicht zu nehmen ist, so möchte ich darauf hinweisen, dass damit dem chemischen Sachverständigen nicht ohne weiteres die Befugnis zugesprochen ist, als Zungensachverständiger zu fungieren. Diese Art der subjektiven Beurteilung erfordert persönliche Anlage, Erfahrung und Schulung, die ja wohl bei derselben Person, die als chemischer Sachverständiger berufen ist, ihr Urteil abzugeben, vorhanden sein können, die aber keineswegs mit der Sächkenntnis in chemischer Beziehung vereint sein müssen. Der Chemiker wird deshalb gut tun, in dieser Hinsicht ernste Selbstkritik zu üben, und wenn er nicht wirklich die Qualitäten eines Zungensachverständigen hat, sich bei der „Berücksichtigung von Geruch und Geschmack“ einer weisen Mäßigung zu befleißigen.

Bei der Beurteilung auf Grund des objektiven Ergebnisses der Analyse können folgende Fragen in Betracht kommen: a) Sind dem Weine fremde Stoffe zugesetzt, die an und für sich im Weine nicht vorkommen? b) Lässt sich aus der Menge der einzelnen Bestandteile, die an und für sich im Weine vorkommen können, schliessen, ob der Wein unzulässige Veränderungen oder Zusätze erfahren hat, oder ob die Zusammensetzung mit der Bezeichnung des Weines übereinstimmt, ob Naturwein, eines bestimmten Jahrgangs, einer bestimmten Lage, ob ein innerhalb der zulässigen Grenzen gezuckerter Wein vorliegt u. dergl.? c) Ist der Wein krankhaft verändert?

Diese verschiedenen Fragen erfordern eine etwas andere Behandlung bei der Beurteilung der gewöhnlichen Weine, der Dessertweine und der Schaumweine. Ich bespreche sie deshalb in gesonderten Abschnitten.

§ 66.

Gewöhnliche stille Weine.

a) Sind dem Wein fremde Stoffe zugefügt, welche im Wein an und für sich nicht vorkommen?

In diesem Falle genügt der qualitative Nachweis.

Je nach der Lage des Falles wird man die Zahl der anzustellenden qualitativen Reaktionen grösser oder kleiner wählen, aber nur in Ausnahmefällen die Prüfung auf alle in der amtlichen Anweisung aufgeführten Stoffe oder gar über den Kreis derselben hinaus ausdehnen. Man wird deshalb, falls die angestellten Reaktionen nicht den Beweis der Anwesenheit eines fremden Stoffes ergeben haben, immer nur sagen können: Die qualitativen Reaktionen geben keinen Grund zur Beanstandung.

Von den unter I 9 b S. 4 angeführten Stoffen genügt der positive Ausfall der Reaktion zur Beanstandung bei: fremden Farbstoffen, fremden rechtsdrehenden Stoffen, unreinem Stärkezucker, Dextrin, Saccharin, Benzoesäure, Zimtsäure, Formaldehyd, Fluor. Auch bei Bouquetstoffen genügt der Nachweis zur Beanstandung. Ob und wie bei letzteren der Nachweis geführt werden kann, lässt sich allgemein nicht angeben. Bis zu einem gewissen Grade kann die Bestimmung des Estergehaltes (S. 46) Anhaltspunkte gewähren.

Als nicht im Wein an sich vorkommend, ist auch die Salpetersäure (bezw. der Nitratrest) zu nennen. Ihr Nachweis lässt in der Regel

darauf schliessen, dass nitrathaltiges Wasser in den Wein gelangt ist. Nach Borgmanns Studien tritt aber auch dann unter Umständen eine Salpetersäurereaktion ein, wenn ein absichtlicher und beträchtlicher Zusatz nicht stattgefunden hat. Es kann demnach, auch wenn es sich nur um die Frage handelt, ob ein Naturwein vorliegt, eine Salpetersäurereaktion allein kein Grund zu einer Beanstandung sein, da sie auch auf die Verwendung nitrathaltigen Schwenkwassers etc. zurückgeführt werden kann. (Unter Umständen kann hier die quantitative Bestimmung zu bestimmteren Schlüssen führen.)

Aus diesen Gründen hat auch die Ausgestaltung der Methode, so dass auch Spuren aufgefunden werden können, keinen praktischen Wert.

Aus einer Salpetersäurereaktion schliessen zu wollen, es sei hygienisch unzulässiges Wasser verwandt worden und der Wein sei somit zu beanstanden, wie es einzelne Chemiker getan haben, ist vollständig unangängig, da eine Beanstandung von Trinkwasser nur auf einen Gehalt an Nitraten hin nicht gerechtfertigt ist.

Bei den folgenden Stoffen: Salizylsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Borsäure, Kupfer, Blei, Arsen und Zink genügt in den meisten Fällen der Eintritt einer erheblichen Reaktion als Beweis eines künstlichen Zusatzes, da diese Stoffe nur höchstens in sehr geringen Mengen als natürliche Bestandteile im Wein vorhanden sind. Bei der Citronensäure hat allerdings Mayrhofer in den 1912er rheinhessischen Weinen durchweg positive Reaktionen nach Denigès, Möslinger und Schindler erhalten und die charakteristischen Calciumcitratkristalle hergestellt. Von französischen Forschern finden sich Angaben über die Menge der Citronensäure, wonach sie 0,15—0,18—0,45 und in einem Jungwein 0,65 g im Liter fanden. Kunz gibt als oberste Grenze des Citronensäuregehaltes 0,08 g im Liter an. Im Zweifelsfall und wenn es sich um einen endgültigen Beweis handelt, muss bei diesen Stoffen eine quantitative Bestimmung ausgeführt werden.

Anhaltspunkte über die Mengen von Arsen, Kupfer und Blei, die sich im Wein finden können, sind beim Most (S. 120) gegeben. Im Wein fand von der Heide höchstens 0,5 mg Arsen im Liter.

In Bezug auf die Salicylsäure sind zwar neuerdings von einigen Mitgliedern der Weinstatistikkommission Zweifel daran ausgesprochen worden, dass sie als natürlicher Bestandteil des Weines vorkommt. Abgesehen von dem sicheren Nachweis der Salicylsäure im Portwein ist es auch nach anderen Literaturangaben und auch nach meinen Erfahrungen als feststehend zu bezeichnen, dass in völlig reinen Naturweinen Salicylsäure vorkommen kann. Die Menge derselben dürfte aber 1 mg pro Liter nicht überschreiten¹⁾. Mayrhofer hat in Tresterwein bis 1,5 mg festgestellt. Hinsichtlich der übrigen höchstens in Spuren natürlich im Wein vorkommenden Stoffe finden sich in der Literatur quantitative Angaben nicht.

In Bezug auf die Umstände, unter denen, oder die Zwecke, warum die genannten fremden Stoffe in den Wein gelangen, bezw. ihm zugesetzt werden können, bemerke ich folgendes:

Farbstoffe werden meist absichtlich zugefügt, namentlich bei Rotweinen, um eine blasse Farbe zu verdecken, die z. B. die Folge eines Verschnitts mit Weisswein, eines grösseren Wasserzusatzes, z. B. bei der sog. Mouillage (s. S. 158) oder dergl. ist. Sie kann auch bei Weissweinen,

¹⁾ Vergl. Ztschrift. f. anal. Chem. **41**, 66 (1902), **43**, 452 (1904).

namentlich weissen Dessertweinen, erfolgen, um ihnen den Schein einer besseren Beschaffenheit zu geben. Sie kann auch die Folge der Anwendung, nicht den Anforderungen des Weingesetzes entsprechenden Zuckers (nicht-färbend) sein. Letzteres ist neuerdings verschiedentlich bei Benutzung Saccharin enthaltenden Zuckers beobachtet worden.¹⁾

Fremde rechtsdrehende Stoffe, Dextrine, können entweder absichtlich zur Extrakterhöhung zugefügt sein, um einen zu grossen Wasserzusatz zu verschleiern, oder sie sind die Folge der Anwendung von nicht technisch reinem Stärkezucker, bzw. von Verschnitten mit Malzwein, oder des Vorliegens von Malzwein statt Traubenwein. Auch Invertzucker (wie das neuerdings namentlich beim Kunsthonig festgestellt wurde) ist häufig nicht frei von solchen Stoffen. Saccharin dürfte absichtlich wohl nur Süss- oder Schaumweinen an Stelle von natürlichem oder zugefügtem Rohrzucker zugesetzt werden. In nichtsüssen Weinen ist es neuerdings mehrfach gefunden worden, infolge der Anwendung saccharinhaltigen Zuckers¹⁾. Dieses merkwürdige Erzeugnis der Nachkriegszeit dürfte wohl für die Zukunft aus dem Verkehr verschwinden. Zimtsäure, Benzoesäure, Formaldehyd, Fluor und auch zugesetzte Borsäure, Ameisensäure und Salicylsäure sind, wenn sie sich finden, wohl immer zum Zweck der Konservierung dem Weine zugefügt worden. Es kann allerdings auch sein, dass sie z. B. einem Schönungsmittel zugesetzt wurden, um es haltbar zu machen, und so in den Wein gelangten.

Citronensäure wird zur Verdeckung einer zu weit gehenden Herabsetzung des Säuregehalts durch Verdünnung zugefügt. Arsen, Kupfer und Blei können durch Schädlingsbekämpfungsmittel auf die Trauben und so in den Wein gelangen (s. S. 120). Ausserdem kann Arsen durch Verwendung arsenhaltiger Schwefelschnitte beim Schwefeln des Weines, Kupfer und Zink aus Kellergeräten aus Kupfer, bzw. Messing, die nicht genügend verzinnt sind, Blei und Zink aus Gummischläuchen (die, wenn sie blei- oder zinkhaltig sind, allerdings zum Leiten von Wein verboten sind), in den Wein übergehen. Eine Zeitlang ist auch ein Weinschönungsmittel, bestehend aus Zinksulfat und Kaliumferrocyanid angepriesen worden, bei dem angeblich alles Zink und alles Ferrocyanid als Niederschlag ausgeschieden werden sollte. Diese höchstens bei Anwendung genau äquivalenter Mengen theoretisch mögliche völlige Ausfällung tritt aber in der Praxis nicht ein, so dass beide Bestandteile bis zu einem gewissen Maße in dem Wein verbleiben können.

Analog dem eben gesagten hinsichtlich des Nachweises eines Zusatzes fremder Stoffe wird man auch verfahren, wenn es sich bei weinhaltigen oder weinähnlichen Getränken und Schaumweinen um den Nachweis handelt, dass die in den Ausführungsbestimmungen zu § 10 und 16 (S. 110) verbotenen Stoffe nicht angewandt sind. Bei den nicht schon beim Wein oben besprochenen Stoffen handelt es sich hier übrigens um Stoffe, die kaum jemals angewendet worden sind. (Ihre Aufzählung stammt noch aus dem ersten Weingesetztentwurf, bei dem man die gesundheitsschädlichen Stoffe beim Wein verbieten wollte.)

¹⁾ Zucker, der geringe Mengen Saccharin enthielt und mit Eosin rosa gefärbt war, kam während des Waffenstillstandes aus Holland in grossem Maße zur Einfuhr, da die Entente die Einfuhr reinen Zuckers nicht gestattete. Aus dem gleichen Grunde führten damals belgische Firmen grosse Mengen Invertzucker in Deutschland ein.

b) Bei der zweiten Frage: **Lässt die quantitative Zusammensetzung auf unzulässige Veränderungen oder Zusätze von an sich auch im Naturwein vorkommenden Stoffen schliessen, oder entspricht sie der Bezeichnung des Weines?** liegt die Sache so, dass, wenn ein oder einige Bestandteile die Grenzen oder gegenseitigen Verhältnisse erheblich überschreiten, die bei normalen Erzeugnissen vorkommen können, ohne weiteres Beanstandung eintreten muss. Im anderen Fall wird die Begutachtung um so bestimmter ausfallen können, je umfassender einerseits die Analyse ist, je bestimmter andererseits die Bezeichnung der Probe lautete und je grösser und besser endlich das statistische Vergleichsmaterial ist. Man muss aber gerade in letzterer Beziehung immer beachten, dass die statistischen Feststellungen sich häufig nur auf Jungweine und auf die besseren Erzeugnisse beziehen, und dass unter Umständen, auch aus unmittelbar benachbarten Parzellen, im gleichen Jahre je nach der Pflege der Weinberge stärker voneinander abweichende Erzeugnisse geerntet werden können, als man gewöhnlich annimmt.

Wenn man die oben in § 49--65 angegebenen, bei den verschiedenen Naturweinen beobachteten Grenzwerte ins Auge fasst, könnte man zunächst leicht zu der Meinung kommen, dass die möglichen Schwankungen so gross seien, dass eine Begutachtung kaum möglich wäre. Vergewenwärtigt man sich aber, dass die extremen Werte doch immer nur Ausnahmen darstellen, so wird man auf Grund der Häufigkeitsstatistik doch zu wesentlich sichereren Urteilen gelangen können. Namentlich wenn man sich auch die gegenseitigen Beziehungen vor Augen hält.

Handelt es sich in einem speziellen Fall darum, zu entscheiden, ob ein **Naturwein** vorliegt, so muss man sich zwar darüber klar sein, dass die Analyse in sehr vielen Fällen nicht den Beweis liefern kann, dass dem Wein keinerlei Zusätze gemacht sind, dass man aber doch häufig aus der Uebereinstimmung der Werte mit den bei Naturweinen beobachteten mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit sich für das Vorliegen von Naturwein entscheiden und demnach aussprechen kann: Die Analysenergebnisse geben keinerlei Anlass, an der Naturreinheit zu zweifeln.

Man wird in diesem Fall, soweit es die Umstände erlauben, nicht nur die oben angegebene Häufigkeitsstatistik hinsichtlich der einzelnen Stoffe heranziehen, sondern auch im einzelnen, soweit sie zu erlangen sind, die Werte vergleichen, welche bei Weinen des gleichen Jahrgangs, der gleichen Gemarkung und der gleichen Weinbergslage gefunden wurden. Sind Zahlen des gleichen Jahrgangs nicht zu erlangen, so muss man solche von Jahren ähnlicher Güte, stehen solche von gleicher örtlicher Herkunft nicht zur Verfügung, so muss man die Werte benachbarter Lagen oder Gemarkungen heranziehen¹⁾. Bestimmte Regeln, ausser dem oben bei den einzelnen Bestandteilen gesagten, lassen sich hierfür nicht geben.

Nur darauf sei hingewiesen, dass man bei Weinen, die (wenn auch bei Naturweinen beobachtete aber doch) ungewöhnliche Werte ergeben, mit dem Zweifel nicht zurückhalten soll, auch wenn man keine direkte Beanstandung aussprechen kann.

Liegen Zweifel an der Naturreinheit des Weines vor, ohne dass sie auf Grund der Zahlenwerte zur sicheren Beanstandung führen können, so ist eine etwa auftretende positive Reaktion auf Nitratrest geeignet, die Zweifel wesentlich zu verstärken.

¹⁾ Soweit sie veröffentlicht sind, bieten die bereits vielfach erwähnten Untersuchungen der deutschen Weinstatistikkommission hierfür ein reiches Vergleichsmaterial.

Im übrigen ist klar, dass, je genauer der Wein bezeichnet ist, um so enger die Grenzen gezogen sind, innerhalb deren die Zahlen liegen müssen.

Für den Fall, dass man noch unvergorenen Rohrzucker in dem Wein sicher findet, kann kein Naturwein, unter Umständen aber ein nicht zu beanstandender gezuckerter Wein vorliegen.

Bei den Schwankungen in der Zusammensetzung der Weine kann man natürlich nie sicher sein, ob nicht, trotz Uebereinstimmung der analytischen Werte mit Naturwein, doch ein gezuckerter Wein vorliegt.

