

schütteln, nachdem auf der Versammlung in Bremen die Versuchsstationen, sowie die Vertreter der Düngersfabrikanten und der Handelschemiker, das Ausschütteln anstatt des bisher üblichen Anreibens, zwecks Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure, vereinbart haben. (Vgl. d. Z. 1890. 701.)

Herr Ingenieur H. Holzapfel, Hamburg, Kleiner Grasbrook, Worthdamm 19 ist erbötig, derartige Apparate in solider Ausführung anfertigen zu lassen und sind diesbezügliche Anfragen dahin zu richten.

Emil Güssefeld's Fabrik, Hamburg.

Beiträge zur Analyse des Zuckers und Tannins im Wein.

Von

Dr. J. H. Vogel.

In den letzten Jahren weisen die Einfuhrziffern portugiesischer Weine in Deutschland eine nicht unerhebliche Zunahme auf und es ist anzunehmen, dass bei den z. Z. bestehenden Handelsbeziehungen Portugals zu Deutschland in der nächsten Zeit die Einfuhr sich noch beträchtlich erhöhen wird. Einerseits trägt dazu bei die Erkenntnis der deutschen Weinhändler, in den Weinen Portugals meist ein Product von vorzüglicher Reinheit und gerade solchen Eigenschaften zu erhalten, dass dieselben namentlich zum Verschneiden einheimischer Weine ausserordentlich geeignet erscheinen, andererseits bieten auch nicht wenige Weine bei verhältnissmässig billigen Preisen so vorzügliche Marken dar, dass sich deren Einfuhr als äusserst vortheilhaft schon auf den ersten Blick ergibt. Die Folge dieser erhöhten Einfuhr wird sein, dass die Fälle sich häufen werden, wo dem analytischen Chemiker in Deutschland portugiesische Weine zwecks Vornahme einer chemischen Untersuchung übergeben werden. Denen in erster Linie dürfte die Erfahrung mehrerer Jahre, während welcher ich mich fast ununterbrochen mit der chemischen Untersuchung solcher Weine beschäftigte, nicht unwillkommen sein.

Im verflossenen Jahre (d. Z. 1889 S. 243) gab ich einige Analysenresultate von Weinen, die seinerzeit sämmtlich auf der Ausstellung portugiesischer Weine in Berlin gewesen waren. Schon damals machte ich auf einige Eigenthümlichkeiten der hiesigen Weine aufmerksam. Ich habe im Laufe der Zeit nun

mehr und mehr die Überzeugung gewonnen, dass die z. Th. andere Beschaffenheit dieser Weine als die bei uns meist anzutreffenden deutschen und französischen Marken in mancher Hinsicht einige Änderungen der bei uns üblichen analytischen Methoden verlangt, wenn anders man zuverlässige Resultate erzielen will. In Nachfolgendem beabsichtige ich eine Beschreibung der z. Z. von uns befolgten Methoden zur Bestimmung des Zuckers und Tannins in dem unter meiner Leitung stehenden agriculturchemischen Laboratorium zu Coimbra zu geben. Die Versuche über die Analyse dieser beiden Substanzen halte ich vorläufig für abgeschlossen und glaube ich, dass bei genauer Einhaltung der Vorschriften sich wohl Resultate erzielen lassen, die man als einigermaßen zuverlässig bezeichnen kann, soweit dies eben mit den uns heute zur Verfügung stehenden Mitteln zu erreichen ist.

1. Bestimmung des Zuckers.

Nach den in Deutschland üblichen Vorbereitungen gibt die gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung in den portugiesischen Weinen in allen Fällen kein genaues Resultat. Der Grund darin liegt in dem meist ausserordentlich hohen Farbstoff- und Gerbstoffgehalt dieser Weine. Barth¹⁾, der sich in seinem Leitfaden zur Untersuchung der Weine den Beschlüssen der Weincommission im Kaiserl. Gesundheitsamte 1884 eng anschliesst, sagt bei der Besprechung über die zur Entfärbung anzuwendenden Mittel (das. S. 34), dass bei Weinen unter 0,5 Proc. Zuckergehalt Thierkohle als Entfärbungsmittel anzuwenden sei, bei Weinen mit höherem Zuckergehalt dagegen Bleiessig zur Entfärbung genommen werden müsse, da Thierkohle für Zucker ein gewisses Absorptionsvermögen zeige, welch' letzteres um so grösser sei, je zuckerreicher die betreffende Flüssigkeit ist. Bei Anwendung von Bleiessig ist der Bleiüberschuss mit kohlensaurem Natron wieder auszufällen und nach der Filtration die Flüssigkeit unter Berücksichtigung der stattgehabten Verdünnung zur Zuckerbestimmung zu verwenden. An anderer Stelle (S. 37) gibt uns Barth Andeutung über diejenigen Mengen Bleiessig, die im Allgemeinen eine Entfärbung herbeizuführen pflegen, und zwar gebraucht er bei Weissweinen für 60 cc Wein 3 cc Bleiessig, bei Rothwein die doppelte Menge. Gleichzeitig macht er darauf aufmerksam, dass es bei sehr tief gefärbten Rothweinen südlicher

¹⁾ Barth: Leitfaden der Weinanalyse. Hamburg 1884.

