

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 3.

Beiträge zur Analyse des Zuckers und Tannins im Wein.

Von

Dr. J. H. Vogel.

[Schluss von S. 50.]

2. Bestimmung des Gerbstoffs.

Die am meisten eingeführte und auch wohl zuverlässigste Methode zur Ermittlung des Gerbstoffgehalts im Wein ist wohl unstrittig die verbesserte Löwenthal'sche. Dieselbe, auf der Oxydirbarkeit des Tannins durch übermangansaures Kali in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Indigocarmin beruhend, bietet auch, stets unter den gleichen Verhältnissen ausgeführt, wenig Schwierigkeiten. Nicht ganz leicht ist es dagegen, das Tannin auch wirklich allein als solches zur Titration zu bekommen, da der Wein eine Menge anderer Substanzen enthält, wie Farbstoff, Alkohol, Glycerin u. s. f., die in gleicher Weise, wie Tannin, zersetzend auf übermangansaures Kali einwirken. Bekanntlich ist das „Tannin“ des Weines nicht identisch mit der Galläpfelgerbsäure. Neben letzterer sind in dem Weine noch eine Reihe anderer, gerbsäureähnlicher Substanzen enthalten, die man in die Bezeichnung „Tannin“ oder „Gerbstoff“ des Weines mit einschliesst. Naturgemäss können in Folge dessen schon die Resultate der Analyse des Tannins im Wein mit der Wirklichkeit nicht genau übereinstimmen, da man den Titer auf reine Tanninlösung einstellt. Es ist das aber auch belanglos, da es sich nur um Erreichung vergleichbarer Zahlen handelt, bei denen man sich, wenn sie auch als „Tannin“ angeführt werden, der etwas abweichenden Zusammensetzung mit der Galläpfelgerbsäure nur bewusst sein muss. Diese vergleichbaren Zahlen bietet nun die verbesserte Löwenthal'sche Methode, wie ich dieselbe im hiesigen Laboratorium ausführen lasse, in ausgezeichneter Weise. — Es sei mir gestattet, zunächst auf das Princip der Methode und deren Ausführung hier kurz zurückzukommen, ehe ich dazu übergehe, von den von mir angestellten Versuchen und deren Resultat zu sprechen, welches Verfahren das genauere ist, den Wirkungswerth

des Tannins auf übermangansaures Kali allein, getrennt von den anderen, letzteres gleichfalls reducirenden Substanzen des Weines zu erhalten.

Die Titrirung wird ausgeführt in einem grossen Becherglase, das 3 bis 4 l Wasser zu fassen vermag. In dasselbe werden 2 l Regenwasser, oder, wo dieses nicht zu haben ist, anderes, ev. filtrirtes Wasser gethan. Letzteres muss frei sein von Salpetrigsäure, da diese Kaliumpermanganat in der Kälte schon sofort angreifen, sowie von Salpetersäure, die auf das Indigocarmin zersetzend einwirken würde. Die Anwesenheit kleinerer Mengen gelöster, organischer Substanzen halte ich für belanglos, da diese auf Kaliumpermanganat in der Kälte erst nach längerer Zeit einwirken. Immerhin ist es besser, sich durch einen Controllversuch von der vollständigen Unwirksamkeit des Wassers auf Kaliumpermanganat in der Kälte bei Gegenwart von Schwefelsäure zu überzeugen, und falls eine irgendwie erhebliche Einwirkung von übermangansaurem Kali sich ergeben sollte, d. h. mehr als einige Zehntel Cubikcentimeter, das Wasser nicht zu benutzen⁸⁾. Die Lösung des Kaliumpermanganat habe ich stets so gewählt, dass ich annähernd 1 g des letzteren auf 1 l gelöst habe. Der Wirkungswerth derselben wurde mit einer 1 ‰ Tannin⁹⁾ enthaltenden Lösung festgestellt. — Die Lösung des Indigocarmin wurde durch Auflösen von 30 g des letzteren in 1 l kaltem Wasser hergestellt. Dieselbe wurde filtrirt und etwa 1 Stunde im verschlossenen Gefäss durch Erhitzen auf etwa 70° sterilisirt¹⁰⁾. — Zur Titerstellung wurden

⁸⁾ Ein constanter Fehler würde allerdings belanglos sein, da er eliminirt wird, doch ist eine häufiger zu wiederholende Prüfung des Wassers, die in diesem Falle unbedingt erforderlich wäre, umständlich und zeitraubend.