Im Anschluss an die Besprechung normaler Weine erwähnen wir die Trubweine, bezw. Hefepressweine, d. h. Weine, die sich beim längeren Stehen der dickflüssigen Hefe über derselben absondern und von ihr abgezogen sind, bezw. die durch Auspressen der dickflüssigen Hefe in Pressbeutel gewonnen werden. Sie zeichnen sich nach Kulisch durch hohe Gehalte an Extrakt, Asche, Stickstoff und Phosphorsäure aus. Baragiola fand in solchen Trubweinen gegenüber den dazu gehörigen Weinen mehr Extrakt, weniger Asche, mehr Stickstoff und mehr Phosphorsäure.

c) Ist auf Grund der gemachten Angaben, oder der analytischen Werte¹⁾ anzunehmen, dass kein Naturwein vorliegt, so ist weiter die Frage zu prüfen, ob ein innerhalb der erlaubten Grenzen verbesserter Wein, oder ein Erzeugnis vorliegt, das nach einem unerlaubten Verfahren hergestellt ist.

Als erlaubt ist in erster Linie die Zuckering entsprechend § 3 des Weingesetzes (S. 105) zu betrachten, ferner die Entsäuerung mit reinem, gefälltem, kohlen saurem Kalk und das Schwefeln. Die übrigen erlaubten Verfahren der Kellerbehandlung dürften nur in Ausnahmefällen einen Einfluss auf die zahlenmäßig feststellbare Zusammensetzung des Weines haben.

Hinsichtlich der Zuckering des Weines kann die chemische Analyse natürlich höchstens über das Maß des Zucker- und Wasserzusatzes ein Urteil gewähren. Man muss sich bei dieser Frage vor Augen halten, dass zu beanstanden ist: die überflüssige Zuckering, die übermäßige Zuckering, bezw. Erhöhung des Alkoholgehaltes und die zu weit gehende Verdünnung mit Zuckerwasser.

Man wird demnach zunächst fragen müssen, wie war das Gärgut zusammengesetzt? indem man die ursprünglichen Oechslegrade und den ursprünglichen Gehalt an titrierbarer Säure zurückberechnet. Also $\text{Alkohol} \times 10 = \text{Oechslegrade}$ [bei jungen Weinen wird man, um zu keinem falschen Schluss zu kommen, bezw. keine falsche Beschuldigung zu erheben, zweckmäßigerweise in der auf S. 21 angegebenen Art hiervon noch einen Abzug zu machen haben]¹⁾ und nichtflüchtige Säure + $\frac{5}{6}$ (Milchsäure) + 1,5 = ursprüngliche Mostsäure.

Diese Werte muss man vergleichen mit denen, welche in guten Jahren bei Mosten gleicher Herkunft (Gemarkung Weinbergslage) beobachtet worden sind. (Vergl. S. 112.)

¹⁾ z. B. wenn es sich um Wein eines geringen Jahrgangs handelt, bei dem die Werte in den nur bei guten Jahrgängen beobachteten Grenzen liegen.

Liegen, wie dies bei gerichtlichen Fällen häufig der Fall ist, Angaben über das ursprüngliche Oechslegewicht (Angaben über den Säuregehalt des Mostes fehlen leider meistens) und das angebliche Maß der Vermehrung mit Zuckerwasser vor, so kann man aus letzteren berechnen, wie gross der Säuregehalt des Mostes war. Aus diesen Daten ergibt sich dann, ob tatsächlich eine Zuckerung erforderlich war (bezw., namentlich wenn man die Moststatistik des betreffenden Jahrgangs zum Vergleich heranziehen kann, ob die Angaben über Mostgewicht und Zuckerwasserzusatz stimmen können).

Die Frage der übermäßigen Zuckerung (bezw. Alkoholvermehrung) kann schon direkt aus dem Vergleich des Alkoholgehaltes mit dem von Wein guter Jahrgänge gleicher Herkunft entschieden werden.

Gegebenen Falles kann natürlich ein zu hoher Alkoholgehalt auch durch direkten Spritzusatz bedingt sein. Hier ist das Alkohol- Glycerinverhältnis heranzuziehen.

Ob eine übermäßige Vermehrung²⁾ stattgefunden hat, kann einerseits dadurch entschieden werden, dass man feststellt, ob eine Herabsetzung des Säuregehaltes unter das erforderliche Maß erfolgt ist, indem man die, wie oben angegeben, zurückberechnete Säure des Gärgutes mit dem Säuregehalt der Moste guter Jahrgänge gleicher Herkunft vergleicht, bezw. mit den Säuregehalten, die nach S. 112 bei rationeller Verbesserung zweckmäßig nicht unterschritten werden (etwa 10 pro Mille), denn von diesem Säuregehalt wird durch den natürlichen Abbau noch ein nicht unerheblicher Teil entfernt.

Andererseits ist, da nach den neueren Erfahrungen auch beim Zusatz der grössten Mengen Zuckerwasser, welche das Gesetz zulässt, weder der Extrakt- noch der Säuregehalt wesentlich gegen die Werte des ungezuckerten Weines herabgesetzt wird (teils infolge der Glycerin- und Bernsteinsäurebildung, teils infolge davon, dass sich weniger Weinstein und auch sonstige Stoffe ausscheiden, als beim ungezuckerten Wein), eine Herabsetzung der Werte für Extrakt, Mineralstoffe, Säurerest nach Möslinger und totalen Extraktrest (siehe S. 127) immer ein starkes Verdachtsmoment für Ueberstreckung des Weines.

Indem ich mich auf diese allgemeinen Anhaltspunkte beschränke, bemerke ich, dass auch bei dieser Frage das Urteil um so sicherer ist, je genauer alle sonstigen Umstände bekannt sind. Sodass z. B. ein gezuckerter Wein ohne nähere Bezeichnung (bezw. wenn er nur als Rheinwein oder dergl. bezeichnet ist) auf Grund der Analysenzahlen nicht beanstandet werden kann, während derselbe Wein bei genauer Herkunftsbezeichnung unter Umständen zu beanstanden ist.

Findet man in einem solchen Wein einen hohen Chlorgehalt, der auf Zusatz von Kochsalz, zur Korrektur zu starker Herabsetzung der

1) Findet sich noch unvergorener Zucker in bestimmbarer Menge, so ist dieser bei der Rückberechnung der Oechslegrade natürlich zu berücksichtigen.

2) Beim Nachweis eines Wasserzusatzes zieht man in Frankreich und Italien die Summe, bezw. das Verhältnis von Alkohol (Mass %) und Säure (ber. als H_2SO_4) heran. Die Summe liegt bei Naturweinen meist zwischen 13 und 17. Das Verhältnis Alkohol:nichtflüchtiger Säure ist je nach der Herkunft nicht höher als 1—5,6. Da die Regeln nur bei Kenntnis der Verhältnisse des Abstammungsortes der Weine anwendbar und mangels Erfahrung auf Deutsche Weine einstweilen nicht übertragbar sind, begnüge ich mich auf dieselben hinzuweisen. (Vergl. Ztschrft. f. analyt. Chem. 61, 361 (1922).

Asche¹⁾, hindeutet, oder einen hohen Glyceringehalt, der das neutrale Extrakt erhöht, oder schliesslich bei niedrigem Möslingerschen Säurerest einen normalen Säuregehalt und einem relativ hohen Weinsäuregehalt, so deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass versucht wurde, bei einem ursprünglich zu stark verdünnten Wein die analytischen Werte wieder denen normaler verbesserter Weine gleichzumachen.

Liegen Verdachtsmomente dieser Art vor, so kann bei normalem Möslingerschen Säurerest auch der Nachweis einer Spuren überschreitenden Menge von Citronensäure zum Beweis der Korrektur einer vorhandenen Ueberstreckung dienen.

In bezug auf die **Kellerbehandlung** ist folgendes zu sagen:

Ob von dem an und für sich erlaubten Schwefeln oder Entsäuern ein übertriebener und daher unzulässiger Gebrauch gemacht worden ist, ergibt sich einerseits aus dem Gehalt an schwefliger Säure und Schwefelsäure (Sulfatrest), bezw. Alkalität der Asche, (siehe S. 131), andererseits aus dem fast völligen Fehlen der Weinsäure, eventuell der Erhöhung der Asche und des Calciumgehaltes. (Siehe S. 113, Anmerkung 2.)

Das bei gewissen Dessertweinen, z. B. dem Sherry, zulässige Gipsen erhöht den Aschen- und Sulfatrestgehalt und erniedrigt die Aschenalkalität. Die Weinsäure wird erniedrigt, während der Kaliumgehalt hoch bleibt.

Beim Schönen kann unter Umständen ein Teil des Klärmittels, Hausenblase, Gelatine etc., im Wein gelöst bleiben. Hierdurch wird der Extraktgehalt und der Stickstoffgehalt erhöht. In diesem Fall entsteht auf Zusatz von Tannin zum Wein ein Niederschlag.

Wird der Wein über nicht oder nicht genügend ausgewaschene Holzkohe filtriert, so kann eine Säureabstumpfung und eine Erhöhung (eventuell auch, durch Weinsteinausscheidung, Erniedrigung) des Kalium- (unter Umständen auch des Aschen-) gehaltes eintreten.

Eine merkliche Erhöhung des Alkoholgehaltes durch die zulässige Kellerbehandlung kann nicht eintreten. Nur bei dem zur Ausfuhr bestimmten Wein (und bei Dessertwein, der weiter unten besprochen wird) darf bis zu 1 Volumprozent Alkohol zugesetzt werden. Hoher Alkoholgehalt sowohl absolut, als auch im Vergleich mit der Glycerinmenge, deutet auf Alkoholzusatz. Ein verhältnismässig hoher gleichzeitiger Säuregehalt verstärkt diesen Verdacht.

Neben dem Ueberschreiten der zulässigen Grenzen oder dem Nichteinhalten der Vorschriften bei den an sich erlaubten Verfahren des Zuckerns und der Kellerbehandlung können auch **Veränderungen** des Weines in Frage kommen, **die unter allen Umständen verboten sind.**

Das Alkoholisieren (das nur bei Dessertweinen erlaubt ist und dort speziell besprochen wird) auch in der früher, namentlich bei ausländischen Rotweinen vielfach geübten Form der Mouillage, das heisst gleichzeitige Versetzung mit Wasser und Alkohol, ist an den oben (S. 153) erwähnten Merkmalen zu erkennen, bei der Mouillage unter Umständen auch an der gleichzeitigen Herabsetzung von Extrakt, Asche und Säure (wobei allerdings zu beachten ist, dass die angewandten Weine recht extrakt- und aschereich gewesen sein können).

¹⁾ Zur Bestätigung könnte eine starke Erhöhung des Natriumgehaltes dienen.

Wesentlich wichtiger ist die Herstellung von **Tresterwein** bzw. petiotisiertem Wein (Mischung des ursprünglichen Weines mit Tresterauszügen) oder von **Tresterweinschnitt**.

Als Merkmale derartiger Erzeugnisse sind zu nennen: Hohe Asche und speziell ein mehr als $\frac{1}{10}$ des Extraktes (bzw. mehr als 13 Asche auf 100 Extrakt) betragender Aschegehalt, bei Weisswein hoher Gerbstoffgehalt (mehr wie 0,3 g im Liter, siehe jedoch S. 142—144). Zieht man das vierfache des Gerbstoffgehaltes vom Extraktgehalt ab, so bleibt bei Tresterweinen meist weniger als 1,5 Extrakt (siehe jedoch S. 127). Ist die Weinsäureazidität kleiner als die verdoppelte Alkalität des in Wasser löslichen Anteils der Asche, so deutet das auf die Möglichkeit der Anwesenheit von Tresterwein hin (s. S. 131 unten). Die Zusammensetzung der Asche scheint nach den allerdings nicht zahlreichen Analysen der einzelnen Mineralstoffe in Tresterweinen gegenüber derjenigen der gewöhnlichen Weine namentlich in dem Sinne verschieden zu sein, dass der Phosphatrest im Verhältnis zu den anderen Bestandteilen zurücktritt, der Kaliumgehalt überwiegt. In vielen Fällen kann der Geschmack zur Erkennung des Tresterweins herangezogen werden. Die Grenze zwischen Tresterwein, Tresterweinschnitt und Wein, der auf den Trester angegoren ist und länger auf demselben gestanden hat, ist natürlich fließend.

Die **Rosinenweine** sind in ihrer Zusammensetzung natürlich sehr verschieden, je nachdem sie fast ohne Wasserzusatz oder mit viel Wasser hergestellt sind. Im ersten Falle haben sie den Charakter konzentrierter Weine, hohes zuckerfreies Extrakt, hohe Mineralstoffe, keinen hohen Gerbstoffgehalt, meist im Verhältnis zum Extrakt ziemlich niedrige nichtflüchtige Säure, nicht selten hohe flüchtige Säure. Mit erheblichen Wassermengen hergestellte Rosinenweine zeigen im allgemeinen durchaus dieselben Eigentümlichkeiten der Zusammensetzung, wie die Tresterweine, meist zeigen sie ausserdem bei niedrigem Gehalt an nichtflüchtiger Säure einen relativ hohen Gehalt an flüchtiger Säure. Zuweilen sinkt bei ihnen der Wert des zuckerfreien Extraktes unter die bei Naturweinen beobachtete Grenze und lässt sie dann schon ohne weiteres als „Wein“ beanstandbar erscheinen. Auch beim Rosinenwein kann der Geschmack zur Beurteilung wesentliche Dienste tun.

Die **Obstweine** sind vielfach in ihren analytischen Zahlen und Zahlenverhältnissen den Tresterweinen ähnlich. Sie sind meist durch verhältnismäßig hohe Extraktgehalte ausgezeichnet. Meist zeigen die Aepfel- und Birnenweine ziemlich hohe flüchtige Säuren, nicht selten ist die schweflige Säure, bzw. der Sulfatrest, hoch (doch ist dies natürlich nur eine Folge der Kellerbehandlung). Bei reinem Obstwein fehlt natürlich die Weinsäure gänzlich. Wird dies bei einem zu untersuchenden Getränk beobachtet, so ist der Verdacht, dass Obstwein vorliegt, berechtigt. Es kann jedoch auch, und ohne dass unmittelbar Weinsäure zugesetzt ist, dadurch Weinsäure in Obstwein gelangen, dass man den Most mit Weinhefe, bzw. Drusen, vergären lässt, oder in Weinstein enthaltende Fässer füllt.

Die Beschaffenheit der bis eben zum Fließen eingedampften Extrakte (die man bei der heutigen amtlichen Anweisung bei dem für die Aschenbestimmung eingedampften Anteile beobachten kann) soll sich von der echten Weinextraktes in der Art des Fließens und Aussehens unterscheiden

lassen, doch darf, da diese auch wesentlich durch die Eindampfungsdauer bedingt ist, dieser subjektive Schluss nur mit grosser Vorsicht gezogen werden. Dagegen ist wie bei dem ursprünglichen Getränk der Geschmack so bei dem eingedampften Extrakt der Geruch zur Erkennung von Obstwein mit Erfolg heranzuziehen. Im übrigen sind die auf S. 101 beschriebener speziellen Prüfungen von Bedeutung.

Malzweine dürfen nach den Ausführungsbestimmungen des Bundesrats zu §§ 10 und 16 des Weingesetzes (S. 110), wenn es sich nicht um Dessertwein ähnliche Getränke handelt, nicht unter Verwendung von Zucker und Säure hergestellt werden und dürfen deshalb jetzt nicht mehr in der Art hergestellt werden, die Kulisch¹⁾ seinerzeit mitteilte und die in der analytisch fassbaren Zusammensetzung dem Traubenwein ziemlich ähnliche Erzeugnisse lieferte. Die von ihm mitgeteilten Analysen zeigen neben niedrigem Alkoholgehalt ziemlich niedrige Säure, meist unter der Grenze der Traubenweine liegende Aschengehalte, keine Weinsäure, die nichtflüchtige Säure ist fast ausschliesslich Milchsäure. Wesentlich ist bei allen (durch das Dextrin verursacht) die Rechtsdrehung bei der Polarisation. Auf die Maltonweine komme ich bei den Dessertweinen noch zu sprechen.

