

Filtrieren), daß die Schönungszeit für eilige Fälle (Gärungsgefahr bei Traubensäften) zu lang ist, und daß eine neue Trübung auftreten kann, die wiederum eine Klärung erfordert, wenn der geschönte Wein später mit einem unbehandelten Wein aufgefüllt oder verschnitten wird.

Aussprache:

**Böhringer**, Neustadt/Weinstraße: An der Bundesanstalt für Wein- und Weinbau Forschung wurden im wesentlichen die gleichen Erfahrungen mit der Afferrin-Behandlung gemacht. Der Inosit-tetracalcium-Eisenkomplex scheint in Wein löslich zu sein. — **Hennig**, Geisenheim: Wenn man die Wirksamkeit der Afferrin-Schönung kontrollieren will, muß der Eisengehalt quantitativ nach der Rhodan-Methode bestimmt werden. **Vortr.** hat nur den Kalliumeisen(II)-cyanid-Bedarf empirisch vor und nach der Afferrin-Schönung ermittelt. Dies reicht nicht, weil man den Gehalt des Weines an zwei- und dreiwertigem Eisen nicht kennt und nicht weiß, ob jeweils ein kalifreier oder kalireicher Niederschlag ausfällt. Nach Großversuchen hat sich die Afferrin-Schönung praktisch bewährt. Die Schönung bleibt unvollständig, wenn man den Wein schon am zweiten oder dritten Tag absticht. **Villforth**, Weinsberg, fand, daß bei Rotweinen zu über 50% vollständige Enteisung eintrat, während nur etwa 25% der Weine Eisen in so geringer Menge zurückbehielten, wie dies auch bei der Blauschönung der Fall zu sein pflegt. Nach **Villforth** werden auch Kupfer und Zink aus dem Wein entfernt. Der Stickstoff-Gehalt des Weines ändert sich bei der Afferrin-Schönung nicht. Man darf den Wein nicht monatelang über dem Afferrin-Schönungsstrub stehenlassen. Sonst wird letzterer von Mikroorganismen angegriffen, wobei das Eisen in Freiheit gesetzt wird. Auch bei der Blauschönung wird der Schönungsstrub nach 1–2 Wochen abfiltriert. — **Diemair**, Frankfurt a. M.: Welche Menge Eisen bindet der Inosit-phosphorsäurekomplex? — **Hennig**: *Cordonier* gibt das Verhältnis Afferrin: Eisen zu 4:1 an.

**K. HENNIG**, Geisenheim: Ionenaustauscher in der Weinchemie und Kellerwirtschaft.

Bei der Bestimmung des Gehaltes von Wein an flüchtigen Estern ist es üblich, im neutralisierten Weindestillat die Ester zu verseifen und dann titrimetrisch zu bestimmen. Hierbei schlägt aber der Indikator infolge der Gegenwart flüchtiger Säuren (schweflige Säure, Essigsäure, Kohlensäure) im Destillat unscharf um. Im Gegensatz hierzu erkennt man den Umschlagspunkt scharf, wenn das Destillat zuvor durch Behandlung mit einem Anionenaustauscher von den störenden Säuren befreit wird, indem man es über gequollenes, aktiviertes und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschenes Amberlite J R-4 B oder Lewatite MJ laufen läßt. Für 10 bis 15 Bestimmungen reichen bei einer Säulenhöhe von 6 cm und 3 cm Durchmesser 25–30 cm<sup>3</sup> Anionenaustauscher. Man kann auch, ohne das Destillat zu verseifen, die Ester mit Pentan rein ausschütteln und weiter zur Qualitätsbestimmung papierchromatographisch trennen. Auch bei der Qualitätsbestimmung von Weinbränden und Weinbrandverschnitten nach **Zellner** oder **Micko** empfiehlt es sich, die Ester-Anteile in den einzelnen Fraktionen zu bestimmen, nachdem man sie durch eine Anionenaustauschersäule fließen ließ. Auf diese Weise wurden 5 Cognacs mit Gesamttergehalten von 576–359 mg/l, 5 deutsche Weinbrände (Gesamttergehalt zwischen 439 und 342 mg/l) und 6 Weinbrandverschnitte (Gesamttergehalt zwischen 169 und 96 mg/l) geprüft. Es wurden charakteristische Kennlinien für die Ester-Verteilung in jeweils 7 Fraktionen erhalten. In den beiden ersten Fraktionen befinden sich die flüchtigen Ester. Mit der dritten Fraktion sinken die Kennlinien stark ab. Mit der vierten Fraktion beginnen die wäßrigen Destillate mit den höher siedenden Estern, die  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  des Estergehaltes ausmachen. Der Destillationsrückstand ist frei von Estern.