⁹⁾ Das Tannin muss ganz frei sein von fremden, organischen Substanzen, die in geringer Menge in sehr vielen käuflichen Präparaten enthalten sind. Am besten reinigt man das Product durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus Äther. Bei der Bestimmung der Feuchtigkeit darf die Temperatur von 100° kaum überschritten werden, da sonst leicht eine theilweise Zersetzung eintritt und in Folge dessen die Resultate zu hoch ausfallen.

¹⁰⁾ Das Sterilisiren ist nicht zu versäumen. Ich habe anfangs, ohne diese Vorsichtsmaassregel arbeitend, häufig mit Differenzen zu kämpfen gehabt, die ich mir nicht zu erklären wusste und die

nun in das oben erwähnte Becherglas zu den 2 l Wasser 20 cc der Indigocarminlösung und ein beliebiges, sich stets annähernd gleichbleibendes Quantum Schwefelsäure¹¹⁾ gethan und mit der Kaliumpermanganatlösung bis zum Eintritt eines rein gelben Farbtones austitriert. Die Titration wird wiederholt unter Hinzufügung von 10 cc obiger Tanninlösung zu dem das Indigocarmin u. s. w. enthaltenden Wasser. Aus der Differenz kann man sich, da der Gehalt der Tanninlösung bekannt ist, leicht den Wirkungswerth des Kaliumpermanganates berechnen. Die Titration wird am besten in der Weise zur Ausführung gebracht, dass man das Becherglas von einer anderen Person frei halten lässt, etwa vor einem Tische, auf dem der Bürettenhalter mit der Bürette steht. Auf diese Weise lässt sich am sichersten das Auftreten des rein gelben Farbtones ermitteln. Die Controllbestimmungen fallen bei einiger Übung stets genau aus; die höchste Differenz pflegt bei Innehaltung obiger Concentrationsverhältnisse 0,1 bis 0,2 cc Kaliumpermanganatlösung zu sein.

Die Bestimmung des Gerbstoffs im Wein wird dann in der Weise zur Ausführung gebracht, dass statt der Tanninlösung von bekanntem Gehalt das Tannin des Weines austitriert wird. Die Menge desselben lässt sich aus der verbrauchten Menge Permanganat leicht berechnen. Die einzige Schwierigkeit ist nur die, wie das Tannin des Weines im geeigneten Zustande für die Titration zu erhalten ist. Ich habe hauptsächlich die Prüfung von 2 Verfahren in's Auge gefasst, von denen das eine, wie das auch Barth¹²⁾ augenscheinlich vorschreiben will, darauf hinauskommt, den Wirkungswerth einer bestimmten Menge Wein auf Permanganat festzustellen, einmal im natürlichen Zustande und dann nach Ausfällung des Tannins aus demselben. Die Differenz aus den beiden Titrationen ist der Wirkung des Tannins zuzuschreiben und aus derselben die Menge des letzteren leicht zu berechnen, während die andere nach Carpene¹³⁾ die Ausfällung des Zinks als Zinktannat und dessen nachherige Gewinnung im

schliesslich auf das Unterlassen obiger Vorsichtsmaassregel zurückzuführen waren.

¹¹⁾ Ich habe stets ungefähr 10 cc concentrirte Schwefelsäure, im Maasscylinder abgemessen, gewählt.

¹²⁾ Seine Angaben darüber a. a. O. S. 31, sind nicht recht klar und lassen die irrige Auffassung zu, als ob man das Tannin direct im Weine austitriren könne.

¹³⁾ Vergleiche hierüber die Angaben von Salieron, in dessen im Selbstverlage des Verf., Paris, rue Pavée-au-Marais 24, 1885 herausgegebenen Schrift, S. 97.

reinen Zustande, sowie darauf folgende Titration bezweckt.

Die erste Methode kommt in folgender Weise zur Ausführung: Man titriert zunächst 20 cc des Weines unter Zusatz der nöthigen Menge von Indigocarmin und Schwefelsäure mit einer Permanganatlösung, deren Wirkungswerth man in der beschriebenen Weise ermittelt hat. Dann fällt man aus dem Weine das Tannin aus. Zur Ausfällung von Tanninlösungen überhaupt sind nacheinander die verschiedensten Mittel in Vorschlag gebracht, so Thierkohle, viel Chlornatrium enthaltende Leimlösung, Hautblösse, Hornschläuche u. dgl. Erstere ist naturgemäss hier nicht anwendbar, da sie auch andere auf Permanganat einwirkende Substanzen absorbirt; die Herstellung der übrigen Mittel ist mit Mühe und vielen Umständen verbunden. Die käufliche ungefärbte Gelatine thut aber denselben Dienst, nur muss man, bei den portugiesischen Weinen wenigstens, mit ziemlich grossen Mengen arbeiten. Als passende Concentration gelangt am besten eine Auflösung zur Anwendung, die 1 g im Liter enthält. Ist die Lösung concentrirter, so macht nachher die Filtration Schwierigkeiten, bei geringerer Concentration aber sind zu grosse Mengen dieser Lösung zur Ausfällung zu benutzen. Über die bei Einhaltung dieser Concentration anzuwendenden Mengen stellte ich folgende Versuche an:

Bestimmte Mengen einer Tanninlösung, die 1 g im Liter enthielt, wurden mit bestimmten Mengen einer Gelatinelösung von angegebener Concentration versetzt. Nach gehörigem Umschütteln und $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung wurde filtrirt und von dem Filtrate eine 10 cc Tanninlösung entsprechende Menge titriert.

Angewandte Menge		Verhältnisse von Tanninlösung zu Gelatinelösung von	Absorbirte Menge Tannin	
Tanninlösung cc	Gelatinelösung cc		auf 1 l berechnet g	in Pro. der angewandten Tanninmenge
45	5	100:11,11	0,270	27,00
60	15	100:25,00	0,353	35,30
60	30	100:50,00	0,603	60,30
60	60	100:100	1,000	100,00

Die absorbirten Tanninmengen sind nicht genau im Verhältniss der angewandten Gelatinemengen gestiegen. Vielleicht hätte eine längere Versuchsreihe noch eine grössere Regelmässigkeit ergeben. Jedenfalls genügen die Versuche, um zu erkennen, dass aus einem Weine, der 1 ‰ Tannin enthält, wenn er mit gleichen Mengen einer 1 ‰ enthaltenden Gelatinelösung versetzt wird, sämtliches Tannin durch letztere ausgefällt wird. Da die grössere Mehrzahl der portugiesischen

Rothweine über 2 $\frac{0}{100}$ Tannin nicht enthalten, operirte ich in der Regel in der Weise, dass ich 50 cc Wein mit 100 cc Gelatinelösung versetzte und davon 60 cc, entsprechend 20 cc Wein, zur Analyse nahm. Das Filtrat genügte dann stets auch noch für den Controllversuch. Natürlich wurde dasselbe jedesmal darauf geprüft, ob die angewandte Gelatinemenge genügt hatte, sämmtliches Tannin auszufällen. War dies nicht der Fall gewesen, so wurde eine grössere Gelatinemenge benutzt. Im Allgemeinen kommen auf diese Weise mit den 60 cc Filtrat 40 cc Gelatinelösung zur Titration. Es war deshalb zuvörderst noch nöthig festzustellen, ob die Anwesenheit der letzteren ohne Einfluss auf die Titration blieb. Die Untersuchung ergab, dass 200 cc unserer Gelatinelösung im Durchschnitt von 5 Versuchen etwa 1 cc einer Permanganatlösung, von der 4,8 cc zur Titrirung von 0,01 g Tannin nöthig waren, verbrauchten. Dies macht auf 40 cc Gelatinelösung 0,2 cc Permanganatlösung. Diese Menge ist natürlich bei der Ausrechnung in Abzug zu bringen¹⁴⁾.

Ich habe, wie ich gleich hier bemerken will, nach diesem Verfahren stets sehr gute und brauchbare Zahlen erhalten und die Controllbestimmungen sind stets gut übereinstimmend. Allerdings ist zur richtigen Ausführung der Titration einige Übung nöthig, namentlich um den Endpunkt der Reaction genau zu erkennen und ist hauptsächlich darauf zu merken, dass man den Augenblick, wo der rein gelbe Farbenton zum ersten Male auftritt, als den Endpunkt der Titration betrachtet! Lässt man sich verleiten, noch weiter zu titrieren, was dem Anfänger leicht passirt, um vielleicht einen vermuthlich noch reinen Ton zu erlangen, so kommt man aus dem Zweifel nicht heraus, da man alsdann noch grosse Mengen Permanganat verwenden kann, ohne dass eine weitere wesentliche Farbenänderung eintritt. Ferner muss die Art der Ausführung der Titration stets eine gleiche bleiben, da sich sonst ziemlich bedeutende Differenzen ergeben. Man muss nach dem Zusatze von anfänglich höchstens je $\frac{1}{2}$ cc Permanganat, später nach je 2 bis 3 Tropfen (sobald nämlich der grüne Farbenton anfängt in einen gelblich-grünen überzugehen) jedesmal einige Zeit energisch rühren, bis zum Eintritt eines gleich-