Haustrunk darf nach § 11 (S. 106) des Weingesetzes und den Ausführungsbestimmungen zu §§ 4, 11 und 12 (S. 109) des Weingesetzes hergestellt werden aus Traubenmaische, Traubenmost und den Rückständen der Weinbereitung, also im wesentlichen als Tresterwein²⁾. Er darf auch aus getrockneten Weinbeeren (als Rosinenwein), er kann auch unter Zusatz von Citronensäure (siehe S. 109) hergestellt werden, auch darf ihm Obstwein, bezw. Obsttresterwein zugemischt werden. Andere Moststoffe z. B. Tamarinden sind nicht zulässig.

d) **Bei der Frage ob ein normaler, kranker oder verdorbener Wein vorliegt**, ist in vieler Beziehung die äussere Beschaffenheit, wie sie sich durch Aussehen, Geruch und Geschmack erkennen lässt, maßgebend. Ich verweise in dieser Hinsicht auf das oben (S. 6—12) Gesagte. Die Analyse kommt eigentlich nur in Frage, wenn zu entscheiden ist, ob der Wein eine abnorm hohe Menge von flüchtiger Säure enthält. In welcher Weise man die Ergebnisse heranzuziehen hat, ist auf S. 136 angegeben; ich kann hier einfach darauf verweisen. Hinsichtlich der durch den Kahmpilz verursachten Verminderung des Alkohols s. S. 122, des Extraktes S. 128, der Säure S. 132, des Glycerins S. 141.

§ 67.

Dessertweine, Südweine, Süssweine.

Auf Grund eines Vorschlags von L. Grünhut hat der Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker in seiner Versammlung 1914 Leitsätze beschlossen, aus denen ich nachstehend die Teile wörtlich wiedergebe, die sich auf Begriffsbestimmung und Deutung der Analyseergebnisse beziehen. Ueber den zweiten Abschnitt, Grundsätze der Beurteilung, s. S. 163. Diese

¹⁾ Arb. Kais. Gesundh. Amt. 40, 16; Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 26, 705 (1913).

²⁾ Hefeweine durch Vergärung von Zuckerwasser mit flüssiger Hefe werden kaum noch hergestellt, da die früher üblichen Zusätze von Weinsäure und Tannin heute verboten sind. Sie könnten da, wo die Landeszentralbehörden es gestatten, mit Citronensäure versetzt werden. Sie sind extrakt-, säure- und gerbstoffarm, reich an Asche und Stickstoff. Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 2, 742 (1910).

Leitsätze sind aufgestellt unter strikter Zugrundelegung des Wortlautes des Deutschen Weingesetzes von 1909 und beachten in manchen Punkten nicht genügend, dass bei der Beurteilung der Zulässigkeit des Herstellungsverfahrens die Gesetzgebung des Auslandes zu berücksichtigen ist. Infolgedessen sind auch eine Reihe der Leitsätze des Abschnitts II durch Reichsgerichtsentscheidungen als nicht zutreffend erwiesen worden.

Auch hinsichtlich der in Abschnitt I sich immer wieder findenden Bestimmung „hinreichend vergoren“ und der scharfen Unterscheidung zwischen „getrockneten Trauben, desselben Jahrgangs“ die noch unter den Begriff „frische Trauben“ des § 1 des Weingesetzes fallen und Rosinen“, gehen die Leitsätze doch wohl zu weit¹⁾. (S. hierzu auch S. 164).

I. Begriffsbestimmung.

Dessertweine (Südweine, Süssweine) sind solche Weine, die nach einem der nachstehend beschriebenen Verfahren so hergestellt sind, dass ihr Gehalt an Alkohol oder an Zucker oder an Alkohol und Zucker höher ist, als der durch Gärung des unveränderten Saftes frischer, gewöhnlicher Trauben allgemein zu erzielende.

Die Herstellungsverfahren zerfallen in 2 Gruppen:

1. Vergärung von Traubensaft von besonders hoher Konzentration oder Anreicherung gewöhnlichen Weines durch konzentrierten Traubensaft (Konzentrierte Süssweine).
2. Zusatz von Alkohol zu hinreichend weit in der Vergärung vorgeschrittenem Most²⁾, gegebenenfalls auch unter Verwendung konzentrierten Traubensaftes. (Gespritete Dessertweine, auch Likörweine genannt.)

Im einzelnen sind folgende Verfahren im Gebrauch:

1. Konzentrierte Süssweine.

- a) Vergärung des Mostes ausgelesener Trockenbeeren (z. B. Tokaier-Essenz, süsse rheinische Ausleseweine) oder getrockneter Beeren (z. B. Strohweine).
- b) Vergärung des Mostes gemeinsam gelesener gewöhnlicher Trauben und Trockenbeeren (z. B. süsse Szamorodner).
- c) Ausziehen von Trockenbeeren (z. B. Tokaier Ausbruch) oder getrockneten Beeren durch Most und Vergärung des Auszuges.
- d) Ausziehen von Trockenbeeren oder getrockneten Beeren durch Wein.
- e) Vergärung von eingekochtem Most (z. B. vini cotti).

2. Gespritete Dessertweine (Likörweine).

- f) Zusatz von Alkohol, daneben teilweise auch von gespritetem Most²⁾, zu dem hinreichend weit vergorenen Most gewöhnlicher Trauben (z. B. Portwein, süsse Prioratoweine).
- g) Zusatz von Alkohol, daneben teilweise auch von gespritetem Most, zu dem hinreichend weit vergorenen Most von Trockenbeeren oder getrockneten Beeren (z. B. Gold-Malaga).
- h) Zusatz von Alkohol zu dem hinreichend weit vergorenen Auszug von Trockenbeeren oder getrockneten Beeren mit gewöhnlichem Most oder mit gewöhnlichem Wein.
- i) Zusatz von Alkohol, daneben teilweise auch von gespritetem und von eingekochtem Most, zu gewöhnlichem Wein (z. B. Marsala, Madeira, Sherry, Tarragona-Dessertweine).
- k) Verschnitt von Erzeugnissen, die nach den Verfahren f bis i hergestellt sind, mit eingekochtem Wein (z. B. brauner Malaga).

Trockenbeeren im Sinne dieser Begriffsbestimmungen sind die innerhalb des Weinbaugebietes, in dem der Dessertwein bereitet wird, am lebenden Weinstock ohne absichtliche Knickung der Stiele eingetrockneten Beeren.

¹⁾ Vergl. z. B. Zeitschrft. f. d. Untersuch. der Nahrungs- und Genussmittel **26**, 146, Absatz 3 (1914).

²⁾ Vergl. jedoch auch S. 164.

³⁾ In dem Grünhutschen Abschnitt II (hier nicht abgedruckt).

Getrocknete Beeren im Sinne dieser Begriffsbestimmungen sind die innerhalb des Weinbaugesbietes, in dem der Dessertwein bereitet wird, aus Trauben der letzten Ernte nach absichtlicher Knickung der Stiele oder nach erfolgter Aberntung gewonnenen eingetrockneten Beeren des Weinstocks von verhältnismäßig geringem Eintrocknungsgrade.

III. Deutung der Ergebnisse der chemischen Analyse.

Die chemische Analyse der Dessertweine vermag Aufschlüsse über die Herstellungsweise der untersuchten Erzeugnisse zu geben und damit Unterlagen für die Anwendung der vorstehenden Beurteilungsgrundsätze³⁾ zu gewähren.

a) Konzentrierte Süssweine.

1. Konzentrierte Süssweine besitzen einen verhältnismäßig hohen Gehalt an zuckerfreiem Extrakt, an Mineralstoffen und an Phosphatrest. Sie enthalten wenigstens 29 g zuckerfreies Extrakt (Gesamtextrakt nach der Rohrzuckertafel — Zucker + 1) und wenigstens 0,40 g Phosphatrest (PO₄) in 1 l.

2. Diese Grenzzahlen sind nur maßgebend für die Beurteilung der Frage, ob ein Wein überhaupt als konzentrierter Süsswein anzusehen ist. Im übrigen kommt den einzelnen Sorten der konzentrierten Süssweine ein sehr verschiedenartiger Grad der Konzentration zu. Mit dem Konzentrationsgrade steigen im allgemeinen die Werte für zuckerfreies Extrakt und Phosphatrest an; sie stehen demnach in Beziehung zu dem ursprünglichen Extraktgehalt des Mostes, aus dessen Vergärung der Dessertwein hervorging.

3. Demnach empfiehlt es sich, bei der Begutachtung der konzentrierten Süssweine den ursprünglichen Extraktgehalt des Mostes zu berechnen. Das geschieht, indem man nach der Formel $d + 0,001 A$ das ursprüngliche spezifische Gewicht ermittelt und den zugehörigen Extraktgehalt der Rohrzuckertafel entnimmt. Hierin bedeutet d das spezifische Gewicht des Weines bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, und A den Alkoholgehalt in Grammen in 1 l Wein. Bei Wein, der einen Alkoholzusatz erfahren hat, trifft eine derartige Berechnung nicht zu.

4. Die Herbeziehung noch anderer Merkmale als der unter 1. und 2. genannten ist für die Beurteilung der Frage, ob ein konzentrierter Süsswein vorliegt, und für die Ermittlung des Grades der Konzentration zu erstreben. Insbesondere wird in Zukunft mehr als bisher auf den Gehalt der Dessertweine an nichtflüchtigen Säuren und an Milchsäure und auf den aus diesen beiden Werten abzuleitenden ursprünglichen Säuregehalt des Mostes zu achten sein.

5. Konzentrierte Süssweine, die durch Vergären von Traubensaft von besonders hoher Konzentration nach den Verfahren a bis c und e bereitet sind, zeigen ein merklich höheres Fruktose-Glukoseverhältnis als 1 : 1.

6. Konzentrierte Süssweine, die Fruktose und Glukose nahezu im Verhältnis 1 : 1 enthalten, hatten ihre Gärung bereits vollendet, ehe der darin enthaltene Zucker ihnen einverleibt wurde, sind also nach Verfahren d bereitet.

7. Ob Trockenbeeren, getrocknete Beeren oder eingekochter Most bei der Herstellung eines konzentrierten Süssweines oder ob statt dessen Rosinen verwendet wurden, lässt sich meist nicht aus den Ergebnissen der Analyse erkennen. Doch wird man — mit Ausnahme von rheinischen Trockenbeerauslesen und Tokaier-Essenz — bei einem Erzeugnis, dessen Zusammensetzung auf ein Ausgangsmaterial von mehr als 460 g Extrakt in 1 l hinweist, im allgemeinen die Verwendung von Trockenbeeren oder von getrockneten Beeren für ausgeschlossen und diejenige von stärker eingetrockneten Rosinen für wahrscheinlich halten können.

b) Gespritete Dessertweine (Likörweine).

8. Dessertweine, bei denen auf 100 Gewichtsteile Alkohol weniger als sechs Gewichtsteile Glycerin kommen, haben einen Alkoholzusatz erhalten und sind als gespritete Dessertweine anzusehen. — Glycerin im Sinne dieser und der folgenden Bestimmung ist das nach einem solchen analytischen Verfahren ermittelte, das tatsächlich reines Glycerin finden lässt¹⁾.

¹⁾ Da alle bisherigen Erfahrungen sich auf das nach dem Kalkverfahren erhaltene „Glycerin“ beziehen, erscheint es wohl nicht richtig, dies in Zukunft bei der Süssweinanalyse und Beurteilung prinzipiell auszuschließen.

9. Gespritzte Dessertweine sollen wenigstens 3,6 g Glycerin in 1 l enthalten; anderenfalls sind sie nicht Wein im Sinne des Deutschen Weingesetzes¹⁾.

10. Gespritzte Dessertweine, die durch Alkoholzusatz zu nicht vollständig vergorenem Most gewöhnlicher Trauben oder zu nicht vollständig vergorenem Trockenbeermost, Most von getrockneten Beeren oder eingekochtem Most hergestellt sind, zeigen einen wesentlichen Ueberschuss des Fruktosegehaltes über den Glukosegehalt.

11. Gespritzte Dessertweine, bei denen das Verhältnis von Fruktose zu Glukose nicht wesentlich von 1 : 1 abweicht, sind durch Alkoholzusatz zu trockenem Wein oder zu gewöhnlichem Most oder zu konzentriertem Traubensaft oder zu Mischungen von trockenem Wein mit gewöhnlichem Most oder konzentriertem Traubensaft bereitet, ohne dass nach der Vermischung bezw. nach dem Alkoholzusatz eine weitere wesentliche Gärung stattgefunden hätte.

12. Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Herstellung eines gespritzten Dessertweines einerseits gewöhnlicher Most oder andererseits Trockenbeeren oder getrocknete Beeren oder eingekochter Most verwendet wurden, kann der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt, an Mineralstoffen, an Phosphatrest, an nichtflüchtigen Säuren, an Milchsäure und sehr wahrscheinlich auch an Stickstoff herangezogen werden.

c) Gezuckerte Erzeugnisse.

13. Erzeugnisse, die unter Verwendung von Zucker hergestellt wurden, sind in der Regel an einem niedrigen Gehalt an zuckerfreiem Extrakt, an Mineralstoffen, an Phosphatrest und an nichtflüchtigen Säuren kenntlich. Diese Merkmale treten unter Umständen nur dann hervor, wenn man sie in Beziehung zu dem Extraktgehalt setzt, den das Ausgangsmaterial vor der Vergärung aufgewiesen haben müsste. Manchmal enthalten die hierher gehörenden Erzeugnisse noch unveränderte Saccharose.

d) Beurteilung der einzelnen Sorten.

14. Die Frage, ob ein vorliegender Dessertwein die normale Zusammensetzung der Regel besitzt, der er seiner Benennung nach angehören soll, ist von Fall zu Fall an der Hand des statistischen Materials zu entscheiden. Eine wesentliche Vermehrung desselben lässt die Veröffentlichung von Ergebnissen der Auslandweinkontrolle erwarten. Vorschläge zu Beurteilungsnormen für die einzelnen Sorten sind deshalb zweckmäßig bis zum Erscheinen jener Veröffentlichungen zurückzustellen. Im Besitz derselben wird man nicht eine Aufstellung von Grenzzahlen, sondern vielmehr eine Charakterisierung der einzelnen Sorten anstreben müssen, die sich insbesondere auf die Art der Herstellung, die Art und den Grad einer etwaigen Konzentration und eines etwaigen Alkoholzusatzes zu erstrecken hätte. (Siehe hierzu S. 165 letzter Absatz).

e) Einzelne Gesichtspunkte.

15. Mit Beziehung auf den Gehalt der Dessertweine an flüchtigen Säuren ist zu beachten, dass die für einheimische trockene Weine geltenden Beurteilungsgrundsätze nicht auf das vorliegende Gebiet übertragen werden können. Bis auf weiteres sind die von Haas aufgestellten Normen zu benutzen. Danach sind Dessertweine mit einem Gehalt von 1,7 g flüchtigen Säuren in 1 l, berechnet als Essigsäure, nicht zu beanstanden. Dessertweine, in welchen die Sinnesprobe keinen Geruch oder Geschmack nach Essigsäure wahrnehmen lässt, können auch bei mäßiger Ueberschreitung der angegebenen Grenzzahl nicht als essigstichig bezeichnet werden²⁾.

16. Mit Beziehung auf den Gehalt der Dessertweine an Sulfatrest ist zu beachten, dass ein grösserer Gehalt hieran bei manchen Sorten der normalen Zusammensetzung entspricht.

17. Eine Beurteilung der Dessertweine auf Grund des unter No. 12 d der amtlichen Anweisung für die Untersuchung des Weines³⁾ beschriebenen Verfahrens zum Nachweis der unvergärbaren Stoffe des unreinen Stärkezuckers ist in der Regel nicht zulässig.

Die Abteilung II der Grünhutschen Leitsätze enthält eine Zusammenstellung aller Folgerungen aus den Bestimmungen des Weingesetzes

1) Siehe jedoch S. 164.

2) Siehe jedoch untere S. 165).