In der Kellerwirtschaft haben sich Anionenaustauscher für die Entsäuerung bewährt. Die Weine bedürfen keiner Nachbehandlung und bleiben blank, wie Versuche mit Amberliten, Lewatiten und IMAC-Austauschern zeigten. Die Entsäuerung ist entsprechend der Beladungskapazität des Austauschers verschieden stark. Der Wein darf nicht im Durchfluß behandelt werden, da er dabei so tiefgehend verändert würde, daß er seinen Charakter verlore. Da deutsche Weine genügend Säure enthalten, dürfen sie nicht mit Kationenaustauschern behandelt werden. Bei der Behandlung — zweckmäßig werden 5 bis 15 g aktivierter Anionenaustauscher je Liter Wein 1 Stunde lang mit diesem grünllich durchmisch — nehmen unter langsamem Ansteigen des pH-Wertes Apfel-, Wein- und schweflige Säure sowie zuckerfreier Extrakt und Alkalität ab. Der Geschmack der Weine wird ansprechender; die Süße tritt stärker hervor, so daß sogar für Moselweine eine unvergorene Zuckermenge von 10 g/l genügt.

Aussprache:

**Lindemann**, Mannheim: Ist eine Unterscheidung zwischen Weinbrandverschnitten und aromatisierten Trinkbranntweinen durch die Aufnahme von Ester-Kennlinien nach dem beschriebenen Verfahren möglich? — **Vortr.**: Das wäre nicht ausgeschlossen, versucht wurde es noch nicht. — **Böhringer**, Neustadt/Weinstraße: Nach meinen Erfahrungen wird bei der Weinentsäuerung mit Anionenaustauschern vor allem die Weinsäure entfernt, da sie auch am stärksten dissoziiert ist. Dies bewirkt eine ungünstige Verschiebung des Verhältnisses Weinsäure: Apfelsäure, die nur durch die Einleitung eines

Säureabbaues wieder ausgeglichen werden kann. — **Vortr.**: Es wird auch Apfelsäure entfernt. Denn in einem Versuch mit 1951er Geisenheimer ging der Apfelsäuregehalt mit 6 g/l Anionenaustauscher von 3,0 g auf 2,9 g/l zurück, mit 30 g/l dagegen auf 1,5 g/l.

Ld. [VB 484]

## GDCh-Ortsverband Hamburg

am 9. Juni 1953

**A. ALBERT**, Canberra (Australien): *Paradoxical Insolubilizing Effect of -OH and -NH<sub>2</sub> on Heteroaromatic Substances.*

Es ist bekannt, daß die Hydroxyl-Gruppe gewöhnlich die Wasserlöslichkeit erhöht. Beispielsweise löst sich Benzol in 600 Teilen Wasser, Phenol bereits in 14 Teilen Wasser, 1,2-Dihydroxybenzol in 3 und Pyrogallol in 2 Teilen Wasser. Ähnlich wirkt die Aminogruppe; Anilin erfordert 7 Teile Wasser und m-Phenylendiamin 1 Teil Wasser, um sich zu lösen. (Die Werte gelten für 20 °C). **Emil Fischer** zeigte aber 1899, daß OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen einen entgegengesetzten Effekt in der Purin-Reihe haben. **Vortr.** zeigte, daß dieser überraschende Effekt in vielen, vielleicht allen heteroaromatischen Systemen auftritt. Er ist verhältnismäßig gering, wenn nur wenige Heteroatome vorhanden sind, aber steigt mit ihrer Anzahl an. In der Pteridin-Reihe, die vom **Vortr.** während einiger Jahre in London untersucht wurde, ist der Effekt sogar noch größer als in der Purin-Reihe. Der Effekt ist unabhängig von chinoiden Bindungsanordnungen und der Gegenwart von Keto-Gruppen. Es ist ein Wasserstoffbindungseffekt und er beruht augenscheinlich darauf, daß die Kristallgitterenergie in Substanzen dieses Typs die Hydratationsenergie übersteigt. Wie zu erwarten, gibt der Ersatz von bindungsfähigen Wasserstoffatomen durch Methyl-Gruppen wieder normale Löslichkeitsverhältnisse.

