

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 4 (1913)
Heft: 1

Artikel: Die Bestimmung der Bromabsorption des Weines. 2. Mitteilung
Autor: Fellenberg, Th. v. / Schaffer, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984247>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 10.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

4. Die Bestimmung des Farbstoffs durch Ausziehen mit Aether und Ausfärben auf gebeizter Wolle gestattet oft, weisse Tresterweine zu erkennen.

5. Der Farbstoff bildet sich erst während der Gärung des Mostes, speziell auf den Trestern; er kann auch durch Erhitzen der Tresterbestandteile mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden.

6. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Menge des gelben Farbstoffs im Weine vermehrt.

7. Alle grünen oder während des Wachstums grün gewesenen Pflanzenteile, wie Hülsen und Schalen von Früchten sowie Blumen, geben durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure gelbe Farbstoffe, welche als Zerfallprodukte eines Chlorophyllbegleitkörpers anzusehen sind. Ob die Farbstoffe aus verschiedenen Pflanzenstoffen unter sich identisch sind, bleibt vorläufig dahingestellt.

8. Die gelben Beizenfarbstoffe des Weines bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach 1. aus Quercitrin, 2. aus Spuren von Quercetin, 3. aus dem Zerfallprodukt eines Chlorophyllbegleiters.

Die Bestimmung der Bromabsorption des Weines.

2. Mitteilung.

Von Dr. Th. v. FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

In dem Bestreben, die wenig bekannten Weinbestandteile näher kennen zu lernen, wurde auch das Verfahren der Bromierung herangezogen. Ueber diesen Gegenstand ist bereits eine vorläufige Mitteilung erschienen.¹⁾ An dieser Stelle soll nun ausführlicher darüber berichtet werden.

Es wurde gehofft, durch die Bromierung vor allem die gerbstoffähnlichen Bestandteile des Weines zu bestimmen. Es zeigte sich in der Folge aber, dass die Menge des Bromverbrauchs speziell bei Weissweinen im Vergleich mit den Färbungen durch Eisensalze viel zu beträchtlich ist, um von den Gerbstoffen allein herzurühren, dass also hier noch andere Körper mitwirken müssen und zwar solche, die wohl zum grössten Teil den Chlorophyllabbauprodukten zuzuzählen sind.

Eine Bestimmung dieser Körper wurde bisher wohl nur selten versucht. Als ein Versuch in dieser Richtung könnte indes das Verfahren der Leit-

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1912, 3, 97.

fähigkeitsbestimmung von *P. Dutoit* und *M. Duboux*¹⁾ angesehen werden. Die Titrationskurven jener Autoren weisen einen bestimmten, charakteristischen Teil auf, welcher von den Gerbstoffen herrühren soll. Da *Dutoit* und *Duboux* aber sehr wohl erkannten, dass es sich hier nicht ausschliesslich um eigentlichen Gerbstoff handelt, wandten sie für diese Körperklasse statt des Wortes «tannins» den Ausdruck «matières tannantes» an, um damit anzudeuten, dass darunter nur im Grossen und Ganzen den Gerbstoffen verwandte Körper zu verstehen seien. Wie *E. Philippe* und *H. Duperthuis*²⁾ zeigten, rührt ein Teil dieser «matières tannantes» von Phosphaten her; der Rest dürfte organischer Natur sein und neben den Gerbstoffen aus Chlorophyllabbauprodukten bestehen, er dürfte somit identisch sein mit einem Teil der bromierbaren Weinbestandteile.

Durch die Methode der Bromierung lassen sich die Gerbstoffe und Chlorophyllabkömmlinge mit Leichtigkeit titrieren und zwar gelingt es, durch geeignete Ausfällung einzelner dieser Stoffe eine Trennung in mehrere Gruppen vorzunehmen. Da es wegen der Schwierigkeit der Materie nicht ernstlich versucht wurde, alle einzelnen zur Reaktion kommenden Körper in reinem Zustande zu isolieren und ihre Natur festzustellen, wende ich in Anlehnung an die Ausdrucksweise von *Dutoit* und *Duboux* für zwei Klassen von mit Bleisalzen ausfällbaren Körpern die Bezeichnungen «Gerbstoffe I» und «Gerbstoffe II» an, für die nicht ausfällbaren die Bezeichnung «Restsubstanzen».

In erster Linie möge nun die Bromierung des Weines direkt behandelt werden und darnach die Bromierung nach der Ausfällung einzelner bromierbarer Körperklassen.