3) Bezieht sich auf die frühere amtliche Anweisung.

für Dessertweine, sowie eine Anzahl von Beurteilungsvorschlägen. Ich habe mich schon seinerzeit nicht mit der ganzen Formulierung der Leitsätze (auch der Abschnitte I und III) meines Freundes und Mitarbeiters Grünhut und der auf Grund derselben gefassten Beschlüsse im Einklang befunden, habe den Widerspruch damals zurücktreten lassen, kann ihn hier aber nicht ganz übergehen.

Zunächst ist unter II 1) gesagt:

Erzeugnisse, die nicht wenigstens einen Teil ihres Alkoholgehaltes einer hinreichenden eigenen Gärung verdanken, sind nicht als „Wein“ im Sinne des § 1 des Deutschen Weingesetzes und der Ausführungsbestimmungen zu § 13 desselben Gesetzes anzusehen. Als hinreichend vergoren im Sinne dieser Bestimmungen gelten Dessertweine mit weniger als 60 g Alkohol im Liter (z. B. Tokaier Essenz) nur dann, wenn sie ihren gesamten Alkohol, solche mit mehr Alkohol nur dann, wenn sie wenigstens 60 g Alkohol der eigenen Gärung verdanken.

Dieser Grenzzahl von 60 g Alkohol liegt der Beschluss der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Landshut vom Jahre 1897 zugrunde, in welchem auf Grund meines Referates ausgesprochen worden ist:

Bei der Beurteilung der Süssweine ist der Glyceringehalt von wesentlicher Bedeutung, um einen Schluss auf den Grad der Vergärung des Weines zu gestatten. Ein nicht sehr früh gespriteter Süsswein soll mindestens 6 g Mostgärungsalkohol in 100 cem enthalten.

Hieraus hat man gefolgert, dass, weil § 1 des Weingesetzes lautet: „Wein ist das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der frischen Weintraube hergestellte Getränk“ sehr früh gespritete Moste kein „Wein“ seien und deshalb nicht als solcher eingeführt werden dürften.

Dass dies jedenfalls nicht die Meinung des Landshuter Beschlusses war (wie man vielfach behauptet hat), ergibt sich klar aus dessen Wortlaut, indem es sich nur um eine Abgrenzung jener Erzeugnisse von den stärker vergorenen handelte.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass solche früh gespriteten Moste früher und auch unter der Herrschaft des vorigen Weingesetzes unbeanstandet als „Wein“ eingeführt worden sind und dass bei fast völlig gleichlautendem § 1 im jetzigen und vorigen Weingesetz nicht plötzlich, ohne dass darüber etwas gesagt würde, eine andere Rechtslage geschaffen worden ist. Die Reichsgerichtsentscheidung vom 2. Dezember 1915 hat denn auch in dieser Frage ausgesprochen:

„Getränke, die auf der Insel Samos hergestellt werden — Samosweine — indem der Traubenmost so frühzeitig mit Sprit versetzt wird, dass die natürliche Gärung kurz nach Beginn des Gärungsvorgangs zum Stillstand gelangt, sind als Dessertweine im Sinne des Weingesetzes anzusehen. Dies gilt auch für die in Spanien in gleicher Weise hergestellten Mistellas.“

(Weil es sich hier um ein im Ursprungsland zulässiges Herstellungsverfahren handelt.)

In Bezug auf diese Frage verweise ich im übrigen auf die Verhandlungen der Jahresversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker in Würzburg im Jahre 1912¹⁾, sowie auf die Verhandlungen der 13. Versammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker 1914²⁾ und bemerke hier nur noch dazu, dass ich durchaus nicht gegen eine gesetzliche Ausschliessung dieser Erzeugnisse bin, aber dann auch eine klare Willensäußerung des Gesetzgebers für nötig halte, statt eines nachträglichen Hineininterpretierens in das Gesetz.

¹⁾ Ztschrft. f. die Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 24, S. 51 und die Diskussion, S. 56 (1912).

²⁾ Ebenda 28, 125 spez. 129 (1914).

Auf eine Wiedergabe der übrigen Punkte des Abschnitts II der Grünhutschen Leitsätze verzichte ich, da sie eine nicht von Einseitigkeiten freie, z. T. durch die Rechtsprechung widerlegte Auslegung des Weinggesetzes und der Ausführungsbestimmungen sind. Es dürfte genügen, auf diese Bestimmungen selbst hinzuweisen. Nur die Sätze 16 und 17 füge ich noch an, weil sie auf staatlichen Verträgen hinsichtlich der Bezeichnung gewisser Dessertweine beruhen.

16. Dessertweinverschnitte, die Anteile enthalten, die nicht der Tokaier Weingegend entstammen, dürfen keinesfalls als Tokaier, Tokaier Wein, Tokaier Ausbruch, Hegyaljaer, Szamorodner, Máslás oder unter sonst einer auf die Tokaier Weingegend oder eine dazu gehörende Gemeinde oder Lage hinweisenden Bezeichnung in Verkehr gebracht werden.

17. Dessertweinverschnitte, die Anteile enthalten, die nicht den betreffenden portugiesischen Bezirken des Douro, bezw. der Insel Madeira, entstammen und über die Häfen von Porto, bezw. Funchal, verschifft worden sind, dürfen im inneren Verkehr des deutschen Reiches nicht als Porto (Oporto, Portwein oder ähnliche Zusammensetzungen wie z. B. red. Port, royal Port, Portil, Portoletta u. s. w.), bezw. als Madeira (Madeirawein oder ähnliche Zusammensetzungen) verkauft werden.

Zu III 15 der Grünhutschen Leitsätze ist zu bemerken, dass dieser Satz anerkennt, dass bei den Süd- und Süssweinen höhere Gehalte an flüchtiger Säure unbeanstandet bleiben müssen, aber vielfach auch bleiben können, weil der höhere Extrakt- und Aschengehalt wie bei manchen anderen Auslandsweinen dabei noch keinen Stichgeschmack aufkommen lässt¹⁾. Die darin als vorläufig empfohlene Höchstgrenze von Haas 1,7 g pro Liter ist wohl nicht aufrecht zu halten, wie sich z. B. aus den im Kaiserlichen Gesundheitsamt angestellten Untersuchungen über den Gehalt ausländischer Weine an flüchtiger Säure ergibt²⁾, danach waren stichig oder zum Stich geneigt nur 0,5 % der Süssweine mit bis zu 1,9 g und nur 29 % der Süssweine mit 2 und mehr g flüchtiger Säure im Liter.

Im Anschluss an die Grünhutschen Leitsätze sei weiter noch bemerkt, dass sie ebenso wie ich das im Jahre 1912 und schon früher gefordert habe, für ein gänzlich Wegfallen der Namen „Medizinal-süsswein“, „Blutwein“ und ähnlicher Bezeichnungen eintreten.

In Bezug auf die Beurteilung der Süd- und Süssweine im einzelnen muss man sich, ebenso wie es bei den gewöhnlichen Weinen der Fall ist, an das vorhandene statistische Material halten (vergl. den Grünhutschen Leitsatz III 14). Es ergeben sich dabei aus demselben, da die Herstellungsweise der Erzeugnisse eine andere ist, natürlich auch andere Werte für die einzelnen Weinsorten. Angaben über Süd- und Süssweinzusammensetzung finden sich in zusammenfassender Weise, namentlich in der Arbeit von Borgmann und mir über Sherrywein³⁾, von mir über Süd- und Süssweine⁴⁾ und von Kickton und Murdfield über „Portwein“⁵⁾, „Ersatzweine des Portweins“⁶⁾ und „Madeirawein und Ersatzweine“⁷⁾. Aus meinen Analysen habe ich eine Charakteristik der Zusammensetzung der einzelnen Weintypen in einem 1897 in Landshut bei der 16. Versammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie

1) Wie ich bereits S. 136 betont habe.

2) Günther, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **49**, 14 (1914).

3) Ztschrft. f. anal. Chem. **28**, 71 (1889).

4) Ebenda **36**, 102 (1897).

5) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **25**, 625 (1913).

6) Ebenda **27**, 617 (1914).

7) Ebenda **28**, 325 (1914).

gehaltenen Referat gegeben. Da dieses an einer heute schon ziemlich schwer zugänglichen Stelle¹⁾ veröffentlicht ist, sei sie hier im Wortlaut wiedergegeben.

Sherryweine zeigen in der Regel Alkoholgehalte von 12—19g in 100 ccm, im Mittel etwa 16. Zuckergehalte von 0,5—4,5 g, zuckerfreie Extrakte von 2—3,5, im Mittel etwa 2,5. Der Mineralstoffgehalt liegt ziemlich hoch: 0,33 bis 0,92 g, im Mittel 0,49. Es hängt dies damit zusammen, dass die Sherryweine stets gegipst werden; der Gehalt an Gesamt-Mineralstoffen schwankt wesentlich mit dem Gehalt an schwefelsaurem Kali, dessen Wert sich zwischen 0,25—0,88 g in 100 ccm im Mittel etwa 0,45 g in 100 ccm findet. Der Säuregehalt ist meist etwa 0,4, steigt aber manchmal etwas höher. Das Glycerin schwankt ziemlich, liegt im Mittel etwa bei 0,5 und lässt erkennen, dass der Alkoholzusatz meist ein erheblicher ist. Wo sich hohe Werte für Glycerin finden, ist auch meist die Säure hoch. Dies ist der Fall bei lange gelagerten und infolge von Verdunstung konzentrierten Weinen.

Bei Madeira weinen liegt der Alkoholgehalt zwischen 13 und 15,5 g in 100 ccm. Von dem etwa 5—6 g betragenden Extrakt sind $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{3}{4}$ g zuckerfreies Extrakt, somit etwa 3 g Zucker. Der etwa 0,2—0,3 g betragende Mineralstoffgehalt ist nicht durch Gipsen beeinflusst, was bei Madeira weinen nicht vorkommt. Zum Teil eine Folge dieses Umstandes ist es, dass die flüchtige Säure beim Madeira meist sehr hoch ist, es liegen allerdings nur wenige analytische Bestätigungen dieser Tatsache vor, doch betragen in diesen Fällen die flüchtigen Säuren etwa die Hälfte der zwischen 0,5 und 0,6 schwankenden Gesamtsäure. Die Glycerinwerte beim Madeira, die zwischen 0,6 und 0,7 schwanken, lassen darauf schliessen, dass hier etwa $\frac{2}{3}$ des Alkohols mindestens durch direkte Gärung entstanden ist. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass nach meinen Erfahrungen der Phosphorsäuregehalt (P_2O_5) bei Madeira weinen etwa 0,04 g beträgt, somit höher ist, als er durchschnittlich bei den übrigen trockenen Südweinen gefunden wird.

Die Zusammensetzung der Marsalaweine ist nach meinen Erfahrungen eine recht gleichmäßige. Der Alkoholgehalt liegt nahezu bei 15 g in 100 ccm. Der Gesamtextraktgehalt schwankt zwischen 5,5 und 8,5, der Zucker zwischen 2,5 und $5\frac{1}{4}$, so dass das zuckerfreie Extrakt sehr nahe an 3 g liegt. Der Säuregehalt liegt zwischen 0,5 und 0,6, meist letzterer Grenze näher; die flüchtigen Säuren entsprechen etwa 0,125 g Essigsäure. Der Glycerinwert ist hoch, meist etwa 0,7 g. Er zeigt, dass der Alkoholzusatz wohl nur mäßig ist, und ist zum Teil auch jedenfalls auf Konzentration durch Verdunstung zurückzuführen. Der Mineralstoffgehalt ist meist etwa 0,36, entsprechend dem sich etwa auf 0,25 bis 0,3 stellenden Gehalt an schwefelsaurem Kali. Ist einmal ein Wein etwas weniger gegipst, so ist natürlich der Mineralstoffgehalt entsprechend niedriger. Der Phosphorsäuregehalt liegt bei 0,025—0,033 g (P_2O_5).

Von den unseren oben an konzentrierte Weine gestellten Forderungen schon fast entsprechenden und in der Tat auch trotz niedrigen Zuckergehaltes eine gewisse Konzentration aufweisenden beiden zuletzt besprochenen Weinsorten weicht deutlich ab der Portwein, der den Typus eines (allerdings nicht in frühem Stadium) durch Alkoholzusatz in der Gärung unterbrochenen Weines darstellt. Der Alkoholgehalt, der in einzelnen Fällen nur 13,5 g in 100 ccm beträgt, liegt meist bei 15 bis 17 g in 100 ccm. Die Gesamtextrakte schwanken zwischen 6 und 11, je nachdem der ursprüngliche Most mehr oder weniger Zucker enthielt und mit mehr oder weniger Alkohol versetzt wurde. In der Mehrzahl der Fälle beträgt das Gesamtextrakt 8—10. Das zuckerfreie Extrakt kann zwar einmal bis 2,9 ansteigen, liegt aber doch im Mittel nicht wesentlich über 2 g und im Minimum etwa bei 1,6, ist also nicht höher als bei gewöhnlichen zuckerfreien Weinen. Der etwa $\frac{1}{10}$ des zuckerfreien Extraktes betragende Mineralstoffgehalt geht gleichfalls nur in seltenen Fällen über 0,23 hinaus. Gegipst wird Portwein nicht. Die Phosphorsäurezahlen sind im Mittel etwa 0,028 (P_2O_5), sie können in einzelnen Fällen allerdings wesentlich höher gehen. Die freie Säure liegt ziemlich konstant um den Mittelwert 0,45 herum, die flüchtige Säure ist 0,07—0,09. Die Glycerinwerte sind im Einklang mit der Bereitung durch Alkoholzusatz meist verhältnismäßig niedrig, etwa 0,3—0,5.

Bei den Malaga weinen ist eine allgemeine Charakteristik in dem Sinne, wie bei den bis jetzt besprochenen kaum möglich und zwar deshalb, weil die Herstellung eine sehr verschiedene sein kann. Es kommen, wie zum Teil schon List in seinem Vortrage im Jahre 1886 ausführte, neben dem durch völlige Vergärung des Saftes reifer Trauben entstandenen Vino secco der aus Trockenbeeren bereitete Vino dolce, der aus sehr

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 4, 291 (1897).

stark eingetrockneten Beeren durch Einmaischen mit wenig Wasser, Kelttern und Vergären lassen erzeugte *Vino tierno*, der kaum angegorene, durch Alkohol stumm gemachte *Vino maestro* neben der durch Einkochen konzentrierten Arope und dem stark eingekochten Kolor vor.

Diese Weine zeigen also teils Konzentration, teils nicht, und da sie nun wieder in allen möglichen Verhältnissen verschnitten werden, kann so ziemlich jedes Verhältnis herauskommen. Während früher die braunen Sorten überwiegend bei uns den Typus des Malagaweines darstellten, treten diese immer mehr zurück und an ihrer Stelle finden die sogenannten Goldmalagaweine immer grössere Verbreitung. Es ist zum Teil Modesache, wie wir es ja jetzt zum Beispiel auch bei dem Biere sehen, das zur Zeit mehr in seinen hellen Typen bevorzugt wird, zum Teil wird auch seitens der Produzenten diese Mode etwas beeinflusst. Während ich bei den übrigen Charakteristiken meinen „Beiträgen zur Kenntnis der Süd- und Süssweine“ ziemlich folgen konnte, bin ich hier in der Lage, einen Mangel meiner Zusammenstellung, auf die ich von zwei Seiten auch schon aufmerksam gemacht wurde, selbst zu empfinden, nämlich dass eine Unterscheidung zwischen den braunen und gelben Malagaweinen nicht gemacht ist. Die Ursache dafür liegt darin, dass ich nachträglich Analysen zusammenstellte aus einem Zeitraum, in dem sich zum Teil jener Wechsel in der Geschmacksrichtung vollzogen hatte, den ich oben erwähnte. Aber dieser ist noch nicht abgeschlossen, denn ich kann feststellen, dass eine Firma, welche früher lange Zeit Weine mit 14–16% Extrakt, etwa 2,5 zuckerfreiem Extrakt, 0,4–0,5 Glycerin und etwa 0,04 g Phosphorsäure aus Malaga erhielt, sich neuerdings vielfach bemüht hat, diesem Typus entsprechenden Goldmalaga zu bekommen, die neuen Proben zeigen fast stets etwas geringere Extraktreste, namentlich aber niedrigere Glycerin- und Phosphorsäurewerte.