mässigen Farbentones. Dabei darf aber die Flüssigkeit mit dem Glasstabe nicht etwa gepeitscht werden, da eine zu grosse Menge Schaum dadurch entstehen würde, die der richtigen Erkennung des Farbentones hindernd im Wege ist. Man kann recht gut energisch, aber vorsichtig rühren, ohne dass die geringste Menge Schaum entsteht. Hat man nun beispielsweise bei der Ausführung der ersten Bestimmung x cc Permanganat verbraucht, so ist es nicht gestattet, bei der nachfolgenden Controllbestimmung, wie das bei vielen anderen Titrationen üblich, ja oft sogar erforderlich ist, annähernd die verbrauchte Menge Titerflüssigkeit, in diesem Falle vielleicht (x—0,5)cc Permanganat auf einmal zuzusetzen mit der Absicht, nun den Rest tropfenweise austitrieren zu wollen. Die zweite Titration ist vielmehr genau in derselben Weise auszuführen, wie die erste. Nur so vermeidet man Differenzen bis zu mehreren cc Permanganatlösung. — Bemerken will ich noch, dass bei ausserordentlich stark gefärbten Weinen, wie z. B. dem oben erwähnten Versuchswein von Bairrada, besser vorher eine Verdünnung mit Wasser vorgenommen wird, was man unbeschadet der Genauigkeit sehr wohl kann, da dann auch meist ein sehr hoher Gehalt an Gerbstoff vorhanden zu sein pflegt.

Um, soweit es anging, mich von der Zuverlässigkeit der Methode zu überzeugen, stellte ich zunächst mit einer Tanninlösung Versuche an: 40 cc Tanninlösung von 1 $\frac{0}{100}$ Tanningehalt wurden mit einer gleichen Menge Gelatinelösung versetzt. 20 cc des Filtrats, entsprechend 10 cc Tanninlösung, wurden austitriert. Als Mittel von 3 Titrationen ergab sich ein Verbrauch von 7,5 cc Permanganat, während die Indigocarminlösung allein 7,3 cc davon verbrauchte. Man kann also sämmtliches Tannin als ausgefällt betrachten, zumal da auch die qualitative Prüfung des Filtrats nicht einmal die Anwesenheit von Spuren ergab. Der Versuch bestätigt nur die schon oben beschriebene Versuchsreihe. Ich nahm nun einen garantirt reinen Naturwein aus Coimbra mit niedrigem Tanningehalt. Letzterer war im Mittel der Analysenresultate 0,671 $\frac{0}{100}$. 200 cc desselben wurden mit 200 cc einer genau 1 $\frac{0}{100}$ Tannin enthaltenden Auflösung versetzt. Das Gemenge musste 0,8355 $\frac{0}{100}$ Tannin enthalten. Die Analyse ergab 0,858 $\frac{0}{100}$, also nur eine Differenz von + 0,0225 $\frac{0}{100}$ Tannin. Von einem Weisswein, der nur Spuren von Tannin enthielt, wurden gleichfalls 200 cc mit 200 cc obiger Tanninlösung versetzt. Das Gemenge mit einem etwas höheren Gehalte an Tannin als 0,5 $\frac{0}{100}$ ergab

¹⁴⁾ Genau genommen ist bei jeder neuen Lösung der Wirkungswert der Gelatinelösung auf übermangansaures Kali wieder neu festzustellen, indessen eine Reihe von Versuchen haben mir gezeigt, dass bei den angegebenen Concentrationsverhältnissen die für 40 cc Gelatinelösung verbrauchte Menge Permanganatlösung ziemlich constant = 0,2 cc ist.

bei der Analyse 0,484 ‰. Auch hier liegt die Differenz noch längst innerhalb der erlaubten Fehlergrenze.