Länder wohl vorkomme, dass obige Menge Bleiessig zur Erreichung eines farblosen Filtrates nicht ausreichend sei. In diesem Falle sei der Zusatz von Bleilösung entsprechend zu vergrössern. Über die anzuwendenden Mengen Thierkohle äussert er sich nicht genauer, er empfiehlt nur, „möglichst kleine Mengen“ zu benutzen. Die meisten portugiesischen Rothweine sind so stark gefärbt, dass weder geringe Mengen Kohle, noch 6 cc Bleiessig auf 60 cc Wein, bez. ein etwas grösseres Quantum (etwa die doppelte oder dreifache Menge Bleiessig) genügen, um den Wein zu entfärben. Es stellte sich vielmehr heraus, dass ganz enorme Mengen Bleiessig (bis zu 180 cc auf 60 cc Wein) und ebenso recht grosse Mengen Thierkohle erforderlich waren, eine vollständige Entfärbung herbeizuführen.

Die Anwendung eines Entfärbungsmittels vor der Ausführung der Zuckerbestimmung geschieht bekanntlich, weil man weiss, dass der Farbstoff des Weines Fehling'sche Lösung gleichfalls reducirt; desgleichen steht dies fest von dem Gerbstoff und den ihm ähnlichen Substanzen des Weines. Von letzteren weiss man, dass Bleiessig oder Kohle sie gleichfalls zurückhalten. Es musste nun unbedingt demjenigen Entfärbungsmittel der Vorzug gegeben werden, welches unter gleichzeitiger Ausfällung bez. Absorbirung des Gerbstoffs und seiner Verwandten am einfachsten sämtlichen Farbstoff entfernte und dabei der Ausführung der Zuckerbestimmung entweder garnicht oder doch relativ am wenigsten schadete. Ergab die Untersuchung, dass ein ungünstiger Einfluss auf die Bestimmung des Zuckers in jedem Falle unvermeidlich sei, so war noch die Grösse dieser Fehlerquelle unter allen möglichen Umständen festzustellen, um zu entscheiden, ob dieselbe innerhalb der allenfalls noch erlaubten Fehlergrenzen lag oder die Anwendung von Kohle bez. Bleiessig in den für portugiesische Rothweine meist nothwendigen Mengen ganz unthunlich erscheinen liessen. Zur Entscheidung dieser Fragen wurden die nachfolgenden Versuche angestellt.

Zunächst sollte bestimmt werden, welchen Einfluss der Gerbstoff und seine Verwandten, sowie der Farbstoff, und zwar jeder für sich allein, auf die Ausführung der Zuckerbestimmung ausübten. Von ersteren Substanzen²⁾ konnte dieses mit Leichtigkeit festgestellt werden, während sich bei

dem Farbstoff der directen Bestimmung Schwierigkeiten entgegengesetzten. Immerhin war es möglich, für letztere in speciellen Fällen Minimalwerthe aufzustellen, was für alle Fälle genügt, den ganz bedeutenden Einfluss auch von scheinbar minimalen Mengen Farbstoff auf die Ausführung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung zu constatiren.

Zur Feststellung der Reductionsfähigkeit von Fehling'scher Lösung durch Tannin wurden je 25 cc einer Tanninlösung, die 2 g im Liter enthielt, genau nach der bei Zuckerbestimmungen üblichen Vorschrift mit Fehling'scher Lösung zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Kupfer wurde nach der Reduction gewogen. Es ergab sich, dass die Menge desselben im Mittel 0,0824 g³⁾ betrug, entsprechend einer Zuckermenge von 1,702^{0/100}⁴⁾. Zur Controle wurde der Versuch wiederholt mit einer Tanninlösung, die nur 1 g Tannin im Liter enthielt. Es wurden 0,0467 g Kupfer ausgefällt, entsprechend 0,970^{0/100} Zucker. Als Mittel beider Versuche ergibt sich damit, dass 25 cc einer Tanninlösung von 1^{0/100} im Stande sind, so viel Kupfer aus Fehling'scher Lösung auszufällen, wie 0,91^{0/100} Zucker entsprechen würde. Da aber Wein von 2 bez. 3^{0/100} Tannin hier nicht zu den Seltenheiten gehört, so folgt daraus die unbedingte Nothwendigkeit der vollständigen Entfernung des Tannins vor der Zuckerbestimmung ohne weiteres. Um den Einfluss des Farbstoffs zu studiren, hatte ich mir eine Probe jener Weine verschafft, die hier unter dem Namen „Wein von Bairrada“ bekannt sind. Dieselben sind ausgezeichnet durch ihren besonders hohen Gehalt an Tannin und Farbstoff und werden in Folge dessen fast ausschliesslich zum Verschneiden mit anderen Weinen in den Handel gebracht. Eine Tanninbestimmung in der fraglichen Probe ergab 3,90^{0/100} Tannin und die mit dem „vinocolorimètre“ von Salleron vorgenommene Farbstoffbestimmung zeigte 63° bei violetter Farbe. Der Wein erschien selbst bei zehnfacher Verdünnung mit Wasser noch immer dunkelroth gefärbt. Die Zuckerbestimmung, unter den weiter unten näher be-

³⁾ Hier, wie stets, wurden sämtliche Analysen doppelt ausgeführt und, falls innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmende Resultate nicht erzielt waren, bis zur Erreichung derselben wiederholt. Die Zahlen sind stets als das Mittel von zwei übereinstimmenden Analysenresultaten zu betrachten.