Mit diesen Darlegungen will ich meine Bemerkungen über die Malagaweine schliessen und zwar umso mehr, als doch noch ein verhältnismässig reiches Material vorliegt, dessen Verwertung mir leider noch nicht möglich war, dessen Veröffentlichung durch Herrn Hofrat Hilger wir aber in Kürze entgegensehen dürfen. Gerade die Malagaweine drängen dazu, nicht eine Forderung aufzustellen und die dieser nicht entsprechenden zu beanstanden, sondern wie die Kommission vorschlägt, den Charakter des Weines innerhalb der verschiedenen Süssweinklassen aus der Analyse abzuleiten.

Aehnlich ist es auch bei den griechisch-kleinasiatischen Weinen. Unter diesen lässt sich der Samos, als ein nur wenig konzentrierter, von den übrigen süßen Weinen deutlich unterscheiden. Er wird aus nur schwach getrockneten Trauben gewonnen und verhältnismässig sehr früh in der Gärung unterbrochen. Die Samosweine zeigen Alkoholgehalte von 12–14 g in 100 *ccm*, meist ziemlich hohe Extrakte 16–24, dagegen Extraktreste, die im Durchschnitt etwa bei 2,2–2,4 liegen. Die Mineralstoffmengen liegen etwa bei 0,25–0,28. Die Glycerinwerte habe ich zum Teil nur sehr niedrig gefunden, was auf die schon hervorgehobene frühzeitige Gärungsunterbrechung deutet, doch will ich unter Bezug auf das oben hinsichtlich der Methoden Gesagte keine Zahlen angeben. Der Gehalt an freier Säure liegt etwa bei 0,4 g in 100 *ccm*. Die flüchtige Säure ist zuweilen niedrig. Hinsichtlich der übrigen griechischen und kleinasiatischen Weine muss ich auch wieder auf eine besondere Charakteristik verzichten, da sie offenbar von wechselnder Konzentration sind, je nachdem sie früher oder später alkoholisiert werden, und sich so neben sehr hochkonzentrierten und feinen Weinen¹⁾ auch weniger konzentrierte finden.

Es bleibt somit von Hauptgruppen nur noch die der Ungarweine zu besprechen. Bei diesen ist als allgemeiner Charakter den südlichen Süssweinen gegenüber hervorzuheben, dass sie durchschnittlich im Alkoholgehalt niedriger sind, so dass ein Alkoholzusatz, wenn ihn auch das Ungarische Weingesetz nicht verbietet¹⁾, hier doch wesentlich anders aufzufassen ist, als bei den südlichen Weinen. Die Glyceringehalte reiner Ungarsüssweine sind erheblich höher als die der südlichen Weine. Das Alkoholglycerinverhältnis 100:10 ist als mittlere Norm bei reinen Ungarweinen anzusehen. Der Phosphorsäuregehalt ist im Verhältnis zu südlichen Weinen durchschnittlich höher. Ich möchte daher vorschlagen die Röslersche Grenze²⁾, welche auch seinerzeit von der Pharmakopoe-Kommission aufgestellt war, beizubehalten. Die Gesamtsäure der Ungarweine kann als etwas höher bezeichnet werden, als die der südlichen Weine, sie liegt zwischen 0,4 und 0,9.

1) Vergl. die Arbeiten von List und Barth, sowie auch die von mir mitgeteilten Angaben des Herrn P. A. Schmölder, *Ztschrft. f. anal. Chem.* **36**, 104 (1897).

1) Das Gesetz von 1908 verbietet den Alkoholzusatz.

2) 0,55 g in 100 *ccm* *Ztschrft. f. analyt. Chem.* **34**, 356 (1895).

Aus den ausführlichen Arbeiten von Kickton und Murdfield, die ein sehr grosses statistisches Material umfassen, folgen hier die Grenzwerte, innerhalb deren die wesentlichsten Bestandteile schwanken, soweit die Verfasser selbst sie zusammengefasst haben.

In 100 ccm	Alkohol	Gesamt-extrakt	zucker-freies Extrakt	titrierbare Säure	Asche	Phosphor-säure	Glycerin
Portwein, Ersatzweine d. Portweins	14,5—17,5	8—11,5	1,5—2,5	0,3—0,5	0,15—0,3	0,015—0,030	0,5—0,7
Taragona-Dessertwein .	12—14	9—14	2—3	0,4—0,7	—	—	—
Sonstige, span. Portweinen ähnliche . . .	den Taragonaweinen ähnlich, wie diese im Alkoholgehalt geringer, in den anderen Werten meist höher als Portwein.						
griechischen Portweinen ähnliche . . .							
kalifornische .	12—13	11,5—20	höher als bei Port bis mehr als 3	ähnlich niedrig wie bei Port	—	—	—
südafrikanische	Alkohol und Säure meist wie bei Port, Gesamt-Extrakt und zucker-freies Extrakt meist etwas höher als bei Port, in Alkohol dem Port, sonst dem spanischen ähnlich.						
Palästina . . .	11,5—12,8	16—18	sonst wie griechische		—	—	—
Madeira, Ersatzweine f. Madeira	13,5—16	5—8,00	2—2,8	0,5—0,7	0,2—0,4	0,025—0,05	0,5—0,9
spanische . . .	12,3—14,1	2,1—17,2	1,69—3,54	0,3—0,63	—	—	—
(Mittel) . . .	13,6	7,04	2,44	0,51	—	—	—
griechische . . .	11,6—13,4	2,64—5,74	2,13—3,49	0,41—0,64	—	—	—
(Mittel) . . .	12,76	3,82	2,79	0,57	—	—	—

Hinsichtlich der vorstehenden Werte sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sie, da sie nach den Originalangaben wiedergegeben sind, *g* in 100 *ccm* und Phosphorsäure (anhydrid.) P_2O_5 und nicht Phosphatrest angeben. Die Werte müssen demnach alle mit 10 und die Phosphorsäurewerte ausserdem noch mit 1,338 multipliziert werden, um mit den nach der amtlichen Anweisung erhaltenen Zahlen verglichen werden zu können. Beim zuckerfreien Extrakt muss in gleichem Sinne 1 *g* pro Liter zugezählt werden.

Den Dessertweinen ähnliche Getränke die eine Nachmachung von Wein darstellen, sind nach § 9 des Weingesetzes verboten, dagegen dürfen aus Fruchtsäften, (z. B. Stachelbeer- oder Johannisbeerwein, Pflanzensäften oder aus Malz hergestellte Erzeugnisse etc., bei richtiger Bezeichnung (das Wort Wein nur in solchen Wortverbindungen enthaltend, welche die Stoffe kennzeichnen, aus denen sie hergestellt sind, § 10 des Weingesetzes) entsprechend den Ausführungsbestimmungen des Bundesrates zu § 10 und 16 hergestellt und in Verkehr gebracht werden.

Sie müssen natürlich auch dem Nahrungsmittelgesetz entsprechen. Sie sind wohl stets unter Zuckerzusatz hergestellt, und werden meist frei von Weinsäure sein. Bei der Beurteilung der Ergebnisse der Analyse ist die Zusammensetzung der Grundstoffe heranzuziehen.

Eine besondere Besprechung erfordern hier wohl nur die aus Malz hergestellten Erzeugnisse, die seinerzeit 1895 unter dem Namen *Maltonweine* in den Verkehr gebracht worden sind. (Nach dem vom Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker angenommenen Leitsatz II 7 wäre die deutsche Bezeichnung des Rohstoffes erforderlich, also „Malzsüsswein“ statt „Maltonwein“). Ueber ihre Herstellung und Eigenschaften hat Möslinger¹⁾ auf der fünfzehnten Versammlung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie eingehend berichtet. Danach wird die aus bestem Malz hergestellte Würze zunächst einer Säuerung durch Milchsäurebakterien unterworfen, bis sich 6—8 pro Mille Säure gebildet haben. Dann wird die Bakterientätigkeit durch Erhitzen auf 75° unterbrochen und nach Abkühlung auf 25° mit einer sehr erheblichen Menge Süssweihefe in Hochgärung versetzt. Während derselben wird Zucker, bezw. eingedickte Würze, in dem Maße, als die Gärung Zucker verbraucht hat, zugesetzt. Auf diese Weise lassen sich durch direkte Gärung Erzeugnisse von 18 bis 19 Volumprozent (143—150 g im Liter) Alkohol erzeugen. Nach etwa 3—4 wöchiger Gärung erfolgt eine ebensolange Warmlagerung und dann ein Ausbau auf dem Fass von 3—4 Monaten bis zur Flaschenreife.

Man kann so verschiedene Typen süd- bzw. süßweihnähnlicher Getränke erzeugen²⁾. Alle sind von Trauben- Süd- bzw. Süßweinen durch die starke Rechtsdrehung bei der Polarisation, sowie dadurch, dass sie von organischen Säuren lediglich Milchsäure enthalten, deutlich unterschieden.

§ 68.

Schaumwein.

In § 16 des Weingesetzes ist dem Bundesrat die Ermächtigung gegeben, die Verwendung bestimmter Stoffe bei der Herstellung von Schaumwein zu beschränken oder zu untersagen, sowie zu bestimmen, welche Stoffe hier verwendet werden dürfen, bezw. die Art der Verwendung letzterer zu bestimmen. Er hat davon keinen Gebrauch gemacht.

Aus dem Vorhandensein dieser Bestimmung ergibt sich aber, dass dem Schaumwein in anderem Umfang als etwa dem „Wein“ Zusätze gemacht werden dürfen. Hinsichtlich der Zulässigkeit ist bis zum Erlass der genannten Sonderbestimmungen das Nahrungsmittelgesetz maßgebend. Herkömmlicherweise wird Schaumwein hergestellt entweder, indem man fertigem Wein Zucker zusetzt und in der Flasche vergären lässt, worauf man dann nach der Entfernung der Hefe sogenannten Likör, eine Lösung von Zucker in Kognak (bezw. Weinbrand) oder Portwein, Madeira o. dergl. zusetzt, oder indem man vergorenen Wein mit „Likör“ versetzt und Kohlensäure einpresst.

Der Grundwein ist vielfach und gerade bei den besten Marken Claretwein (Vergärungsprodukt ohne, oder nur mit geringem Druck aus der Traubenmaische — meist von roten Trauben — gewonnenen Mostes) und in diesem Fall verhältnismäßig extrakt- und aschearm. Der Likör kann nach obigen Ausführungen wohl auch noch den einen oder anderen Bestandteil enthalten, jedenfalls führt er dem Schaumwein etwas Alkohol zu. Auf diese Weise wird ein Erzeugnis erhalten, dessen Zusammensetzung

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, 313 (1896).

²⁾ Bis zu einem gewissen Grad ist dies durch die Ausführungsbestimmungen zu § 10 und 16 des Weingesetzes eingeschränkt.

mehr oder weniger von der des „Weines“ abweicht. Analysen hat z. B. L. Grünhut [Ztschrft. f. anal. Chem. **37**, 231 (1898)] veröffentlicht. Zu den sich dort findenden Schlussfolgerungen ist zu bemerken, dass nicht berücksichtigt ist, dass Claretweine benutzt wurden und dass demnach die niedrigen Extrakt- und Aschenwerte nicht als Merkmal einer Streckung der Grundweine mit Zuckerwasser gedeutet werden dürfen.

Von fremden Stoffen, die im Schaumwein nicht vorhanden sein sollen, kommen namentlich künstliche Süsstoffe (hinsichtlich deren Nachweis s. S. 77) und schaubildende Mittel, Saponine, Nachweis S. 102 in Frage.

Bei der Schaumweinbereitung ist es für den Fabrikanten von Wichtigkeit, zu wissen, wie viel Zucker er einem Brutweine zusetzen muss, um bei der Gärung einen bestimmten Kohlensäuredruck in den Flaschen zu erhalten.

Der Druck der Kohlensäure hängt ab von der Menge der Kohlensäure, der Grösse des freien Raumes über der Flüssigkeit, der Menge und der Zusammensetzung der letzteren und der Temperatur.

Die Zusammensetzung des Weines ist deshalb von Bedeutung, weil die Menge der Kohlensäure, die sich in Alkohol löst, eine grössere ist, als die unter gleichen Bedingungen in Wasser lösliche. Die Extraktbestandteile vermindern die Löslichkeit der Kohlensäure, doch kann man diesen Einfluss vernachlässigen.

Man beginnt damit, aus dem Alkoholgehalt des Weines unter der Annahme, dass der Rest den Absorptionskoeffizienten des Wassers hat, den Absorptionskoeffizienten x des Weines für Kohlensäure zu berechnen nach der Formel

$$x = \frac{A \alpha + W \beta}{100},$$

worin A der Alkohol in Volumprozenten, W der Rest der Flüssigkeit, also $(100 - A)$, α und β der Absorptionskoeffizient des Alkohols, bezw. Wassers für Kohlensäure bei der in Rede stehenden Temperatur ist. Für 15° , welche Temperatur wohl praktisch allein in Frage kommt, ist $\alpha = 3,199$, $\beta = 1,002$.

Mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten x berechnet sich dann die Menge K Kohlensäure von 1 Atmosphäre in Litern, die zur Erzielung des gewünschten Druckes (D) in Atmosphären in der Flasche sein muss. Wenn die Flasche f *ccm* Wein und b *ccm* leeren Raum enthält, ergibt sich $K = D \cdot (f \cdot x + b)$. Um hieraus die Gramme Kohlensäure zu erfahren, muss man mit 1,88 multiplizieren, da 1 *l* Kohlensäure von Atmosphären-
druck 1,88 *g* wiegt.

Da 100 *g* Invertzucker 46,6 *g* Kohlensäure liefern, ist die zur Erzeugung des Druckes D bei 15° nötige Menge Invertzucker $\frac{K \cdot 1,88}{46,6}$. Zieht man von ihr die schon in dem Wein vorhandene Menge Zucker (i) ab, so sind zuzusetzen $\frac{K \cdot 1,88}{46,6} - i$ und da 100 Invertzucker 95 Rohrzucker entsprechen, so ist die zuzusetzende Rohrzuckermenge

$$\frac{K \cdot 1,88}{46,6} \cdot 0,95 - i.$$

1) Hinsichtlich derselben s. die zitierte Abhandlung von Rühle.

III. Abteilung.

Tabellen.

Tafel I.

Ermittlung des Alkoholgehalts (Gramm in 1 l) aus dem spezifischen Gewichte des Destillats, bezogen auf Wasser von 4°.