Zur Ausführung der zweiten Methode, die, wie erwähnt, auf der Ausfällung des Tannin als Zinktannat beruht, ist folgende Lösung nöthig: Man löst 4,5 g reines krystallisiertes, essigsäures Zink in wenig Wasser auf und gibt dann Ammoniak hinzu, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist, was bei einiger Sorgfalt sehr bald der Fall zu sein pflegt. Im Ganzen sind dazu ungefähr 30 cc concentrirtes Ammoniak nöthig. Dann gibt man soviel Wasser hinzu, dass man zusammen 200 cc erhält. Von der so erhaltenen Lösung von Ammoniumzincat, Ammoniumacetat und freiem Ammoniak genügen in der Regel 5 cc, um aus 10 cc von selbst sehr tanninreichen Weinen sämtliches Tannin als Zinktannat auszufällen. Man mischt nun in einer Porzellanschale 10 cc des zu untersuchenden Weines mit 5 cc obiger Lösung und beobachtet, ob eine Änderung der Farbe eintritt. Es muss eine gelblich-braune Mischung von alkalischer Reaction entstehen. Ist dies nicht der Fall, so setzt man noch einige Tropfen Ammoniak hinzu. Hierauf wird auf dem Wasserbade vorsichtig bis auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedampft, wobei man Sorge trägt, dass sich der Niederschlag nicht allzu fest an den Wandungen der Schale ansetzt, einmal auf freier Flamme aufgeköcht und rasch abfiltrirt. Man füllt die Schale einige Male mit heissem Waschwasser an und gibt durch das Filter, ohne sich um vollständige Reinigung der ersten wesentlich zu bemühen. Darauf wird letzteres nebst Niederschlag in ein Becherglas und in die Schale kaltes Wasser gegeben. Zu letzterem fügt man einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu, welche bei einigem Hin- und Herneigen sehr leicht den an den Wandungen der Schale verbliebenen Rest des Niederschlages auflösen. Die Lösung wird in das Becherglas mit dem auf dem Filter befindlichen Hauptniederschlage gegeben und so viel concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt, dass man zusammen ungefähr 10 cc davon verbraucht hat. Der Niederschlag löst sich so rasch und leicht auf, und die Lösung, die neben schwefelsaurem Zink das Tannin als solches enthält, kann nach der Filtration direct zum Titiren benutzt werden.

Zur Prüfung der Methode führte ich zunächst eine Analyse mit reiner Tanninlösung von 1 ‰ Tanningehalt aus. 10 cc dieser Lösung wurden in vorgeschriebener Weise als Zinktannat gefällt und das dann durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Tannin

austitirt. Während 10 cc derselben Tanninlösung, direct titirt, 4,1 cc Permanganat verbrauchten, waren jetzt im Mittel von 5 Versuchen 4,59 cc Permanganat nöthig, d. h. statt der angewandten Menge Tannin wurden 112 Proc. desselben wiedergefunden, bez. eine dem entsprechende Menge Permanganat verbraucht. Es wurden ferner Versuche mit jenem oben erwähnten Wein aus Coimbra von 0,6710 g Tanningehalt angestellt. Statt der dieser Menge von Tannin entsprechenden Anzahl von 5,5 cc Permanganat wurden im Durchschnitt 7,36 cc davon verbraucht, entsprechend einer Tanninmenge von 0,898 ‰, oder in Procenten ausgedrückt wurden 133,80 Proc. des nach der Gelatinemethode ermittelten Tanningehalts gefunden.

Mehrere Monate nach Abschluss der vorstehenden Versuche sind mir eine grosse Zahl von Analysen hiesiger Weine zu Gesicht gekommen, die, gleichzeitig mit den vorliegenden Untersuchungen, an der Versuchstation zu Lissabon, soviel mir bekannt ist, gemeinschaftlich von R. da Silva, Dr. H. Mastbaum und Dr. L. Richter ausgeführt worden sind. Die Resultate finden sich in den monatlich von der Generaldirection für Landwirtschaft herausgegebenen Berichten. Genannte Herren haben das Tannin stets nach beiden, oben beschriebenen Methoden bestimmt und sind dabei scheinbar zu gleichen oder doch ähnlichen Resultaten gelangt, wie ich. Es würde hier zu weit führen, die einige 100 Analysen umfassenden Resultate aufzuführen. Ich wähle beliebig die in dem mir gerade vorliegenden Septemberhefte vorigen Jahres zusammengestellten Resultate aus.