²⁾ Der Einfachheit halber werde ich in Zukunft nur von „Gerbstoff“ oder „Tannin“ reden und darunter den „Gerbstoff und seine Verwandten“ verstehen.

⁴⁾ Sämtliche Berechnungen wurden auf Tausend ausgeführt, um Übereinstimmung mit den Resultaten der Weinanalysen zu erzielen, die stets auf Tausend berechnet zu werden pflegen.

schriebenen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt, ergab 1,606‰. Der etwaige Einfluss des Farbstoffs in diesem Wein oder eines Theils desselben auf die Ausführung der Zuckerbestimmung war indirect durch folgende Versuche nachzuweisen:

1. Nachdem der Wein im Verhältniss von 1:10 verdünnt worden war, wurde, ohne dass Farbstoff oder Tannin entfernt worden wären, darin eine Zuckerbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab eine Kupfermenge, die einem scheinbaren Zuckergehalt von 8,280‰ entsprach. Durch das anwesende Tannin konnte nach den mit reiner Tanninlösung angestellten Versuchen eine Kupfermenge zur Abscheidung gelangen, die 3,549‰ Zucker entsprach, mithin waren $8,280 - (3,549 + 1,606) = 3,125$ ‰ scheinbarer Zuckergehalt durch den Einfluss des Farbstoffs mehr gefunden worden.

2. 200 cc dieses Weines wurden mit 50 g gereinigter, pulverisirter Thierkohle⁵⁾ 15 Minuten digerirt und nach der Filtration im Filtrat, in dem noch fast sämmtlicher Farbstoff vorhanden schien, eine Tannin- und eine Zuckerbestimmung ausgeführt. Erstere ergab 0,996‰ Tannin, letztere eine Menge von 0,0684 g Kupfer bei einer Verdünnung von 1:4, von 0,0236 g Kupfer bei einer Verdünnung von 1:10, entsprechend im Mittel einer scheinbaren Zuckermenge von 5,36‰. Davon mussten $5,360 - 1,606 = 3,754$ ‰ durch den Einfluss von Tannin bez. Farbstoff gefällt sein. Die noch vorhandene Tanninmenge konnte höchstens eine Menge Kupfer ausfällen, die 0,906‰ Zucker entsprach, mithin musste diejenige Menge Kupfer, die $3,754 - 0,906 = 2,848$ ‰ Zucker gleichwerthig ist, von dem Einflusse des Farbstoffs herrühren.

3. 200 cc Wein wurden mit 100 g Thierkohle 15 Minuten digerirt und nach der Filtration im Filtrat, das nur noch sehr schwach gefärbt erschien, eine Tannin- und eine Zuckerbestimmung ausgeführt. Erstere ergab ein negatives Resultat; sämmtliches Tannin war durch die Kohle aufgesogen worden. Letztere zeigte, dass noch eine Menge Kupfer, die 1,838‰ Zucker entsprach, gefällt wurde. Durch die ganz geringen Mengen Farbstoff wurden mithin noch $1,838 - 1,606 = 0,232$ ‰ Zucker zu viel gefunden.

4. 200 cc Wein wurden mit 120 g Kohle 15 Minuten digerirt. Das Filtrat war nicht nur

frei von Tannin, sondern auch vollständig farblos. Die Zuckerbestimmung ergab 1,606‰.

Mit einem anderen Rothwein, dessen Tannin- und Farbstoffgehalt mehr dem normalen Durchschnitt entsprachen, wurden ähnliche Versuche angestellt. Der Tannin-gehalt betrug 1,008‰, der Zuckergehalt 0,546‰, die Farbstoffbestimmung ergab 210° bei rother Farbe.

1. Ohne dass Farbstoff oder Tannin aus diesem Weine entfernt worden wären, wurde mit 25 cc des im Verhältniss von 1:4 verdünnten Weines eine Zuckerbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab eine Kupfermenge, die einem scheinbaren Zuckergehalt von 3,668‰ entsprach. Durch das anwesende Tannin konnte nur eine Kupfermenge, die 0,917‰ Zucker entsprach, ausgefällt sein, also waren $3,668 - (0,917 + 0,546) = 2,205$ ‰ scheinbarer Zuckergehalt durch den Einfluss des Farbstoffs mehr gefunden worden.

2. 200 cc Wein wurden mit 50 g Thierkohle 15 Minuten digerirt. Das Filtrat, welches noch etwas gefärbt erschien, war frei von Tannin und ergab bei der Zuckerbestimmung einen scheinbaren Zuckergehalt von 1,008‰. Es war also eine Kupfermenge, die $1,008 - 0,546 = 0,462$ ‰ Zucker entsprach, durch den Einfluss der geringen Mengen Farbstoff gefällt worden.