Spezifisches Gewicht des Destillats bis zur 3. Dezimalstelle	4. Dezimalstelle des spezifischen Gewichts des Destillats										
	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	
	Gramm Alkohol in 1 l										
0,999	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,7
8	1,2	1,8	2,3	2,8	3,4	3,9	4,4	5,0	5,5	6,1	6,7
7	6,6	7,1	7,7	8,2	8,7	9,3	9,8	10,3	10,8	11,4	11,9
6	11,9	12,5	13,0	13,5	14,0	14,6	15,2	15,7	16,3	16,8	17,3
5	17,3	17,9	18,4	19,0	19,5	20,1	20,6	21,2	21,8	22,3	22,9
4	22,9	23,5	24,0	24,6	25,2	25,7	26,3	26,9	27,4	28,0	28,5
3	23,5	29,1	29,7	30,3	30,8	31,4	32,0	32,6	33,2	33,7	34,3
2	34,3	34,9	35,5	36,1	36,7	37,2	37,8	38,4	39,0	39,6	40,2
1	40,2	40,8	41,4	42,0	42,5	43,1	43,7	44,3	44,9	45,5	46,1
0	46,1	46,7	47,3	47,9	48,5	49,1	49,7	50,3	51,0	51,6	52,2
0,989	52,2	52,8	53,5	54,1	54,7	55,3	56,0	56,6	57,2	57,8	58,5
8	58,5	59,1	59,7	60,4	61,0	61,7	62,3	63,0	63,6	64,3	64,9
7	64,9	65,6	66,2	66,9	67,5	68,2	68,8	69,5	70,1	70,8	71,5
6	71,5	72,2	72,9	73,6	74,3	75,0	75,6	76,3	77,0	77,7	78,4
5	78,4	79,1	79,8	80,5	81,2	81,8	82,5	83,2	83,9	84,6	85,3
4	85,3	86,0	86,7	87,4	88,1	88,8	89,5	90,2	90,9	91,6	92,4
3	92,4	93,1	93,8	94,5	95,3	96,0	96,7	97,4	98,2	98,9	99,7
2	99,7	100,4	101,1	101,8	102,6	103,4	104,1	104,9	105,6	106,4	107,1
1	107,1	107,8	108,6	109,4	110,1	110,9	111,6	112,4	113,1	113,9	114,6
0	114,6	115,4	116,1	116,9	117,7	118,4	119,2	120,0	120,7	121,5	122,3
0,979	122,3	123,0	123,8	124,6	125,3	126,1	126,9	127,6	128,4	129,2	130,0
8	130,0	130,8	131,6	132,4	133,2	134,0	134,8	135,6	136,4	137,2	138,0
7	138,0	138,8	139,6	140,4	141,2	142,0	142,8	143,6	144,4	145,2	146,0
6	146,0	146,8	147,6	148,3	149,1	149,9	150,7	151,5	152,3	153,1	153,9
5	153,9	154,7	155,5	156,3	157,1	157,8	158,6	159,4	160,2	161,0	161,8
4	161,8	162,6	163,4	164,2	165,1	165,9	166,7	167,5	168,3	169,0	169,8
3	169,8	170,6	171,4	172,2	173,0	173,8	174,6	175,3	176,1	176,9	177,7
2	177,7	178,5	179,3	180,1	180,9	181,7	182,5	183,3	184,1	184,9	185,7
1	185,7	186,5	187,2	188,0	188,8	189,5	190,3	191,1	191,8	192,6	193,4
0	193,4	194,2	194,9	195,7	196,4	197,2	197,9	198,7	199,4	200,2	201,0
0,969	201,0	201,7	202,5	203,2	204,0	204,7	205,5	206,2	206,9	207,7	208,4
8	208,4	209,2	209,9	210,6	211,4	212,1	212,9	213,6	214,4	215,1	215,9
7	215,9	216,6	217,3	218,1	218,8	219,6	220,3	221,1	221,8	222,6	223,2
6	223,2	223,9	224,6	225,3	226,0	226,6	227,3	228,0	228,7	229,4	230,1
5	230,1	230,7	231,4	232,1	232,8	233,5	234,2	234,9	235,6	236,2	236,9

Tafel II.

Umrechnung der Gramm Alkohol in 1 l auf Maßprocente.

Gramm Alkohol in 1 l		Gramm Alkohol in 1 l, Einer									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hun- darter	Zehner	Maßprocente Alkohol									
—	0	0	0,13	0,26	0,38	0,50	0,63	0,76	0,88	1,01	1,13
—	1	1,26	1,39	1,51	1,64	1,76	1,89	2,02	2,14	2,27	2,39
—	2	2,52	2,65	2,77	2,90	3,02	3,15	3,28	3,40	3,53	3,65
—	3	3,78	3,91	4,03	4,16	4,28	4,41	4,54	4,66	4,79	4,91
—	4	5,04	5,17	5,29	5,42	5,55	5,67	5,80	5,92	6,05	6,18
—	5	6,30	6,43	6,55	6,68	6,81	6,93	7,06	7,18	7,31	7,44
—	6	7,56	7,69	7,81	7,94	8,07	8,19	8,32	8,44	8,57	8,70
—	7	8,82	8,95	9,07	9,20	9,33	9,45	9,58	9,70	9,83	9,96
—	8	10,08	10,21	10,33	10,46	10,59	10,71	10,84	10,96	11,09	11,22
—	9	11,34	11,47	11,59	11,72	11,85	11,97	12,10	12,22	12,35	12,48
1	0	12,60	12,73	12,85	12,98	13,11	13,23	13,36	13,48	13,61	13,74
1	1	13,86	13,99	14,11	14,24	14,37	14,49	14,62	14,74	14,87	15,00
1	2	15,12	15,25	15,37	15,50	15,63	15,75	15,88	16,00	16,13	16,26
1	3	16,38	16,51	16,63	16,76	16,89	17,01	17,14	17,26	17,39	17,52
1	4	17,64	17,77	17,89	18,02	18,15	18,27	18,40	18,52	18,65	18,78
1	5	18,90	19,03	19,15	19,28	19,41	19,53	19,66	19,78	19,91	20,04
1	6	20,16	20,29	20,41	20,54	20,67	20,79	20,92	21,04	21,17	21,30
1	7	21,42	21,55	21,68	21,80	21,93	22,05	22,18	22,31	22,43	22,56
1	8	22,68	22,81	22,94	23,06	23,19	23,31	23,44	23,57	23,69	23,82
1	9	23,94	24,07	24,20	24,32	24,45	24,57	24,70	24,83	24,95	25,08
2	0	25,20	25,33	25,46	25,58	25,71	25,83	25,96	26,09	26,21	26,34
2	1	26,46	26,59	26,72	26,84	26,97	27,09	27,22	27,35	27,47	27,60
2	2	27,72	27,85	27,98	28,10	28,23	28,35	28,48	28,61	28,73	28,86
2	3	28,98	29,11	29,24	29,36	29,49	29,61	29,74	29,87	29,99	30,12
2	4	30,24	30,37	30,50	30,62	30,75	30,87	31,00	31,13	31,25	31,38
2	5	31,50	31,63	31,76	31,88	32,01	32,13	32,26	32,39	32,51	32,64

Einschalttafel.

Gramm Alkohol in 1 l, Dezimale	Maßprocente Alkohol	Gramm Alkohol in 1 l, Dezimale	Maßprocente Alkohol
0,1	0,01	0,6	0,08
0,2	0,03	0,7	0,09
0,3	0,04	0,8	0,10
0,4	0,05	0,9	0,11
0,5	0,06		

Tafel III.

Ermittlung des Extraktgehalts (Gramm in 1 l) aus dem spezifischen Gewichte des angefüllten Destillationsrückstandes, bezogen auf Wasser von 4°.

Spezifisches Gewicht bis zur 2. Dezimalstelle	3. Dezimalstelle des spezifischen Gewichts									Einschalttafel		
	Gramm Extrakt in 1 l									Für die spezifischen Gewichte von	Gramm Extrakt in 1 l	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8			9
0,99	2,3	4,8	7,4	10,0	12,6	15,2	17,7	20,3	22,9	25,5	0,0	0,0
1,00	28,1	30,7	33,2	35,8	38,3	40,9	43,5	46,0	48,6	51,2	0,0	0,3
02	53,8	56,4	59,1	61,7	64,3	66,9	69,5	72,1	74,7	77,3	0,2	0,5
03	79,9	82,5	85,1	87,7	90,3	92,9	95,5	98,1	100,7	103,3	0,5	0,8
04	105,9	108,5	111,1	113,7	116,3	118,9	121,5	124,1	126,7	129,3	0,7	1,0
05	131,9	134,5	137,1	139,7	142,3	144,9	147,6	150,2	152,8	155,4	1,0	1,3
											1,3	1,6
											1,5	1,8
											1,8	2,1
											2,0	2,3
1,06	158,0	160,6	163,2	165,8	168,5	171,1	173,7	176,3	178,9	181,5		
07	184,1	186,8	189,4	192,0	194,6	197,2	199,9	202,5	205,1	207,7		
08	210,4	213,0	215,6	218,2	220,9	223,5	226,1	228,7	231,3	234,0		
09	236,6	239,2	241,8	244,5	247,1	249,7	252,4	255,0	257,6	260,3		
10	262,9	265,5	268,2	270,8	273,5	276,1	278,7	281,4	284,0	286,6		
1,11	289,3	291,9	294,6	297,2	299,8	302,5	305,1	307,8	310,4	313,1		
12	315,7	318,4	321,0	323,6	326,3	329,0	331,6	334,3	336,9	339,6		
13	342,2	344,9	347,5	350,2	352,8	355,5	358,1	360,8	363,4	366,1		
14	368,8	371,4	374,1	376,7	379,4	382,1	384,7	387,4	390,1	392,7		
15	395,4	398,1	400,7	403,4	406,1	408,7	411,4	414,1	416,7	419,4		

Tafel IV.

Ermittlung des Zuckergehalts (Gramm Invertzucker in 1 l) aus den Ergebnissen der maßanalytischen Bestimmung.

Anzahl der ganzen ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung	Anzahl der $\frac{1}{10}$ ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Gramm Invertzucker in 1 l									
0	0	0,04	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
1	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7
2	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
3	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3
4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,7
5	1,7	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0
6	2,0	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2	2,3	2,3	2,3
7	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6
8	2,7	2,7	2,7	2,8	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	3,0
9	3,0	3,0	3,1	3,1	3,1	3,2	3,2	3,2	3,3	3,3
10	3,3	3,4	3,4	3,4	3,5	3,5	3,5	3,6	3,6	3,6
11	3,7	3,7	3,7	3,8	3,8	3,8	3,9	3,9	3,9	4,0
12	4,0	4,0	4,1	4,1	4,1	4,2	4,2	4,2	4,3	4,3
13	4,3	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5	4,6	4,6	4,6
14	4,7	4,7	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8	4,9	4,9	4,9
15	5,0	5,0	5,0	5,1	5,1	5,1	5,2	5,2	5,2	5,3

Tafel V.

Ermittlung des Invertzuckergehalts aus der gewogenen Kupferoxydmenge.

Kupferoxyd in Gramm, 1. und 2. Dezimalstelle	Gramm Invertzucker, 1. und 2. Dezimalstelle	Kupferoxyd in Gramm, 3. Dezimalstelle									Einschalttafeln für die 4. Dezimalstelle																																									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8		9																																								
		Gramm Invertzucker, 3. und 4. Dezimalstelle																																																		
0,00	0,00	—	—	—	—	—	29	33	37	42	45	<table style="border-collapse: collapse; margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">4</td> <td style="padding-left: 5px;">0,4</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">1</td> <td style="padding-left: 5px;">0,8</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">2</td> <td style="padding-left: 5px;">1,2</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">3</td> <td style="padding-left: 5px;">1,6</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">4</td> <td style="padding-left: 5px;">2,0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">5</td> <td style="padding-left: 5px;">2,4</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">6</td> <td style="padding-left: 5px;">2,8</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">7</td> <td style="padding-left: 5px;">3,2</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">8</td> <td style="padding-left: 5px;">3,6</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">9</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">5</td> <td style="padding-left: 5px;">0,5</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">1</td> <td style="padding-left: 5px;">1,0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">2</td> <td style="padding-left: 5px;">1,5</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">3</td> <td style="padding-left: 5px;">2,0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">4</td> <td style="padding-left: 5px;">2,5</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">5</td> <td style="padding-left: 5px;">3,0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">6</td> <td style="padding-left: 5px;">3,5</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">7</td> <td style="padding-left: 5px;">4,0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">8</td> <td style="padding-left: 5px;">4,5</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">9</td> <td></td> </tr> </table>	4	0,4	1	0,8	2	1,2	3	1,6	4	2,0	5	2,4	6	2,8	7	3,2	8	3,6	9		5	0,5	1	1,0	2	1,5	3	2,0	4	2,5	5	3,0	6	3,5	7	4,0	8	4,5	9	
4	0,4																																																			
1	0,8																																																			
2	1,2																																																			
3	1,6																																																			
4	2,0																																																			
5	2,4																																																			
6	2,8																																																			
7	3,2																																																			
8	3,6																																																			
9																																																				
5	0,5																																																			
1	1,0																																																			
2	1,5																																																			
3	2,0																																																			
4	2,5																																																			
5	3,0																																																			
6	3,5																																																			
7	4,0																																																			
8	4,5																																																			
9																																																				
01	0,00	49	53	57	61	65	70	74	78	82	86																																									
02		90	94	98	*02	*06	*10	*14	*18	*22	*26																																									
03	0,01	30	34	38	42	46	51	55	59	63	67																																									
04		71	75	79	83	87	91	95	99	*03	*07																																									
05	0,02	11	15	19	23	27	32	36	40	44	48																																									
0,06		52	56	60	64	68	73	77	81	85	89																																									
07		93	97	*01	*06	*10	*14	*18	*22	*27	*31																																									
08	0,03	35	39	43	47	51	56	60	64	68	72																																									
09		76	80	84	89	93	97	*01	*05	*10	*14																																									
10	0,04	18	22	26	30	34	39	43	47	51	55																																									
0,11		59	63	67	71	75	80	84	88	92	96																																									
12	0,05	00	04	08	13	17	21	25	29	34	38																																									
13		42	46	50	55	59	63	67	71	76	80																																									
14		84	88	93	97	*01	*06	*10	*14	*18	*23																																									
15	0,06	27	31	36	40	44	49	53	57	61	66																																									
0,16		70	74	78	83	87	91	95	99	*04	*08																																									
17	0,07	12	16	21	25	29	34	38	42	46	51																																									
18		55	59	64	68	73	77	81	86	90	95																																									
19		99	*03	*08	*12	*16	*21	*25	*29	*33	*38																																									
20	0,08	42	46	51	55	59	64	68	72	76	81																																									
0,21		85	89	94	98	*03	*07	*11	*16	*20	*25																																									
22	0,09	29	33	38	42	46	51	55	59	63	68																																									
23		72	76	81	85	90	94	98	*03	*07	*12																																									
24	0,10	16	21	25	30	34	39	43	48	52	57																																									
25		61	66	70	75	79	84	88	93	97	*02																																									
0,26		06	11	15	20	24	29	33	38	42	47																																									
27	0,11	51	56	60	65	69	74	78	83	87	92																																									
28		96	*01	*05	*10	*14	*19	*24	*28	*33	*37																																									
29	0,12	42	47	51	56	60	65	69	74	78	83																																									
30		87	92	96	*01	*05	*10	*15	*19	*24	*28																																									
0,31		33	38	42	47	51	56	61	65	70	74																																									
32	0,13	79	84	88	93	97	*02	*07	*11	*16	*20																																									
33	0,14	25	30	34	39	43	48	52	57	61	66																																									
34		70	75	79	84	89	94	98	*03	*08	*12																																									
35	0,15	17	22	27	31	36	41	46	51	55	60																																									

Noch: Tafel V.

Kupferoxyd in Gramm, 1. und 2. Dezimalstelle	Gramm Invertzucker, 1. und 2. Dezimalstelle	Kupferoxyd in Gramm, 3. Dezimalstelle										Einschalttafeln für die 4. Dezimalstelle
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
		Gramm Invertzucker, 3. und 4. Dezimalstelle										
0,36	0,15	64	69	74	78	83	88	93	98	*02	*07	4 1 0,4 2 0,8 3 1,2 4 1,6 5 2,0 6 2,4 7 2,8 8 3,2 9 3,6
37	0,16	12	17	22	26	31	36	41	46	50	55	
38		60	65	69	74	79	84	88	93	98	*02	
39	0,17	07	12	16	21	26	31	35	40	45	49	
40		54	59	64	68	73	78	83	88	92	97	
0,41	0,18	02	07	12	17	22	27	31	36	41	46	5 1 0,5 2 1,0 3 1,5 4 2,0 5 2,5 6 3,0 7 3,5 8 4,0 9 4,5
42		51	56	61	65	70	75	80	85	89	94	
43		99	*04	*09	*13	*18	*23	*28	*33	*37	*42	
44	0,19	47	52	57	61	66	71	76	81	85	90	
45		95	*00	*05	*10	*15	*20	*25	*30	*35	*40	
0,46	0,20	45	50	55	60	65	71	76	81	86	91	6 1 0,6 2 1,2 3 1,8 4 2,4 5 3,0 6 3,6 7 4,2 8 4,8 9 5,4
47		96	*01	*06	*11	*16	*21	*26	*31	*36	*41	
48	0,21	46	51	56	61	66	71	76	81	86	91	
49		96	*01	*06	*11	*16	*21	*26	*31	*36	*41	
50	0,22	46	52	57	63	69	75	80	86	92	97	
0,51	0,23	03	09	14	20	26	32	37	43	49	54	
52		60	66	71	77	82	88	94	99	*05	*10	
53	0,24	16	22	27	33	38	44	49	55	60	66	

Tafel VI.