No.	Tannin nach der		Resultat der Gelatinemethode verhält sich zum Resultat der Zinkacetat- methode wie 100:
	Gelatinemethode ‰	Zinkacetatmethode ‰	
56	1,310	2,462	187,9
57	Spuren	1,480	∞
58	0,300	1,030	343,3
59	0,550	1,210	220,0
60	0,420	0,960	228,5
61	1,050	1,520	144,7
62	0,410	0,450	109,7
63	1,710	2,310	135,1
64	0,080	0,320	400,0
65	0,610	2,280	373,7
66	0,580	2,090	360,3
67	0,230	1,010	439,1
68	0,040	0,615	153,7
69	Spuren	2,890	∞
70	1,050	2,540	251,4
71	0,900	3,000	333,3
72	Spuren	0,560	∞
73	Spuren	0,778	∞
74	0,100	0,480	480,0
75	0,900	1,770	195,6

Die Tabelle zeigt zunächst dasselbe, was ich festgestellt habe, dass nach der Gelatinemethode stets weniger Tannin gefunden wurde und zwar ausser bei No. 62, wo die Differenz kaum 10 Proc. beträgt, im günstigsten Falle noch immerhin 26 Proc. weniger (No. 63) als nach der Zinkacetatmethode. Im Allgemeinen sind die Differenzen so gross, dass, falls eine der beiden Methoden überhaupt richtige Resultate gibt, die nach der anderen Methode gefundenen Werthe absolut unbrauchbar sein müssen. Es handelt sich also nur um die Entscheidung der Frage, welche Methode die richtigen Resultate gibt. Da aber kann es meines Dafürhaltens nur eine Antwort geben, die nämlich, dass die nach der Gelatinemethode gefundenen Zahlen die richtigen sein oder besser gesagt der Wirklichkeit am nächsten stehen müssen. Wir sahen, dass diese Methode stets niedrigere Resultate gibt, als die andere. Wenn aber überhaupt sich bei dieser Methode ein Fehler einschleichen kann, so könnte das nur bei Gelegenheit der Ausfällung des Tannins mittels Gelatine der Fall sein und zwar entweder in der Weise, dass nicht alles Tannin ausgefällt würde — und nur in diesem Falle könnten die Resultate zu niedrig ausfallen —, oder aber, dass mit dem Tannin nach andere auf Permanganat einwirkende Substanzen ausgefällt würden. In diesem Falle würden wir eine grössere Zahl erhalten, als dem wahren Tanningehalt entspricht. Der erstere Fall aber ist ausgeschlossen, da das Filtrat vom Gelatineniederschlag jedes Mal auf die Anwesenheit von Tannin geprüft und nur dann zur Ausführung der Titration geschritten wurde, nachdem die vollständige Abwesenheit des letzteren festgestellt worden war. Aber auch den anderen Fall nachzuweisen, gelang mir nicht und scheint auch dessen Möglichkeit ausgeschlossen. Dann aber ist gegen die Gelatinemethode irgend ein stichhaltiger Einwand nicht mehr zu erheben, folglich muss die Zinkacetatmethode unrichtige Resultate geben. Wäre aber wirklich der Fall möglich, dass die Gelatine ausser dem Tannin noch andere, auf übermangansaures Kali einwirkende Substanzen aus dem Wein ausfällte, so würden die nach dieser Methode erhaltenen Werthe schon zu hoch sein. In diesem Falle aber würden die nach der Zinkacetatmethode erhaltenen Resultate erst recht untauglich sein, da sie noch höher sind, als die schon zu hohen, nach der ersten Methode ermittelten Werthe.

Für die Richtigkeit der Gelatinemethode sprechen ferner sämtliche von mir aus-

geführten Controlversuche, sowohl diejenigen mit reiner Tanninlösung, als auch die mit Wein und mit einem Gemenge beider. Die zu hohen Resultate bei der Acetatmethode sind wohl ohne Frage zum Theil dem Umstände zuzuschreiben, dass ausser dem Tannin noch andere, Permanganat reducirende saure Körper mit gefällt wurden und so schliesslich mit zur Titration gelangten. Ausschliesslich kann das Plus indessen nicht davon herühren, da auch bei reiner Tanninlösung 12 Proc. zu viel gefunden wurden. Für die Richtigkeit der Acetatmethode spricht aber andererseits nicht ein einziger Umstand. Ich lasse deshalb im hiesigen Laboratorium sämtliche Tanninbestimmungen im Wein in der beschriebenen Weise nach der Gelatinemethode ausführen und habe nie den geringsten Anlass gehabt, mit der Methode in der Form, wie sie vorstehend beschrieben ist, und ihren Resultaten nicht in jeder Weise zufrieden zu sein.

Die vorstehend ausgeführten Versuche, sowie die daraus gezogenen Schlüsse geben uns ohne Frage zu der Behauptung Berechtigung, dass die mit der Gelatinemethode erzielten Werthe für Tannin im Weine mit irgend welchen bedeutenden Fehlern kaum behaftet sein können, während jene nach der auf Ausfällung des Tannins als Zinktannat basirenden Methode erhaltenen, viel zu hoch und absolut unbrauchbar sind.