3. 200 cc Wein wurden mit 100 g Thierkohle 15 Minuten digerirt. Das Filtrat erwies sich als frei von Tannin und war farblos. Die Zuckerbestimmung ergab 0,546‰.

Es war durch diese Versuche bestätigt worden, dass auch der Farbstoff des Weines im Stande ist, grössere Mengen von Fehling'scher Lösung zu reduciren und, dass bei mehr oder weniger unvollständiger Entfernung desselben, Fehler bis zu 3‰ und mehr bei der Zuckerbestimmung gemacht werden können. Ausserdem sahen wir, dass sowohl Tannin, als auch Farbstoff durch Digestion mit mehr oder weniger grossen Mengen von Thierkohle von letzterer absorbiert werden. Gleichzeitig wissen wir aber auch, wie schon Eingangs dieser Arbeit erwähnt wurde, dass Traubenzucker ebenfalls durch Kohle aufgesogen wird. Zur genauen Feststellung der bei der Absorption dieser Substanzen durch Thierkohle obwaltenden Factoren wurden folgende Versuche angestellt.

1. 200 cc einer Tanninlösung, die 1 g Tannin im Liter enthielt, wurden mit 50 g Kohle 15 Minuten digerirt. Das Filtrat erwies sich als frei von Tannin und vermochte Fehling'sche Lösung nicht mehr zu reduciren.

2. Bei Anwendung von nur 25 g Kohle auf 200 cc obiger Lösung während einer Digestionsdauer von 15 Minuten waren nur noch qualitativ Spuren von Tannin nachweisbar und die Einwirkung auf Fehling'sche Lösung war fast gleich Null.

3. Ein ähnliches Resultat ergab sich beim Digeriren von 200 cc einer Tanninlösung von

⁵⁾ Hier wie bei allen folgenden Versuchen wurde die Digestion des Weins mit der Thierkohle in der Weise vorgenommen, dass letztere in einer möglichst flachen Porzellanschale mit dem Weine übergossen wurde und nun während der Digestionsdauer (in den Fällen wenigstens, wo es sich höchstens um 1 Stunde handelte) möglichst ohne grosse Unterbrechung umgerührt wurde. — War die Digestionsdauer länger als 1 Stunde, so wurde wenigstens in der ersten Stunde das Rühren gleich eifrig betrieben und später nur von Zeit zu Zeit bei Gelegenheit fortgesetzt. Sollte das Gemenge über Nacht aufbewahrt werden, so wurde es, um einer etwaigen Fehlerquelle durch Verdunstung vorzubeugen, nach Ablauf der ersten Stunde in ein Glas mit eingeriebenem Glasstopfen gegeben.

2⁰/₀₀ mit 50 g Kohle während 15 Minuten. — In diesem Falle wurden die Kupferniederschläge von 2 Analysen auf einem Filter gesammelt und nach der Reduction zusammen gewogen. Es ergab sich, dass im Durchschnitt eine Kupfermenge reducirt war, die 0,067 ⁰/₀₀ Zucker entsprach. Es kann daraus als feststehend gefolgert werden, dass bei 15 Minuten andauernder Digestion durch 50 g Thierkohle aus 200 cc einer Tanninlösung, die 2⁰/₀₀ enthält, sämmtliches Tannin von der Kohle aufgesogen wird.

Über die Absorption des Farbstoffs gibt die nachfolgende Tabelle einigen Aufschluss.

No. des Weins	Farbe	Anzahl der Grade	200 cc wurden 15 Minuten digerirt mit g Kohle	Farbe des Filtrats
7	1. roth	210	50	roth
			100	farblos
8	4. violett-roth	119	50	roth
			100	farblos
9	2. roth	180	50	noch dunkelroth
			100	farblos
10	roth	113	50	noch dunkelroth
			100	farblos
11	roth	125	50	roth
			100	farblos
13	2. roth	204	50	farblos
15	2. roth	253	50	roth
			100	farblos
17	roth	138	50	dunkelroth
			100	fast farblos
			120	farblos
20	roth	166	50	dunkelroth
			100	farblos
21	1. roth	176	50	farblos
23	1. roth	201	50	roth
			100	farblos
24	5. violett-roth	140	50	hellroth
			100	farblos
25	5. violett-roth	140	50	hellroth
			100	farblos
30	roth	185	50	farblos
31	1. roth	193	50	farblos
34	5. violett roth	188	50	farblos
35	4. violett roth	263	50	roth
			100	farblos
38	5. violett-roth	152	50	farblos
57	4. violett-roth	217	50	roth
			100	farblos
58	3. violett-roth	154	50	fast farblos
			100	farblos
59	roth	224	50	roth
			100	farblos

Die Tabelle zeigt, dass bei einer Digestion von 200 cc Wein mit 50 g Thierkohle während 15 Minuten in der Mehrzahl der Fälle eine vollständige Entfärbung nicht eingetreten ist, dagegen bis auf einen Fall bei Anwendung von 100 g Thierkohle unter sonst gleichen Verhältnissen stets ein vollständig farbloses Filtrat erhalten wurde. Sämmtliche farblosen Filtrate erwiesen sich auch stets frei von Tannin, während das Um-

gekehrte nur bei einem geringen Procentsatz der Weine der Fall war, so dass also der Schluss nicht ungerechtfertigt erscheint, dass, wenn die angewendete Menge Thierkohle genügt, um den Wein zu entfärben, in der Regel auch jedesmal eine vollständige Absorption des Tannins eintritt.