Ermittlung des Glukosegehalts aus der gewogenen Kupferoxydmenge.

Kupferoxyd in Gramm, 1. und 2. Dezimalstelle	Gramm Glukose, 1. und 2. Dezimalstelle	Kupferoxyd in Gramm, 3. Dezimalstelle										Einschalttafeln für die 4. Dezimalstelle
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
		Gramm Glukose, 3. und 4. Dezimalstelle										
0,00	0,00	—	—	—	—	—	30	34	38	42	46	3 1 0,3 2 0,6 3 0,9 4 1,2 5 1,5 6 1,8 7 2,1 8 2,4 9 2,7
01		50	54	58	62	66	70	74	78	82	86	
02		90	94	98	*02	*06	*10	*14	*18	*22	*26	
03	01	30	34	38	42	46	50	54	58	62	66	
04		70	74	78	82	86	90	93	97	*01	*05	
05	02	09	13	17	21	25	29	33	37	41	45	
0,06		49	53	57	61	65	69	72	76	80	84	4 1 0,4 2 0,8 3 1,2 4 1,6 5 2,0 6 2,4 7 2,8 8 3,2 9 3,6
07		88	92	96	*00	*04	*08	*12	*16	*20	*24	
08	0,03	28	32	36	40	44	48	52	56	60	64	
09		68	72	76	80	84	88	92	96	*00	*04	
10	04	08	12	16	20	24	29	33	37	41	45	
0,11		49	53	57	61	65	69	73	77	81	85	4 1 0,4 2 0,8 3 1,2 4 1,6 5 2,0 6 2,4 7 2,8 8 3,2 9 3,6
12		89	93	97	*01	*05	*09	*13	*17	*21	*25	
13	0,05	29	33	37	41	45	49	53	57	61	65	
14		69	73	77	81	85	90	94	98	*02	*06	
15	06	10	14	18	22	26	31	35	39	43	47	
0,16		51	55	59	63	67	72	76	80	84	88	5 1 0,5 2 1,0 3 1,5 4 2,0 5 2,5 6 3,0 7 3,5 8 4,0 9 4,5
17		92	96	*00	*04	*08	*13	*17	*21	*25	*29	
18	0,07	33	37	41	45	49	54	58	62	66	70	
19		74	78	82	87	91	95	99	*03	*08	*12	
20	08	16	20	24	28	32	37	41	45	49	53	
0,21		57	61	65	70	74	78	82	86	91	95	5 1 0,5 2 1,0 3 1,5 4 2,0 5 2,5 6 3,0 7 3,5 8 4,0 9 4,5
22		99	*03	*07	*12	*16	*20	*24	*28	*33	*37	
23	0,09	41	45	49	53	57	62	66	70	74	78	
24		82	86	90	95	99	*03	*07	*11	*16	*20	
25	10	24	28	32	37	41	46	50	54	58	63	
0,26		67	71	76	80	84	89	93	97	*01	*06	5 1 0,5 2 1,0 3 1,5 4 2,0 5 2,5 6 3,0 7 3,5 8 4,0 9 4,5
27		10	14	18	23	27	31	35	39	44	48	
28	0,11	52	56	60	65	69	73	77	81	86	90	
29		94	98	*03	*07	*11	*16	*20	*24	*28	*33	
30	12	37	41	46	50	54	59	63	67	71	76	
0,31		80	84	89	93	97	*02	*06	*10	*14	*19	5 1 0,5 2 1,0 3 1,5 4 2,0 5 2,5 6 3,0 7 3,5 8 4,0 9 4,5
32		23	27	32	36	40	45	49	53	57	62	
33	0,13	66	70	75	79	83	88	92	96	*00	*05	
34		09	13	18	22	27	31	35	40	44	49	
35	14	53	57	62	66	71	75	79	84	88	93	

Noch: Tafel VI.

Kupferoxyd in Gramm, 1. und 2. Dezimalstelle	Gramm Glukose, 1. und 2. Dezimalstelle	Kupferoxyd in Gramm, 3. Dezimalstelle										Einschalttafeln für die 4. Dezimalstelle		
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
		Gramm Glukose, 3. und 4. Dezimalstelle												
0,36	0,14	97	*01	*06	*10	*15	*19	*23	*28	*32	*37	4 1 0,4 2 0,8 3 1,2 4 1,6 5 2,0 6 2,4 7 2,8 8 3,2 9 3,6		
37		41	45	50	54	59	63	67	72	76	81			
38		85	89	94	98	*03	*07	*11	*16	*20	*25			
39		16	29	33	38	42	47	51	55	60	64		69	
40			73	78	82	87	91	96	*00	*05	*09		*14	
0,41	0,17	18	22	27	31	36	40	44	49	53	58		5 1 0,5 2 1,0 3 1,5 4 2,0 5 2,5 6 3,0 7 3,5 8 4,0 9 4,5	
42		62	67	71	76	80	85	89	94	98	*03			
43		18	07	12	16	21	25	30	34	39	43			48
44			52	57	61	66	70	75	79	84	88			93
45			97	*02	*06	*11	*15	*20	*25	*29	*34	*39		
0,46	0,19	43	48	52	57	61	66	71	75	80	84	5 1 0,5 2 1,0 3 1,5 4 2,0 5 2,5 6 3,0 7 3,5 8 4,0 9 4,5		
47		89	94	98	*03	*07	*12	*16	*21	*25	*30			
48		20	34	39	43	48	52	57	62	66	71			75
49			80	85	89	94	98	*03	*08	*12	*17			*21
50		21	26	31	35	40	44	49	54	58	63		67	
0,51	0,22	72	77	81	86	90	95	*00	*04	*09	*13		5 1 0,5 2 1,0 3 1,5 4 2,0 5 2,5 6 3,0 7 3,5 8 4,0 9 4,5	
52		18	23	27	32	37	42	46	51	56	60			
53		23	65	70	74	79	84	89	93	98	*03			*07
54			12	17	21	26	31	36	40	45	50			54
55			59	64	68	73	78	83	87	92	97	*01		
0,56	0,24	06	11	16	20	25	30	35	40	44	49			
		54	59	63	68	73	78	82	87	92	96			

Tafel VII.
Tafel zur Berechnung des Fruktosegehalts.
 0,37211 . α

Hunderter u. Zehner			*	Einer und Dezimale									
0	1	2		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	37,21	74,42	0	0	0,04	0,07	0,11	0,15	0,19	0,22	0,26	0,30	0,33
3,72	40,93	78,14	1	0,37	0,41	0,45	0,48	0,52	0,56	0,60	0,63	0,67	0,71
7,44	44,65	81,86	2	0,74	0,78	0,82	0,86	0,89	0,93	0,97	1,00	1,04	1,08
11,16	48,37	85,59	3	1,12	1,15	1,19	1,23	1,27	1,30	1,34	1,38	1,41	1,45
14,88	52,10	89,31	4	1,49	1,53	1,56	1,60	1,64	1,67	1,71	1,75	1,79	1,82
18,61	55,82	93,03	5	1,86	1,90	1,93	1,97	2,01	2,05	2,08	2,12	2,16	2,20
22,33	59,54	96,75	6	2,23	2,27	2,31	2,34	2,38	2,42	2,46	2,49	2,53	2,57
26,05	63,26	100,47	7	2,60	2,64	2,68	2,72	2,75	2,79	2,83	2,87	2,90	2,94
29,76	66,98	104,19	8	2,98	3,01	3,05	3,09	3,13	3,16	3,20	3,24	3,27	3,31
33,49	70,70	107,91	9	3,35	3,39	3,42	3,46	3,50	3,53	3,57	3,61	3,65	3,68

3,5440 . p

G a n z e			*	Dezimale
0	1	2		
0	35,44	70,88	0	0
3,54	38,98	74,42	1	0,35
7,09	42,53	77,97	2	0,71
10,63	46,07	81,51	3	1,06
14,18	49,62	85,06	4	1,42
17,72	53,16	88,60	5	1,77
21,26	56,70	92,14	6	2,13
24,81	60,25	95,69	7	2,48
28,35	63,79	99,23	8	2,84
31,90	67,34	102,78	9	3,19

Anmerkung zu den Tafeln VII und VIII. Die links von Spalte * stehenden Werte der oberen Teile der Tafeln VII und VIII betreffen die Hunderter und Zehner der Werte α . Die links von Spalte * stehenden Werte der unteren Teile der Tafeln betreffen die vor dem Komma stehenden Stellen der Polarisationsgrade p . Man sucht zunächst die Hunderter in der Ueberschrift der Vertikalspalten, dann die Zehner in den mit * überschriebenen Spalten auf und findet in der Kreuzung der hierdurch angezeigten Horizontalspalte das zugehörige Produkt. In ähnlicher Weise findet man in der rechten Hälfte jeder Tafel das den Einern und Dezimalstellen entsprechende Produkt; man hat hier die Einer in der Spalte *, die Dezimalstelle als Ueberschrift einer Vertikalspalte aufzusuchen. Die Werte sind zu addieren.

Beispiel: Gefunden seien

$$\alpha = 195,7 g \text{ in } 1 l \text{ und } p = -11,5^\circ.$$

Tafel VIII.
Tafel zur Berechnung des Glukosegehalts.
 0,65915 . a

Hunderter u. Zehner			*	Einer und Dezimale									
0	1	2		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	65,92	131,83	0	0	0,07	0,13	0,20	0,26	0,33	0,40	0,46	0,53	0,59
6,59	72,51	138,42	1	0,66	0,73	0,79	0,86	0,92	0,99	1,05	1,12	1,19	1,25
13,18	79,10	145,01	2	1,32	1,38	1,45	1,52	1,58	1,65	1,71	1,78	1,85	1,91
19,77	85,69	151,61	3	1,98	2,04	2,11	2,18	2,24	2,31	2,37	2,44	2,50	2,57
26,37	92,28	158,20	4	2,64	2,70	2,77	2,83	2,90	2,97	3,03	3,10	3,16	3,23
32,96	98,87	164,79	5	3,30	3,36	3,43	3,49	3,56	3,63	3,69	3,76	3,82	3,89
39,55	105,47	171,38	6	3,95	4,02	4,09	4,15	4,22	4,28	4,35	4,42	4,48	4,55
46,14	112,06	177,97	7	4,61	4,68	4,75	4,81	4,88	4,94	5,01	5,08	5,14	5,21
52,73	118,65	184,57	8	5,27	5,34	5,41	5,47	5,54	5,60	5,67	5,73	5,80	5,87
59,32	125,24	191,16	9	5,93	6,00	6,06	6,13	6,20	6,26	6,33	6,39	6,46	6,53

3,2463 . p

G a n z e			*	Dezimale
0	1	2		
0	32,46	64,93	0	0
3,25	35,71	68,17	1	0,32
6,49	38,96	71,42	2	0,65
9,74	42,20	74,67	3	0,97
12,99	45,45	77,91	4	1,30
16,23	48,69	81,16	5	1,62
19,48	51,94	84,40	6	1,95
22,72	55,19	87,65	7	2,27
25,97	58,43	90,90	8	2,60
29,22	61,68	94,14	9	2,92

In der Tafel VII findet man zunächst für die Hunderter und Zehner von *a* (1 und 9) auf der Kreuzung von 1 (vertikal links) und 9 (horizontal) 70,70, für die Einer und die Dezimalstelle (5 und 7) auf der Kreuzung von 5 (horizontal) und 7 (vertikal rechts) 2,12; also für $195,7 : 70,70 + 2,12 = 72,82$.

Aehnlich ergibt sich für die Polarisation (11,5): $38,98 + 1,77 = 40,75$.
 Der Fruktosegehalt ist folglich

$$= 72,82 - (-40,75) = 114 \text{ g in } 1 \text{ l Wein.}$$

In gleicher Weise findet man für den Glukosegehalt:

$$125,24 + 3,76 - 35,71 - 1,62 = 92 \text{ g in } 1 \text{ l Wein.}$$

Alphabetisches Sachregister.

- Abastrol, Nachweis 76.
Abnorme Weine, Beurteilung 122, 123, 127, 129, 141, 160.
Absatz im Wein 7, 11.
Aepfelsäure, Bestimmung 38, 39.
— , Beurteilung 138.
Aequivalent 27.
Alaun 110.
Aldehydschweflige Säure 83, 85.
— , — , Beurteilung 148.
Alkalien, Bestimmung 98.
— , Beurteilung 146, 150.
Alkalität der Asche 23, 131, 134, 147.
— , eigentliche 24, 131.
— , der wässrigen Aschenlösung 25, 131.
Alkalitätszahl 23, 131, 147.
— , eigentliche 24.
Alkalizusatz bei der Alkoholbestimmung 17.
Alkohol, Bestimmung durch Destillation 16.
— , Bestimmung, indirekt (nach Hager) 18.
Alkohol, Beurteilung 121, 157, 158, 161, 164.
— , Verhältnis zum Glycerin 123, 139, 141, 162, 164.
Alkohol, Verhältnis zur Säure 122, 133, 157.
Alkohole, höhere Bestimmung 47.
Alkoholisieren 124, 157, 158, 162, 166, 169.
Alkoholtabellen 172, 173.
Alkoholzusatz 124, 157, 158, 162, 166, 169.
Alte Weine, Beurteilung 123, 128, 136, 141, 143, 146.
Aluminium, Bestimmung 95.
Aluminiumsalze, Beurteilung 110, 150.
Ameisensäure 110, 153, 154.
— , Nachweis 44.
Ammonverbindungen 145.
Anweisungen, amtliche, zur Untersuchung des Weines 1, 2, 12.
Apiculatushefe 7, 8.
Arabinose 19, 124, 142, 168.
Aräometer 15.
Arsen, Bestimmung 92.
— , Beurteilung 120, 154.
Asbest 55, 109.
Asbestfiltrerröhrchen 55.
Asche, Bestimmung 21.
— , Beurteilung 113, 119, 128, 129, 156, 157, 158, 159, 166—168, 169.
Asche, Verhältnis zum Extrakt 139.
Aufbewahrung der Proben 3, 5.
Ausdehnung der Analyse 4.
Ausführungsbestimmungen zum Weingesetz 108.
Bariumverbindungen 110.
Begrenzung des Zuckerwasserzusatzes 105, 112.
Benennung der Weine 106.
Benzoesäure, Nachweis 44.
— , Bestimmung 45.
— , Beurteilung 110, 152, 154.
Berechnung des ursprünglichen Mostgewichts 20, 104, 156, 162.
Berechnung der ursprünglichen Mostsäure 31, 132, 156, 162.
Berechnung der Zusätze beim Zuckern 113.
Bernsteinsäure, Bestimmung 38.
— , Beurteilung 138.
— , Durchschnittsmenge 31.
Bestimmungen, stets auszuführende 4.
Beurteilung des Weines 151.
Bezeichnung 106, 108, 111, 155, 165.
Bierhefe 7.
Bisulfitrest, siehe schweflige Säure.
Bitterwerden des Weines 10, 12.
Blauholzfarbstoff 70.
Blei, Beurteilung 120, 154.
Bleiessig, Anwendung bei der Zuckerbestimmung 53, 54, 57.
Bleiessig, zur Erkennung fremder Farbstoffe 70.
Bleiessig, Herstellung 53.
Bodensatz im Wein 7, 11.
Böckser 12.
Borsäure, Bestimmung 90.
— , Beurteilung 149, 153, 154.
— , Nachweis 89.
Bouquetstoffe 47, 152.
Braunwerden des Weines 6.
Buttersäure 135.
Calcium, Bestimmung 97.
— , Beurteilung 146, 150.
Campecheholzfarbstoff 72.
Caramel, Nachweis 72.
Chlor, annähernde Bestimmung 88.
— , Bestimmung 86.
— , Beurteilung 146, 149, 157.
Citronensäure, Beurteilung 110, 138, 153, 154, 158.
Citronensäure, Nachweis 41.
— , Verwendung zum Haustrunk 109, 160.
Claretweine 125.
Cochenille, 70, 71, 72.
Dessertwein, s. Süsswein.
Destillationsapparate 17, 29.
Dextrin 124, 142, 154.
— , Nachweis 64.
Dezimalstellen, Angabe bei den einzelnen Bestandteilen 5.
Drehungsvermögen, s. Polarisation.
Dulcin, Nachweis 81.
Druck der Kohlensäure bei Schaumwein 170.