Die Pyridine, Pyrimidine, Triazine, Pteridine und Purine wurden unter diesem Gesichtspunkt behandelt. Es hat sich gezeigt, daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß der Effekt geringer wird, wenn zu viel Substituenten eingeführt werden: Dies geschieht rascher in der NH<sub>2</sub>-Substitutionsreihe als in der OH-Substitutionsreihe.

Die unerwartete Nichtlösbarkeit bei NH<sub>2</sub>- bzw. OH-Substitution kann auch bei Mercapto-Verbindungen nachgewiesen werden, aber das vorhandene Untersuchungsmaterial ist hier noch etwas knapp.

K. [VB 481]

## GDCh-Ortsverband Berlin

am 15. Juni 1953

**O. NEUNHOEFFER**, Berlin: *Einige grundsätzliche Erwägungen über reaktionsfähige Stellen in organischen Molekeln.*

Die experimentellen Untersuchungen sollten einen Beitrag zum Problem der reaktionsfähigen Stelle organischer Molekeln liefern. Während z. B. beim Phenol sowohl auf Grund der Tautomerie-Mesomeriebeziehungen als auch nach dem Prinzip der alternierenden Polaritäten die o- bzw. p-ständigen Wasserstoffatome im Sinne einer Kryptoionen-Reaktion reaktionsbereit sind, würde sich beim o- bzw. p-Halogenphenol auf Grund der alternierenden Polaritäten keine Reaktionsbereitschaft des Halogens bei Kryptoionen-Reaktionen ergeben, während die Tautomerie-Mesomerie-Beziehung Reaktionsbereitschaft erwarten läßt. Die Untersuchungen wurden bei p-Oxybenzoesäure und ihren Halogen-Derivaten angestellt, da hierbei der Feldeffekt praktisch in Wegfall kommt und sich die Struktur eines Phenolat-Ions nur unter extremen Bedingungen erzwingen läßt. Es wurde gefunden, daß die 3-Chlor- bzw. 3-Brom-p-oxybenzoesäure in der Kalischmelze bei 190 °C in 10 min quantitativ Protokatechusäure gibt, während bei 2-stündigem Erhitzen mit 10proz. Lauge auf dieselbe Temperatur keine Reaktion eintritt. Offensichtlich ist das Halogen nur dann reaktionsfähig, wenn die phenolische Hydroxyl-Gruppe als Phenolat-Anion vorliegt.

Weiter wurde gefunden, daß, wenn man p-Oxybenzoesäure einer Alkalischmelze unter Zusatz von Nitrat oder Chlorat bei Temperaturen bis 230 °C unterwirft, sie praktisch unverändert bleibt. Wenn man dagegen p-Oxybenzoesäure mit einem Mol Nitrat und drei Mol NaOH in verd. wäßriger Lösung 1–2 h auf 190 °C erhitzt, wird neben Protokatechusäure vorwiegend o-Nitrophenol gebildet. Das Wasserstoff-Atom in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl ist also nur reaktionsfähig, wenn kein Phenolat-Anion vorliegt. Dies läßt sich nur auf Grund des Prinzips der alternierenden Polaritäten erklären, nicht jedoch mit Hilfe der Tautomerie-Mesomerie-Vorstellung. Man ist daher bei der Betrachtung der Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen berechtigt, dem Prinzip der alternierenden Polaritäten einiges Gewicht beizulegen.

N. [VB 482]