Zum Schluss gebe ich nachstehend noch eine Anzahl von Weinanalysen, die in dem verflossenen Jahre im hiesigen Laboratorium zur Ausführung gelangt sind. Auch hier bedeuten sämtliche Zahlen das Mittel von zwei gut untereinander übereinstimmenden Analysen. — Die Zucker- und Tanninbestimmungen sind sämtlich nach den vorstehend beschriebenen Methoden zur Ausführung gelangt. In Betreff der übrigen Untersuchungsmethoden verweise ich auf das früher in dieser Zeitschrift (1889 S. 243) Gesagte. Dort, wo unter Intensität der Farbe eine Zahl nicht angegeben ist, konnte letztere mit Hilfe des Salleron'schen „vinocolorimètre“ nicht bestimmt werden und ist in diesen Fällen die Farbe nach dem Anschauen mit blossen Auge geschätzt worden.

Die No. 1 bis 45 sind sämtlich auf der Pariser Weltausstellung im verflossenen Jahre gewesen. No. 49 bis 55 sind Weine von jung angepflanzten amerikanischen Reben auf einem von der Reblaus verwüstet gewesenen Terrain, auf dem letztere vorher mitsammt den Reben durch grosse Mengen Schwefelkohlenstoff getödtet worden war. — Man erkennt auf den ersten Blick den auffallend