- Entnahme der Proben 2.
 Einfuhr von Wein, Most oder Trauben-
 maische 107, 110.
 Eiweiss 109, 144.
 Eisen, Bestimmung 95.
 — , Beurteilung 146, 151.
 Eisencyanverbindungen 110.
 Eisengehalt des Weines 6, 11.
 Entsäuern 11, 109, 113, 129, 131, 137, 150,
 158.
 Essigärungspilz 9, 10.
 Essigsäure, s. flücht. Säure.
 Essigstich 11, 135, 160, 163, 165.
 Ester, Bestimmung 46.
 — , Beurteilung 138.
 — , flücht. Bestimmung 47
 — , Maßstab für die Güte des Weines 47.
 Esterzahl 47.
 Exsikkator 22.
 Extrakt, Begriff 19.
 — , Bestimmung 19.
 — , Beurteilung 124, 157, 158, 159,
 160, 169.
 Extrakt, Verhältnis zur Asche 130, 159.
 — , zuckerfreies, 19, 124, 162, 166
 bis 168.
 Extraktrest, neutraler 126.
 — , totaler 127, 157.
 Extraktvermehrung 127, 128, 158.
 — vermindering 127, 128.
 — tabelle 173.
 Farbe 6.
 Färbung, abnorme 6.
 Farbstoffbestimmung s. Gerbstoff.
 Farbstoffe, fremde 110.
 — , — , Beurteilung 153.
 — , — , Nachweis 65.
 — , natürliche 70.
 Faule Trauben 125, 129.
 Fehlingsche Lösung 52.
 Ferrocyanverbindungen 116, 154.
 Flaschen aus schlechtem Glase 3.
 — , undurchsichtige 3.
 Fliederbeerfarbstoff 71, 72.
 Flüchtige Säuren, Bestimmung 29.
 — , — , Beurteilung 135, 159, 160,
 163, 165.
 Fluor, Nachweis 91.
 Fluorverbindungen, Beurteilung 110, 152,
 154.
 Formaldehyd 110, 152, 154.
 — , Nachweis 76.
 Freie Säure, s. Gesamtsäure.
 Fremde rechts drehende Stoffe, Nachweis 63.
 Fruktose, Bestimmung 58, 60, 179.
 — , Verhältnis zu Glukose 162.
 Fuchsin, Ausscheiden beim Lagern 69.
 — , Nachweis 68, 69.
 Gärungsfermente 8, 10.
 Gelatine 109, 144, 145, 158.
 Geographische Bezeichnungen 106.
 Gerbstoff, Bestimmung 74.
 — , Beurteilung 127, 142, 145, 159.
 — , Zusatz 109, 144.
 Geruch des Weines 4, 6, 11, 12, 152, 160,
 163.
 Gesamtsäure, Bestimmung 26.
 — , Beurteilung 112, 113, 118,
 122, 132, 157.
 Gesamtzuckergehalt 58, 60.
 Geschmack des Weines 4, 6, 11, 12, 152,
 160, 163.
 Gesundheitsschädliche Stoffe 110, 120, 153,
 154.
 Gipsen 131, 137, 146, 158, 166.
 Glukose, Bestimmung 60, 180.
 — , Verhältnis zur Fruktose 162.
 Glycerin 110, 162.
 — , Bestimmung Kalkverfahren 48.
 — , — in
 Süssweinen 50.
 Glycerin, Bestimmung Jodidverfahren 50.
 — , Beurteilung 139.
 — , Verhältnis zum Alkohol 123, 141,
 163, 164.
 Glycerin, Verhältnis zum Extrakt 140.
 — , Zerstörung bei kranken Weinen
 141.
 Griechische Süssweine 167, 168.
 Gummi 142.
 Haltbarmachen der Proben 3.
 Hausenblase 109, 144, 158.
 Hastrunk 106, 109, 160.
 Hefearten 7.
 Hefewein 11, 145, 160.
 Hefepresswein 145, 156.
 Heidelbeerfarbstoff 71, 72.
 Holzkohle 109, 158.
 Inversion des Rohrzuckers 31, 56, 59, 62.
 — von Dextrin 64.
 Käsestoff 109.
 Kalium, Bestimmung 98, 101.
 — , Beurteilung 146, 150.
 Kalk, s. Calcium.
 Kahlmige Weine 122, 128, 132, 141.
 — , ungeeignet zur Unter-
 suchung 7, 10.
 Kahlmhefe 10, 31, 132.
 Kellerbehandlung 106, 109, 158.
 Kermesbeeren 70, 71, 110.
 Kieselsäure, Beurteilung 146, 149.
 Klarheit des Weines 6.
 Klären 109.
 Klärerde 109.
 Klärungsmittel 109.
 Kleinasiatische Süssweine 167.
 Knochenkohle 56, 109.
 Kochsalz 107, 129, 149, 157.
 Kohlensäure 5, 12, 109, 169, 170.
 Konzentrierte Süssweine 161, 162, 166.
 Krankheiten des Weines 10, 11, 122.
 Kranke Weine 10, 11, 122, 128, 132, 141,
 160.
 Kupfer, Bestimmung und Nachweis 91.
 — , Beurteilung 120, 154.
 Lackmusfarbstoff 72.
 Lackmuspapier 26.
 Lackmüstinktur 27.

- Langwerden des Weines 10, 11.
 Madeira 165, 166, 168.
 Magnesium, Bestimmung 97.
 — , Beurteilung 146, 151.
 — -verbindungen 110.
 Malaga 165.
 Maltonwein 160, 169.
 Malvenfarbstoff 70, 71.
 Malzauszüge 110.
 Malzwein 160, 169.
 Mannit 48, 142.
 Marsala 166.
 Medizinalweine 165.
 Menge, zur Untersuchung erforderliche 3.
 Metasulfite 110.
 Mikroskopische Prüfung trüben Weines 7.
 Milch 109.
 Milchsäure, Bestimmung 36.
 — , Beurteilung 11, 31, 127, 133,
 137, 160, 162.
 Milchsäurestich 10, 11, 31, 135.
 Mineralstoffe, einzelne, Beurteilung 145.
 Mohr-Westphal'sche Wage 14.
 Most 112.
 — , Aufbewahrung der Proben 3.
 — , Asche 119.
 — , Probenahme 3.
 — , Begutachtung auf Reinheit und gesundheitsgemäße Beschaffenheit 117.
 Most, Berechnung des ursprünglichen Mostgewichts 20, 104, 156, 162.
 Most, Berechnung des ursprünglichen Säuregehaltes 31, 132, 156, 162.
 Most, Haltbarmachung der Proben 3.
 — , Untersuchung 103.
 — , Zuckering 112, 114.
 — , Zusammensetzung 118.
 Mouillage 153, 158.
 Mycoderma aceti 10.
 — vini 10.
 Nachmachen von Wein 106.
 Natrium, Bestimmung 98, 101.
 — , Beurteilung 150, 158.
 Naturwein 130, 145, 155.
 Nichtflüchtige Säure 30, 133.
 Nitratrest s. Salpetersäure.
 Normallauge 27.
 — , Bereitung 28.
 Normallösungen 27.
 Normaloxalsäure 74.
 Normalweinsäure 28.
 Obstwein 10.
 — , Nachweis 101, 129, 159.
 Oechslegrade, Berechnung der ursprünglichen 20, 104, 156, 162.
 Oechslegrade, Bestimmung 104.
 Orseille, Nachweis 68, 69.
 Oxalsäure 110.
 Papierfilterstoff 37.
 Pasteurisieren 11.
 Peronospera 10, 118, 122, 125, 127.
 Persio 68.
 Phosphatrest, s. Phosphorsäure.
 Phosphorsäure, Bestimmung 23, 24.
 Phosphorsäure, Beurteilung 146, 149, 159,
 162, 163, 166, 167, 168.
 Phosphorsäuregehalt bei Süßweinen 162,
 163, 166, 167, 168.
 Phytolaccasaft 72.
 Pilze der Weinkrankheiten 9, 10.
 Polarisation 60.
 Portwein 132, 153, 165, 166, 168.
 Prüfungen, stets auszuführende 4.
 Probenahme, amtliche Vorschrift 2.
 Pyknometer 12.
 Qualität des Weins 12, 47.
 Quarzsand 48.
 Rahnwerden 6.
 Rechtsdrehende Substanzen, Nachweis
 fremder 63.
 Rohrzucker, Absorption durch Knochen-
 kohle 56.
 Rohrzucker, Bestimmung 56, 59, 62, 63.
 — , Inversion 31, 56, 59, 62.
 — , unvergorener 156.
 Rosinen 161.
 Rosinenwein 159.
 Rotwein, Asche 129.
 — , entfärbter 73.
 — -extrakt 125.
 — , flüchtige Säure 156.
 — , Gerbstoffgehalt 127, 143.
 — , Gesamtsäure 133.
 — , Nachweis fremder Farbstoffe 65.
 — , Säurerest 135.
 — , Schwefelsäuregehalt 110, 146.
 Rotholzfarbstoff 70.
 Saccharin, Nachweis 77, 79.
 — , Beurteilung 152, 154.
 Saccharomyces-Arten 8.
 Säure, Abbau 11, 114, 127, 132, 137.
 — , flüchtige, s. flüchtige Säure.
 — , freie, s. freie Säure.
 — , nichtflüchtige, s. nichtflücht. Säure.
 — , titrierbare, s. Gesamtsäure.
 — , Verhältnis zum Alkohol 122, 123,
 157.
 Säuregrad 26, 133.
 — , Bestimmung 31, 35.
 Säurehaltige Stoffe 110.
 Säuren, organische, Nachweis und Be-
 stimmung 35.
 Säurerest nach Nöslinger 134, 157, 158.
 Säurezusatz 109, 110, 134, 160.
 Safflorgelb, Nachweis 73.
 Salicylsäure 110, 153, 154.
 — , Nachweis 42.
 — , Bestimmung 43.
 Salpetersäure 88, 119, 152.
 Saponin, Nachweis 102.
 — , Beurteilung 170.
 Schaumwein 102, 107, 108, 154, 169.
 — , Bezeichnung 111.
 Schillerwein 6.
 Schimmeliges Wein 11.
 Schleimigwerden des Weines 10, 11.
 Schönen 109, 144, 145, 158.
 Schwarzwerden des Weines 6, 11.

- Schwefeln 109, 120, 130, 131, 134, 147, 148, 156, 158.
 Schwefelsäure, Bestimmung 82.
 — — — — — , annähernde 82.
 — — — — — , Beurteilung 109, 110, 146, 158, 166
 Schwefelsäure, Vorprobe 82.
 Schwefelwasserstoff 12, 86
 Schweflige Säure, Bestimmung 83.
 — — — — — , Beurteilung 109, 120, 136, 148, 158.
 Schweflige Säure, freie 83, 85, 148.
 — — — — — , gebundene, Aldehyd-schweflige Säure 83, 85, 148.
 Schenkwagen 15.
 Sherry 147, 166.
 Spanische Erde, s. Klärerde.
 Spezifisches Gewicht, Bestimmung 12.
 — — — — — des entgeisteten Weines 18, 19.
 Spektroskop zur Prüfung auf Farbstoffe 71.
 Spirit, unreiner 110.
 — — — — — , Zusatz, s. Alkoholzusatz.
 Stärke, Nachweis von Obstwein 10, 102.
 Stärkezucker, unreiner, 110, 152.
 — — — — — , Nachweis durch Polarisation 63, 162.
 Stärkezucker, Nachweis durch Vergärung 64.
 Stickstoff, Bestimmung 75.
 — — — — — -körper, Beurteilung 144, 156, 158.
 Strontiumverbindungen 110.
 Süßweine, s. Süssweine.
 Süßstoffe, künstliche, Nachweis 77.
 Süssweine 105, 109, 132, 137, 160.
 — — — — — , Begriffsbestimmung 161.
 — — — — — , Beurteilung 162, 165.
 Sulfatrest, s. Schwefelsäure.
 Sulfite 110, 120.
 Tabellen 171
 Tannin, s. Gerbstoff.
 Teerfarbstoffe 65.
 Temperatur zum Abmessen 5.
 Titrierbare Säure s. Gesamtsäure.
 Tokaier 165.
 Traubenmaische, Probenahme 3.
 — — — — — , Einfuhr 110.
 — — — — — , Zuckern 105, 115.
 Traubenmost, s. Most.
 Tresterwein, Beurteilung 11, 127, 129, 131, 144, 159.
 Trüber Wein, mikroskop. Untersuchung 7.
 Trubwein 156.
 Ueberstreckung 157, 158.
 Ueberzuckern 157.
 Ungarisches Weingesetz 167.
 Ungarwein 165, 167.
 Ungleiche Zusammensetzung in verschiedenen Höhen des Fasses 2.
 Unvergärbare Stoffe, s. Stärkezucker.
 Unvergorener Zucker 142, 156.
 Umfang der Untersuchung 4.
 Umschlagen des Weines 10.
 Umgärung des Weines 105, 109, 116.
 Verdorbene Weine, Beurteilung 135, 160.
 — — — — — , Unbrauchbarkeit für die Untersuchung 7, 10.
 Vergällung, verkehrsunfähiger Weine 107.
 Vergärungsversuche 64.
 Vermehrung 105, 113, 157.
 Verschnitt 7, 106.
 Verschnittweine, zollamtliche Untersuchung 18, 19.
 Viskosität des Weines 11.
 Vorprüfung 6.
 Wägeglas 49.
 Wasserstoffionenkonzentration 26, 133.
 — — — — — , Bestimmung 31, 35.
 Wasserzusatz 157.
 Wein, Beurteilung 151
 — — — — — , Zusammensetzung 121.
 Weinähnliche Getränke 106, 110, 154, 159.
 Weingesetz 105.
 Weinhaltige Getränke 107, 110, 154.
 Weinhefe 7, 64, 109.
 Weinkrankheiten 7, 11, 160.
 Weinsaurer Kalk, Kristalle im Bodensatz 9, 10.
 Weinsäure, Bestimmung 37.
 — — — — — , Beurteilung 137, 158, 159.
 — — — — — , freie 134, 138.
 — — — — — , gebundene 134, 138.
 Weinsteinabscheidung 129, 132.
 Weinsteinkristalle im Bodensatz 9, 10.
 Weisswein, Prüfung auf fremde Farbstoffe 72.
 Wismutverbindungen 110.
 Zählerden des Weines 10.
 Zichorienfarbe 73.
 Zimtsäure 110, 152, 154.
 — — — — — , Nachweis 46.
 Zink, Beurteilung 154.
 — — — — — , Bestimmung 92.
 — — — — — -salze 110, 154.
 Zucker, Bestimmung 51.
 — — — — — , — — — — — des reduzierenden 52, 54, 57, 58.
 Zucker, Bestimmung des Rohrzuckers 56, 59, 62.
 Zucker, Bestimmung, gewichtsanalytische 56, 57.
 Zucker, Bestimmung, maßanalytische bei trockenen Weinen 52.
 Zucker, Bestimmung, Vorbereitung des Weines 54, 57.
 Zucker, Beurteilung 142.
 — — — — — , gebrannter 109, 110.
 — — — — — , unvergorener 142, 156.
 — — — — — -arten, Bestimmung, mehrerer 60.
 Zuckerfreies Extrakt 19, 124.
 Zuckern 105, 108, 112.
 Zuckertabellen 174.
 Zuckerwasser, s. Zuckern.
 Zuckerzusatz, s. Zuckern.
 — — — — — , bei Schaumwein 170.
 Zusätze, fremde, unzulässige 110, 155.