Ich hatte gehofft, zwischen dem Resultat der Vinocolorimeteruntersuchung und der Menge der zum Entfärben nöthigen Thierkohle eine gewisse Regelmässigkeit auffinden zu können, so dass es vielleicht möglich gewesen wäre, nachdem vorher genügend Untersuchungsmaterial gesammelt worden, auf Grund der ersteren die genaue Menge der anzuwendenden Thierkohle im Voraus angeben zu können. Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass dieses nicht der Fall zu sein scheint. Es sind nicht nur die Grade der verschiedenen Farben nicht mit einander zu vergleichen, sondern auch bei scheinbar derselben Farbe müssen noch Unterschiede existiren. Vergleichen wir beispielsweise No. 9, 13 und 15 unter einander. Alle drei haben dieselbe Farbe (2. roth). Am stärksten gefärbt ist No. 9 mit nur 180⁰. 50 g Kohle vermögen bei $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung 200 cc des Weines noch nicht zu entfärben; es ist dazu die doppelte Menge Kohle nöthig. Dasselbe ist der Fall bei dem am schwächsten gefärbten Wein No. 15 mit 253⁰. Die dazwischen liegende No. 13 mit 204⁰ wird aber schon durch 50 g Kohle unter sonst gleichen Verhältnissen entfärbt. Es ist da kaum eine andere Erklärung möglich, als dass die Farben, die für unser Auge dieselben zu sein schienen, in Wirklichkeit mit einander nicht identisch waren, und die verschiedenartigen Farbstoffe der Kohle einen verschieden grossen Widerstand entgegensetzten. Ähnliche Verhältnisse walten ob zwischen den No. 10, 11, 17, 20, 30 und 59. Die Farbe ist scheinbar bei allen gleich und nur No. 30 mit 185⁰ wird schon durch 50 g Kohle bei $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung entfärbt, während No. 59 mit weniger Farbe (224⁰) dadurch noch nicht zur Entfärbung gebracht werden kann und No. 17, trotzdem es mit 138⁰ nicht so viel Farbstoff aufzuweisen hat, wie No. 11 mit nur 125⁰, gebraucht zur Entfärbung 120 g Kohle, während jenes nur 100 g davon nöthig hat.

Zur Prüfung des Aufsaugungsvermögens der Thierkohle für Traubenzucker wurden mit reinen Lösungen des letzteren Versuche angestellt:

Annähernd 10 g chemischer reiner Traubenzucker wurden in 2 l Wasser gelöst. Die Analyse ergab 0,2597 g Zucker in 25 cc, entsprechend 5,380 ⁰/₀₀ Zucker. In einer anderen Lösung, zu

*) Vergleiche die Tabelle der Weinanalysen am Schlusse dieser Abhandlung.

der ungefähr 4 g in 2 l gelöst waren, wurden 0,1236 g Kupfer, entsprechend 2,520 ‰ Zucker gefunden. Mit diesen Lösungen wurden gleichzeitig je 200 cc mit verschiedenen Mengen Kohle 15 Minuten digerirt. Die nachstehende Tabelle zeigt die dabei obwaltenden Verhältnisse.

Angewandte Menge Kohle g	Absorbirte Menge Zucker (‰) in der	
	5,380 ‰-Lösung	2,520 ‰-Lösung
50	0,300	0,254
100	0,526	0,416
120	0,616	0,490

Man kann die absorbirten Mengen Zucker nicht gerade grosse nennen, wenigstens nicht unter normalen Verhältnissen. Ich habe bis jetzt erst 2 Weinproben in Händen gehabt, von denen nicht 200 cc durch 100 g Kohle bei $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung entfärbt worden wären. Es waren das der oben erwähnte Versuchswein aus Bairrada, sowie der aus Anadia stammende Wein No. 17. In allen anderen Fällen waren höchstens 100 g davon erforderlich und da der Zuckergehalt meist bedeutend niedriger ist, als der der Versuchslösungen, so könnte man mit dem sich allenfalls ergebenden Fehler bis zu 0,4 ‰ oder bis zu 0,5 ‰ bei solchen Weinen, die bis zu 5 g Zucker im Liter haben, wohl zufrieden sein, falls ein Umgehen desselben unmöglich wäre. Wie wir weiter unten sehen werden, sind wir indessen in der Lage, diese Fehlerquelle noch zu verringern.