Zur Ausführung der Reaktion vermischt man den Wein mit einer $\frac{n}{50}$ -Bromat-Bromidlösung, setzt das Brom durch Ansäuern in Freiheit, fügt nach einer bestimmten Einwirkungsdauer Jodkalium hinzu, um das unverbrauchte Brom durch Jod zu ersetzen und titriert mit $\frac{n}{50}$ -Thiosulfatlösung zurück.

Um die günstigsten Reaktionsbedingungen herauszufinden, wurden eine Anzahl Vorversuche ausgeführt, bei welchen die einzelnen Componenten variiert wurden. Die Versuche wurden sämtlich mit ein und demselben Walliser Fendant ausgeführt. Es wurden je 10 cm³ dieses Weissweines in einem 150 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben mit der angegebenen Menge Wasser, Salzsäure von 20% (Spez. Gew. 1,1) und $\frac{n}{50}$ -Bromat-Bromidlösung (0,56 g Kaliumbromat und 2 g Kaliumbromid im Liter) versetzt, mit einem Uhrglas bedeckt, genau 5 Minuten stehen gelassen und nach Zusatz von je 1 cm³ Jodkaliumlösung (10% ig) für 20 cm³ Bromlösung mit $\frac{n}{50}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert unter Verwendung von löslicher Stärke als Indikator.

¹⁾ Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Bd. 45, S. 417.

²⁾ Diese Mitteilungen, 1910, 1, 111.

Die Bromat-Bromidlösung (wir nennen sie in der Regel Bromlösung wird durch die Salzsäure zerlegt, wobei die entsprechende Menge Brom frei wird. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Broms sind stets Kölbchen von derselben Grösse zu verwenden und während der Einwirkungsdauer zu bedecken. Auch ist stets ein blinder Versuch auszuführen, wobei ebenfalls die Einwirkungsdauer von 5 Minuten einzuhalten ist. Durch den Jodkaliumzusatz wird einerseits der Ueberschuss an Brom durch Jod ersetzt nach der Gleichung



andererseits kann ein Teil des addierten Broms wieder in Freiheit gesetzt werden. Es sei in Bezug auf diesen Punkt daran erinnert, dass das durch Bromierung von Salicylsäure¹⁾ entstehende Tribromphenolbrom durch Jodkalium in Tribromphenolkalium übergeführt wird, wobei freies Jod entsteht nach der Gleichung



Die Bromierungen wurden stets im diffusen Tageslicht vorgenommen. Da Bromierungen von Benzolderivaten oft durch die Einwirkung des Lichtes beeinflusst, bezw. in anderer Richtung geleitet werden, war es ratsam, bei unsern Versuchen das direkte Sonnenlicht zu vermeiden. Zwischen Versuchen, die ganz im Finstern und solchen, die im diffusen Tageslicht vorgenommen wurden, konnte indessen kein Unterschied wahrgenommen werden.

1. Aenderung der Brommenge.

Um den Einfluss eines mehr oder weniger grossen Ueberschusses an Brom festzustellen, wurden die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Versuche gemacht. Die Bromierungen wurden im Wein direkt sowie im entgeisteten Wein, d. h. nach dem Abdestillieren des Alkohols und Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen, vorgenommen.

	Wein	Wasser	Salz- säure	Brom- lösung	im Wein direkt		im entgeisteten Wein	
					zurück- titriert	Brom- verbrauch	zurück- titriert	Brom- verbrauch
a)	10	30	7	10	3,75	6,20	3,75	6,20
b)	10	20	7	20	13,13	6,77	13,15	6,75
c)	10	10	7	30	22,95	6,92	22,95	6,90

Mit steigender Brommenge nimmt der Bromverbrauch etwas zu. Immerhin beträgt der Unterschied zwischen Versuch *b* und *c* nur 0,15 cm³, so dass man sich praktisch für die Verwendung von stets 20 cm³ Brom auf 10 cm³ Weisswein entscheiden konnte. Die stete Zunahme des Bromverbrauchs bei Steigerung der Brommenge deutet darauf hin, dass leichter und schwerer bromierbare Körper im Weine zugegen sind. Die leichter bromierbaren

¹⁾ Vergleiche diese Mitteilungen, 1910, 1, 140.

werden durch 20 cm³ Brom schon vollständig bromiert, bei den schwerer bromierbaren genügen auch 30 cm³ Brom bei der Versuchsdauer von 5 Minuten nicht.