No.	Herkunft	Bezeichnung des Weines	Spec. Gewicht	Alkohol (Volum- procente)	Farbe	Intensität der Farbe	Im Liter waren enthalten g				
							Extract	Tannin	Säure	Zucker	Asche
1	Coimbra	Rothwein 1888	0,9935	14,90	3. roth	236	23,400	1,2181	2,352	2,914	3,290
2	-	-	0,9965	12,85	3. violett-roth	152	23,670	0,7792	3,878	1,768	2,996
3	-	1887	0,9925	15,80	2. roth	169	23,300	0,8453	3,374	1,946	2,950
4	-	Weisswein 1887	0,9990	12,65	goldig	—	29,430	0,4462	4,788	11,944	3,126
5	-	Rothwein 1888	0,9970	11,95	1. roth	116	23,278	0,9370	4,564	1,026	2,742
6	-	-	0,9990	10,80	4. violett-roth	166	21,712	0,7050	4,312	1,172	2,768
7	Anadia	-	0,9980	11,40	1. roth	210	22,430	1,0085	3,738	0,546	3,214
8	-	-	0,9970	11,15	4. violett-roth	119	21,630	0,8479	3,416	0,818	2,400
9	-	-	0,9965	10,70	2. roth	180	19,580	0,9193	3,444	0,946	2,528
10	-	-	0,9985	11,60	roth	113	25,520	0,6426	2,716	1,336	2,388
11	-	-	0,9970	11,15	roth	125	22,330	0,8034	3,262	1,088	2,400
12	-	Weisswein	0,9950	11,15	goldig	—	16,580	0,3950	4,281	0,942	2,072
13	-	Rothwein	0,9980	9,90	2. roth	204	20,112	2,3300	4,620	1,022	2,588
14	-	Weisswein	0,9940	11,55	goldig	—	17,420	0,2030	3,780	1,140	2,332
15	-	Rothwein	0,9990	12,00	2. roth	253	24,840	1,2790	4,340	1,902	3,158
16	-	Weisswein	0,9920	12,50	ganz hell	—	15,500	0,0510	3,584	1,292	1,738
17	-	Rothwein 1887	0,9950	14,30	roth	138	25,076	3,8550	3,808	1,469	3,120
18	-	Weisswein 1888	0,9940	13,50	stark goldig	—	21,350	0,5200	3,892	2,540	2,280
19	-	-	0,9940	12,45	an die Farbe des Madeiraweines erinnernd	—	19,390	0,4230	3,752	1,386	2,284
20	-	Rothwein	0,9950	13,30	roth	166	24,096	2,6620	3,920	1,534	3,052
21	-	-	0,9970	10,85	1. roth	176	22,840	3,3610	2,828	1,794	3,016
22	-	Weisswein	0,9940	12,20	wie No. 19	—	19,540	0,9080	3,556	1,478	2,176
23	Figueira da Foz.	Rothwein 1887	0,9960	14,75	1. roth	201	28,050	3,5650	3,724	7,240	3,174
24	-	1888	0,9940	13,60	5. violett-roth	140	24,356	2,0360	2,856	3,174	3,040
25	-	-	0,9940	13,60	5. violett-roth	140	23,732	2,2320	3,024	3,350	2,964
26	-	Weisswein	0,9910	14,80	stark goldig	—	22,600	1,1430	3,052	2,430	3,712
27	-	1887	0,9950	11,70	stark goldig	—	22,516	0,5910	3,108	2,986	3,176
28	-	Rothwein No. 1	0,9920	15,00	roth	—	22,600	1,8480	3,225	2,516	2,472
29	-	2	0,9890	18,80	roth	—	22,720	1,9540	2,688	2,177	2,240
30	-	1888	0,9950	13,70	roth	185	25,840	1,5290	3,164	3,060	3,000
31	-	1887	0,9990	20,30	1. roth	193	27,820	1,7940	2,604	16,986	2,252
32	-	Rothe Geropiga 1887	1,0200	21,00	roth	—	116,460	0,8920	3,024	30,600	3,000
33	-	Rothwein 1888	0,9920	12,80	5. violett-roth	205	22,736	1,5350	3,136	3,656	2,888
34	-	-	0,9980	15,00	5. violett-roth	188	22,176	1,8440	2,856	2,544	2,828
35	Cantanhede	-	0,9950	10,20	4. violett-roth	263	20,212	1,6750	3,220	1,884	2,548
36	-	-	0,9960	10,20	roth	—	20,844	1,4410	3,196	1,537	2,663
37	Condeixa-a-Nova	-	0,9940	12,20	roth	—	22,840	1,3150	3,148	1,446	2,170
38	Oliveira do Bairro	No. 2 1888	0,9940	9,50	5. violett-roth	152	17,500	0,8740	4,603	0,712	2,360
39	Agueda	1888	0,9960	9,60	roth	—	21,400	0,7790	3,673	1,734	2,830
40	-	-	0,9990	7,90	roth	—	19,660	1,1830	3,816	1,703	2,390
41	-	-	0,9970	9,00	roth	214	21,360	0,9410	3,529	1,548	2,680
42	Oliveira do Hospital	-	1,0000	8,80	roth	—	21,880	0,7350	3,336	1,346	2,921
43	-	-	0,9995	10,00	roth	211	25,100	0,8750	2,981	1,610	3,040
44	-	-	0,9980	9,40	5. violett-roth	222	20,788	0,7060	2,981	1,826	2,490
45	Castello de Paiva	-	1,0000	7,90	roth	—	21,360	0,3310	0,455	2,375	2,330
46	-	Rothwein von Rama No. 1	0,9950	11,50	1. roth	236	21,620	1,7750	2,912	1,614	2,616
47	-	Pasto - 3	0,9960	11,80	1. roth	188	21,620	1,5340	3,724	1,634	2,632
48	-	- 4	0,9960	10,85	1. roth	197	21,628	1,8840	3,780	1,700	3,004
49	Leiria	Othello 1888	0,9935	11,10	3. violett-roth	74	21,820	0,3599	6,160	0,792	1,948
50	-	York	0,9940	12,10	3. violett-roth	64	23,020	0,7503	8,890	1,509	2,965
51	-	Jacques	0,9950	12,40	2. violett-roth	52	29,354	0,8845	5,586	1,180	3,096
52	Orta	-	1,0000	8,75	roth	—	25,539	0,1891	9,100	Spuren	4,604
53	Leiria	Herbemont	0,9990	10,74	roth	—	23,176	0,2290	5,460	0,494	3,592
54	Orta	-	0,9975	8,08	roth	—	23,309	0,1166	7,882	0,260	5,032
55	Leiria	Cunningham	0,9955	12,38	roth	—	23,170	0,4956	4,634	1,169	3,528
56	-	Euxertia	0,9935	8,10	roth	—	17,636	0,4998	4,368	0,507	2,090
57	Coimbra	Rothwein	0,997	11,20	4. violett-roth	217	23,430	1,4550	4,329	1,476	2,588
58	-	-	0,999	9,40	3. violett-roth	154	22,068	1,6370	3,422	1,534	2,808
59	-	-	0,997	10,10	roth	224	22,856	1,4410	3,364	1,396	2,780

niedrigen Tanningehalt und die grosse Säuremenge. Der Geschmack dieser Weine war kein sehr angenehmer. No. 56 stammt von einer portugiesischen Rebe mit amerikanischem Wurzelstock; während die 3 letzten Nummern als echte Typen hiesiger zum

eigenen Gebrauch gekelterter Weine dienen können, deren Verwendung als Handelsartikel von Anfang an nicht in's Auge gefasst wurde.

Coimbra, im November 1890.