Wir haben bis jetzt den Einfluss der Kohle auf Wein, wie auch auf reine Tannin- und Zuckerlösungen stets nach Verlauf von 15 Minuten unterbrochen. Letztere Zeit war eine willkürlich gewählte, und es war nicht ausgeschlossen, dass bei längerer Einwirkung der Einfluss der Kohle auf obige Substanzen oder auf einige derselben ein energischerer sein würde. Ich habe mit denjenigen Weinen der oben angeführten Tabelle, die bei $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung von 50 g Kohle auf 200 cc noch nicht entfärbt waren, wohl aber durch 100 bez. 120 g Kohle bei gleicher Einwirkungszeit, Versuche in der Richtung angestellt, dass stets 200 cc mit nur 50 g Kohle digerirt wurden, dass aber die Einwirkungszeit dabei eine verschiedene war. Ich will gleich vorweg erwähnen, dass es bei Verlängerung der letzteren stets gelang, den Wein vollständig zu entfärben, selbst den Versuchswein von Bairrada. Nachstehende Tabelle gibt genaueren Aufschluss über die in jedem einzelnen Falle dazu gebrauchte Zeit.

Ob die Absorption des Tannins durch Kohle bei längerer Einwirkungsdauer der

No.	Farbe	Anzahl der Grade	Ein farbloses Filtrat wurde erhalten nach einer Digestion von 200 cc Wein mit 50 g Kohle während:
7	1. roth	210	30 Minuten
8	violett-roth	119	30 „
9	2. roth	180	30 „
10	roth	113	45 „
11	roth	125	45 „
15	2. roth	253	30 „
17	roth	138	1 1/2 Stunde
20	roth	166	1 Stunde
23	1. roth	201	45 Minuten
24	5. violett-roth	140	1 Stunde
25	5. violett-roth	140	1 „
35	4. violett-roth	263	30 Minuten
57	4. violett-roth	217	1 Stunde
58	roth	224	1 „
Wein von Bairrada	4. violett-roth	63	20 Stunden

letzteren eine energischere ist oder nicht, ist für die Praxis ziemlich belanglos, da wir schon oben sahen, dass ein durch Kohle vollständig entfärbtes Filtrat auch stets frei von Tannin zu sein pflegt. Immerhin wurde noch ein Versuch gemacht, indem statt der sonst stets angewandten 200 cc in diesem Falle 300 cc einer Tanninlösung von 2 ‰ mit 50 g Kohle $\frac{1}{2}$ Stunde digerirt wurde. In dem Filtrate waren nur noch Spuren von Tannin nachweisbar.

Was schliesslich die Einwirkung von Kohle auf reine Traubenzuckerlösung anbelangt, so ist das Resultat ein wesentlich verschiedenes von dem der vorhergehenden Versuche. Bei längerer Einwirkungsdauer scheint die Kohle nicht erheblich grössere Mengen Zucker zu absorbiren. 50 g Kohle absorbirten in 1 Stunde aus 200 cc der Lösung von 5,380 ‰ Zuckergehalt 0,328 ‰, bei 20 stündiger Einwirkungsdauer 0,316 ‰ Zucker. Dieselbe Menge Kohle vermochte aus 200 cc der Lösung von 2,520 ‰ Zucker 0,304 ‰ Zucker bei 1 stündiger, 0,318 ‰ bei 20 stündiger Digestion aufzusaugen.

Fassen wir die Resultate obiger Versuche kurz zusammen, so sehen wir, dass

1. 50 g Kohle für gewöhnlich genügen, um selbst die am stärksten gefärbten portugiesischen Rothweine bei $\frac{1}{4}$ stündiger oder längerer Einwirkungsdauer bei Anwendung von 200 cc Wein zu entfärben,

2. die Kohle dabei bei Weinen mit einem Zuckergehalt bis 5 ‰ höchstens einen Fehler bis zu ungefähr 0,3 ‰ in dem Resultat der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung herbeiführen kann, dass dieser Fehler aber in den meisten Fällen kleiner sein wird.

Barth (a. a. O. S. 34) gibt an, dass bei denjenigen Weissweinen, welche nur einen

geringen Gerbstoffgehalt haben (Werthzahlen erst in der dritten Decimale), dieser von unwesentlichem Einfluss sei und er will damit augenscheinlich sagen, dass die Anwendung der Thierkohle (oder eines Substituts derselben) vor der Ausführung der Zuckerbestimmung in diesem Falle unnöthig sei. Er muss also dabei annehmen, dass ein etwaiger Farbstoff im Weisswein bei der Zuckerbestimmung überhaupt nicht in Betracht komme. Was zunächst den Gehalt an Gerbstoff anbelangt, sahen wir oben, dass 25 cc einer Tanninlösung von 1 ‰ eine 0,91 ‰ Zucker entsprechende Kupfermenge auszufällen im Stande sind. Bei 0,09 ‰ Tannin⁶⁾ würde also ein Fehler von höchstens 0,01 ‰ in der Zuckerbestimmung resultiren, ein Fehler, der natürlich vollständig belanglos ist.