2. Variation der Verdünnung.

	Wein	Wasser	Salz- säure	Brom- lösung	im Wein direkt zurück- titriert	Brom- verbrauch	im entgeisteten Wein zurück- titriert	Brom- verbrauch
a)	10	0	4,2	20	13,10	6,80	—	—
b)	10	20	7,0	20	13,15	6,75	13,15	6,75
c)	10	40	9,8	20	13,20	6,70	13,20	6,70

In grösserer Konzentration wird etwas mehr Brom verbraucht als in geringerer; der Unterschied ist aber unbedeutend.

3. Variation der Salzsäurekonzentration.

	Wein	Wasser	Salzsäure	Bromlösung	zurücktitriert	Bromverbrauch
a)	10	0	4,2	20	13,10	6,80
b)	10	0	6,0	20	13,30	6,60
c)	10	0	8,0	20	13,40	6,50

Mit steigender Salzsäurekonzentration wird weniger Brom verbraucht. Die Salzsäuremenge wird in Zukunft stets zu 7 cm³ genommen, wobei die übrige Flüssigkeitsmenge (Wein, Wasser und Bromlösung) zusammen 50 cm³ ausmacht.

4. Variation der Bromierungszeit.

	Wein	Wasser	Salz- säure	Brom- lösung	Zeit in Minuten	Titer	zurück- titriert	Brom- verbrauch
a)	10	20	7	20	5	19,9	13,35	6,75
b)	10	20	7	20	15	19,75	11,75	8,0
c)	10	20	8	20	30	29,05	10,70	8,35

Der Bromverbrauch steigt mit der Zeit ziemlich stark an. Auch dies deutet auf die Anwesenheit schwerer bromierbarer Körper hin (vergl. Versuchsreihe 1). Da wir diese aber nicht bestimmen wollen, sondern nur die leicht bromierbaren, so bleiben wir bei der Versuchsdauer von 5 Minuten. Wie man sieht, vermindert sich der Titer mit der Zeit recht schnell, da wegen seiner grossen Dampfspannung stets etwas vom Brom entweicht, obgleich die Kolben mit Uhrgläsern bedeckt sind. Damit dadurch keine zufälligen Fehler entstehen, muss daher auch bei der Titerstellung die Zeit von 5 Minuten stets genau eingehalten werden. Da ferner der Bromverlust von der Grösse der Oberfläche der Flüssigkeit und der Menge der darüber befindlichen Luft abhängt, ist es notwendig, stets Gefässe von derselben Form und Grösse, also Erlenmeyerkolben von 150 cm³ Inhalt, zu verwenden.

5. Bromierung von Alkohol.

Wenn wir in Versuchsreihe 1 den Bromverbrauch im Wein direkt und im entgeisteten Wein miteinander vergleichen, so finden wir eine auffallende Uebereinstimmung. Dasselbe zeigt sich in der Versuchsreihe 2. Dies Ergebnis muss überraschen, da doch bekanntlich Aethylalkohol durch Brom

zu Acetaldehyd oxydiert wird. Dass dies auch wirklich unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen der Fall ist, geht aus folgender Tabelle hervor.

	Alkohol von 10%	Wasser	Salz- säure	Brom- lösung	Zeit in Minuten	Titer	zurück- titriert	Brom- verbrauch
a)	10	0	4,2	10	5	9,95	8,70	1,25
b)	10	20	7	10	5	9,95	8,77	1,22
c)	10	30	7	10	5	9,95	8,67	1,32
d)	10	0	4,2	10	90	9,0	4,25	4,75
e)	10	20	7	10	90	9,55	2,80	7,75

Versuch *c* entspricht den normalen Bedingungen. Unser Weindestillat wurde auf 100 cm³ gebracht und 10 cm³ davon bromiert. Der Bromverbrauch betrug 1,65 cm³. Ein kleiner Teil davon rührte von flüchtiger schwefliger Säure her. Wie eine Titration mit $\frac{n}{50}$ Jodlösung ergab, machte dieser Betrag 0,11 cm³ aus. Die Differenz zwischen 1,65 und 0,11 = 1,54 cm³ ist immer noch um 0,22 cm³ grösser, als der Bromverbrauch des Alkohols = 1,32 cm³. Diese 0,22 cm³ entsprechen offenbar flüchtigen, ungesättigten Aromastoffen, vielleicht Terpenen des Weines. Vielleicht liesse sich bei den Spirituosen, z. B. bei Rhum eine Bestimmungsmethode dieser der quantitativen Analyse so schwer zugänglichen Körper auf den Bromverbrauch gründen. Vorversuche zeigten, dass man wirklich bei der vergleichenden Titration von Spirituosen und Alkohol von derselben Gradstärke Unterschiede findet. Die weitere Ausarbeitung dieses Kapitels habe ich in Aussicht genommen.