Wie verhält es sich dagegen mit dem Farbstoff, den doch auch jeder Weisswein enthält, wenngleich allerdings manchmal in so geringer Menge, dass der Wein dem Auge ungefärbt erscheint, wie z. B. manche Rheinweine? Nach Barth muss man, wie schon oben erwähnt, annehmen, derselbe sei ohne jeden Einfluss. Dem ist aber nicht so, im Gegentheil, derselbe kann unter Umständen, namentlich bei den meist allerdings etwas stärker gefärbten portugiesischen Weissweinen, von ziemlich bedeutendem Einflusse sein, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

No.	nach 1/4 stündigem Digeriren von 200 cc Wein mit 25 g Kohle		ohne Anwendung von Kohle		Differenz an scheinbarem Zuckergehalt ‰	Davon können herrühren von dem Einflusse des Tannins ‰	Differenz im Resultat der Zuckerbestimmung, die dem Einflusse des Farbstoffs zuzuschreiben ist ‰	Farbe
	g Kupfer durch 25 cc gefällt	entsprechend Zucker ‰	g Kupfer durch 25 cc gefällt	entsprechend Zucker ‰				
16	0,0630	1,292	0,0779	1,590	0,298	0,046	0,252	ganz hell goldig
18	0,1228	2,540	0,3266	3,334	0,794	0,473	0,321	
19	0,0677	1,386	0,1169	2,490	1,104	0,385	0,719	stark goldig
22	0,0723	1,478	0,1365	2,788	1,310	0,826	0,484	
26	0,1193	2,430	0,2080	4,270	1,840	1,400	0,440	
27	0,1464	2,986	0,2110	4,336	1,350	0,538	0,812	

Als unbedingte Folge dieser Versuche ergibt sich, dass vor der Ausführung der Zuckerbestimmung in Weissweinen stets eine vorhergehende Behandlung mit Kohle erforderlich ist, zum Mindesten in jedem Falle, wo man auch nur eine Spur von Farbe erkennen kann⁷⁾. Im Allgemeinen hat sich die Anwendung von 25 g Kohle auf 200 cc

⁶⁾ Höchstmögliche Tanninmenge in einem Weine von obigem niedrigen Tanningehalt (Werthzahlen erst in der dritten Decimale — procentisch gedacht).

⁷⁾ Es standen mir leider ausser der No. 16 nicht mehr Proben eines scheinbar jeglichen Farbertones entbehrenden Weissweines zur Verfügung, da die meisten hiesigen Weissweine stark gefärbt sind, um feststellen zu können, ob der Fehler event. sich noch kleiner gestaltet, als 0,298 ‰.

Weisswein bei einer Einwirkungsdauer von 15 Minuten als genügend erwiesen, um vollständige Absorption des Farbstoffs und natürlich auch des etwa vorhandenen Tannins herbeizuführen, es sei denn, dass ein bedeutend höherer Tanningehalt, als 1 ‰ die Anwendung von mehr Kohle erforderlich machen würde, ein gewiss ausserordentlich seltener Fall, der dann aller Voraussicht nach mit einem abnorm hohen Farbstoffgehalt Hand in Hand gehen und so schon äusserlich auf die Anwendung etwas grösserer Mengen Kohle hinweisen würde.

Das Gesamtergebniss unserer Versuche kann kurz in folgenden Worten zusammengefasst werden:

Vor der Ausführung der Zuckerbestimmung ebensowohl in Weissweinen, wie in Rothweinen ist jedenfalls eine vorhergehende Behandlung nothwendig, die die Entfernung von Farbstoff und etwa vorhandenem Tannin bewirkt. Wird zu diesem Zwecke gereinigte, pulverisirte Thierkohle gewählt, so genügen für 200 cc Wein bei Weissweinen 25 g Kohle bei 1/4 stündiger Einwirkung, bei Rothweinen die doppelte Menge Kohle bei 1/4 stündiger bis 1 stündiger Einwirkung der letzteren, je nach der vorhandenen Menge Farbstoff. Nur bei abnorm tief gefärbten Rothweinen ist die Einwirkungsdauer der Kohle zu verlängern. Die dabei stattfindende Absorption des Zuckers beträgt im ungünstigsten Falle 0,3 ‰.

Diese so sehr günstigen Resultate und die grössere Annehmlichkeit der Ausführung bewogen mich, sämtliche Zuckerbestimmungen im Weine in der vorstehend beschriebenen Weise zur Ausführung zu bringen, zumal da bei Anwendung der meist sehr grossen Mengen von Bleiessig, die zur Entfärbung nöthig waren, Versuchsfehler nicht zu vermeiden sind. Die darüber von mir angestellten Versuche mögen hier noch kurz besprochen werden.