Wie gezeigt worden ist, verbraucht der entgeistete Wein gleichviel Brom, wie der ursprüngliche, obgleich sein Destillat auch Brom reduziert. Bei einzelnen Weinen wurde sogar im entgeisteten Wein ein um zirka 0,1 cm³ grösserer Bromverbrauch gefunden, als im ursprünglichen Wein. Es ist wahrscheinlich, dass der Wein Körper enthält, welche die Oxydation des Alkohols auf irgend eine Weise verhindern oder verzögern. Da hier in erster Linie an die leicht oxydierbaren und bromierbaren Gerbstoffe gedacht werden konnte, wurden die Versuche der folgenden Tabelle ausgeführt.

6. Bromierung von Tannin mit und ohne Alkoholzusatz.

Eine Lösung von zirka 0,5% Tannin wurde verwendet.

	Tannin- lösung	Wasser	Alkohol von 10%	Salz- säure	Brom- lösung	zurück- titriert	Brom- verbrauch
a)	10	30	0	7	10	3,90	6,05
b)	10	20	10	7	10	3,65	6,30

Die Differenz des Bromverbrauchs mit und ohne Alkoholzusatz beträgt 0,25 cm³, während dieselbe Alkoholmenge unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Tannin, 1,32 cm³ verbrauchte. Das Tannin hat also die Oxydation des Alkohols verhindert. Möglicherweise besteht die Wirkung des Tannins einfach darin, dass es sich in kurzer Zeit der Hauptmenge des Broms bemächtigt, so dass für die verhältnismässig langsam verlaufende Oxydation des Alkohols nur noch wenig Brom bleibt. Gewisse gerbstoffartige oder

sonst leicht bromierbare Stoffe im Weine würden dann dieselbe Rolle übernehmen, wie das Tannin. Gleichviel, ob nun dieser Erklärungsversuch der Wirklichkeit entspricht oder nicht — nachdem bei einer Anzahl von Weinen festgestellt worden war, dass der abdestillierte Wein dieselbe oder nahezu dieselbe Zahl ergab, wie der ursprüngliche (auf zirka $0,2 \text{ cm}^3$ genau), wurde in Zukunft von der Entgeistung des Weines abgesehen.

Die bisher angeführten Versuche sind alle an einem Weisswein vorgenommen worden. Daneben wurden auch zahlreiche Versuche mit Rotweinen ausgeführt. Es zeigte sich dabei, dass man am besten verfährt, bei der Bromierung von Rotweinen 5 cm^3 zu verwenden statt wie bei Weissweinen 10. Der gefundene Bromverbrauch wird dann verdoppelt, um ihn auf 10 cm^3 Wein zu beziehen.

Schon bei der Bromierung von Weisswein besteht ein Uebelstand darin, dass beim Zurücktitrieren mit Thiosulfat unter Zusatz von Stärke die entfärbte Lösung sich sehr schnell wieder blau färbt. Noch viel störender macht sich dieser Umstand bei Rotwein geltend, da der bromierte Rotwein in besonders starkem Masse während der Titration einen Teil seines Broms wieder abgibt und Jod in Freiheit setzt. Diese Reaktion scheint sich besonders gegen Ende der Titration abzuspielen, denn es konnten keine wesentlich bessern Resultate erzielt werden durch längeres Stehenlassen mit Jodkalium vor der Titration. Deshalb muss man sich so behelfen, dass man sehr schnell titriert und den Punkt der ersten Entfärbung als richtig ansieht. Zur Sicherheit wiederholt man den Versuch, indem man das zweite mal nahezu die nötige Menge Thiosulfat auf einmal zufließen lässt und dann tropfenweise rasch weiter titriert bis zum Farbumschlag. Der zweite Versuch ist dann massgebend.

Nachdem nun der Einfluss der verschiedenen an der Reaktion beteiligten Componenten festgestellt war, wurden die Reaktionsbedingungen gewählt, wie sie in der vorläufigen Mitteilung¹⁾ angegeben sind.