100 cc des oben erwähnten Versuchsweins von Bairrada wurden nacheinander mit je 25, 40, 60, 80 und 100 cc Bleiessiglösung versetzt. Das Filtrat war in jedem Falle noch stark gefärbt. Erst ein

Zusatz von 200 cc bewirkte, dass das Filtrat nur noch schwach gefärbt erschien. Ein völlig farbloses, zur weiteren Behandlung mit kohlensaurem Natron geeignetes Filtrat wurde indessen erst erzielt, nachdem 25 cc Wein mit 50 cc Wasser verdünnt waren und aus diesem Gemenge vermittle 75 cc Bleiessiglösung Farbstoff und Tannin ausgefällt wurden. 90 cc dieses Filtrates wurden dann zur Entfernung des Bleiüberschusses mit 35 cc einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron versetzt. Das Filtrat erwies sich frei von Blei, wenigstens gab es mit kohlensaurem Natron keinen Niederschlag mehr. Mit 25 cc desselben wurde eine Zuckerbestimmung ausgeführt. Diese 25 cc entsprechen 3 cc angewandtem Wein. Allerdings sind nicht alle Weine so stark gefärbt, wie der von Bairrada, indessen stellte es sich doch heraus, dass im Durchschnitt sämtliche von mir untersuchten Weinproben mindestens mit der gleichen Menge Bleiessig zu versetzen waren, um völlige Ausfällung des Farbstoffs zu erzielen. Da in Folge dessen nur Mengen von etwa 6 cc Wein zur Untersuchung gelangen, so ist schon das als ein Nachtheil anzusehen, der die Genauigkeit des Resultats beeinflussen kann. Indessen ist noch ein anderer Umstand vorhanden, der in weit höherem Grade gegen die Methode spricht. Die Resultate fielen meist immer zu hoch aus, und zwar sind die Differenzen oft recht erheblich und wachsen scheinbar mit der angewandten Menge Bleiacetat. Selbst als ich statt des Weines reine Zuckerlösung nahm, ergaben sich höhere Resultate. 75 cc einer Traubenzuckerlösung, die nach der Analyse 2,52⁰/₁₀₀ Zucker enthielt, wurden mit einer gleichen Menge Bleiessig u. s. w. behandelt. Das Resultat der Analyse von dem Filtrate des Sodaniederschlags war 2,95⁰/₁₀₀. Also ein Plus von 0,43⁰/₁₀₀. Bei Anwendung von nur 6 cc Bleiessig und 3 cc Sodalösung auf 60 cc Zuckerlösung war ein erhebliches Plus nicht zu finden. Statt der Zuckerlösung Wasser genommen, ergab sich, dass eine Menge Kupfer reducirt wurde, die 0,38⁰/₁₀₀ Zucker entsprach, während das Resultat der Analyse des Weins von Bairrada um 2,224⁰/₁₀₀ zu hoch ausfiel. Der Grund dafür war mir Anfangs nicht ersichtlich, da die zur Analyse benutzten Filtrate beim Zusatz von Sodalösung stets ohne Niederschlag oder Trübung blieben. Zufällig sah ich am Tage nach der Ausführung einer solchen Zuckerbestimmung in dem übrig gebliebenen Reste des Filtrates vom Sodaniederschlag einen Bodensatz, der sich als kohlensaures Blei erwies, und eine Reihe angestellter Versuche zeigte,

dass fast stets die Filtrate, die auf den ersten Blick als klar erschienen, mehr oder weniger grosse Mengen von Bleicarbonat in äusserst feiner Vertheilung enthielten, das sich bis zum nächsten Morgen abgesetzt hatte. Da die Zuckerbestimmungen meist umgehend nach der Filtration vom Sodaniederschlag ausgeführt wurden, war es möglich, dass dieser Umstand längere Zeit unbeachtet blieb. Durch Anwendung von Filtern, die speciell für leicht durchgehende Niederschläge von der Firma Schleicher & Schüll in Düren angefertigt werden, liess sich dieser Übelstand zum grössten Theil beseitigen, so dass die Resultate sich mehr der Wirklichkeit näherten; immerhin fand ich noch ein Plus von 0,21⁰/₁₀₀ bei Wiederholung des obigen Versuches mit reiner Zuckerlösung. Zieht man schliesslich noch die umständlichere Ausführung der Ausfällung mit Bleiessig in Betracht im Vergleich mit der Anwendung der Kohle, so kann es kaum zweifelhaft sein, dass der Benutzung der letzteren der Vorzug zu geben ist.

Es erübrigt noch, einige Worte über die Ausfällung des Tannins durch Bleiessig zu sagen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, dass schon 3 cc Bleiessig aus 60 cc einer Tanninlösung von 1⁰/₁₀₀ sämtliches Tannin auszufällen vermögen, dass also auf die Ausfällung des letzteren bei etwaiger Anwendung von Bleiessig irgend welche Rücksicht nicht zu nehmen ist.

In den oben mitgetheilten Versuchen mit Kohle ist stets nur von Weinen mit weniger als 5⁰/₁₀₀ Zucker die Rede gewesen. Hat man es mit Weinen von höherem Zuckergehalt zu thun, so liegt die Gefahr nahe, dass zu grosse Mengen Zucker durch die Kohle absorbirt werden. In diesem Falle stehen natürlich — unter den nöthigen Vorichtsmaassregeln — irgendwelche erhebliche Bedenken der Anwendung grösserer Mengen von Bleiessig nicht im Wege. Ich finde indessen die Verdünnung mit mehr oder weniger grossen Mengen Wasser und darauf folgender Anwendung von Kohle weit bequemer, zumal in diesem Falle die Verdünnung auf die Genauigkeit des Resultats nicht von Einfluss sein kann.

[Schluss folgt.]