Es wurde nun weiter danach gestrebt, nicht nur die Gesamtheit der Brom absorbierenden Körper zu bestimmen, sondern eine gewisse Auswahl zu treffen, sei es durch Extraktion oder durch Fällung einzelner Körper oder Körperklassen, in der Hoffnung, dadurch vielleicht zu charakteristischen Unterscheidungsmerkmalen von Naturweinen einerseits und Trockenbeerweinen, Tresterweinen, überhaupt unreellen Weinen andererseits zu gelangen.

Es wurden verschiedene Wege zu einer solchen Trennung eingeschlagen, und zwar wurden einerseits durch Extraktion, andererseits durch Fällung gewisse Körper entfernt. Schliesslich wurde auch eine Kombination dieser beiden Methoden versucht.

Es liess sich in der Regel nicht genau sagen, welche Körper durch die Trennungsmethoden abgeschieden, noch welche im Rückstande durch ihren Bromverbrauch bestimmt wurden. Die bekannteren Weinbestandteile

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1912, **3**, 98.

verbrauchen entweder kein oder nur Spuren von Brom, abgesehen vom Alkohol, dessen Wirkungsweise bereits besprochen wurde, und vom Tannin. Die folgende Tabelle gibt den Bromverbrauch einer Anzahl der hauptsächlichsten im Wein vorkommenden organischen Körper wieder. Es wurden je 10 cm³ einer Lösung von 5 g im Liter mit 20 cm³ Bromlösung in Reaktion gebracht.

Es wurden gefunden bei

Arabinose	0	cm ³ $\frac{n}{50}$ -Bromlösung
Dextrose	0	
Laevulose	0	
Glycerin	0,05	
Weinsäure	0,05	
Aepfelsäure	0,05	
Milchsäure	0,05	
Bernsteinsäure	0	
Essigsäure	0	

Bei Aepfelsäure und Milchsäure wurde zwar zuerst ein grösserer Bromverbrauch gefunden (0,45 und 0,95 cm³); es stellte sich aber heraus, dass die verwendeten Produkte unrein waren. Reines, milchsaures Natrium gab nur den oben angeführten Betrag, ebenso ein aus der Aepfelsäure gewonnenes neutrales äpfelsaures Calcium. Es ist möglich, dass die bei Glycerin, Weinsäure, Aepfelsäure und Milchsäure gefundenen Spuren in allen Fällen auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Aber wenn auch diese Körper ein wenig Brom binden, so tritt dies doch quantitativ ganz zurück gegenüber dem Bromverbrauch der Gerbstoffe. 10 cm³ einer Lösung von 1 g reiner Gerbsäure (Kahlbaum), also 0,01 g, verbrauchten 10,7 cm³ Bromlösung.

Einen bekannten Weinbestandteil haben wir noch nicht erwähnt, welcher, wenn er in grösserer Menge vorkommt, die Bromzahl der Weine erhöht, die schweflige Säure. Die freie schweflige Säure verbraucht natürlich genau gleichviel $\frac{n}{50}$ -Bromlösung, wie Jodlösung. Bei geschwefelten jüngern Weinen müssen daher 10 cm³ Wein mit $\frac{n}{50}$ -Jodlösung titriert werden; die gefundene Menge Jodlösung ist vom Bromverbrauch abzuziehen. Die gebundene schweflige Säure ist ohne Bedeutung. Ihre Bindung wird während der Bromierung nicht gelöst. Etwas aldehydschwefligsaures Natrium ergab, unserer Methode unterworfen, keinen Bromverbrauch.

Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, dass der Hauptbetrag der Brom verbrauchenden Körper im Gerbstoff, Farbstoff und anderen wenig bekannten Extraktivstoffen zu suchen ist, welche vielleicht als Chlorophyllabkömmlinge zu betrachten sind. Auch Phenol und seine Derivate werden unter unsern Versuchsbedingungen sehr rasch bromiert. Festgestellt wurde dieses Verhalten bei Phenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, α -Naphthol, β -Naphthol, Ortho-, Meta-, Parakresol, Orcin, Salicylsäure, Gallussäure, Tannin.

Versuche zur Ausfällung der Gerbstoffe.

1. Mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung.

Es war denkbar, dass sich eine Gerbstoffbestimmung ausführen liesse durch Bromierung der nach irgend einem Verfahren ausgeschiedenen Gerbstoffe. Von einem solchen Fällungsmittel muss verlangt werden, dass es auch in einem gewissen Ueberschuss angewendet werden kann, ohne zu schaden, weil ja die zu fällenden Körper in wechselnder Menge im Weine vorkommen können. Einige Versuche in dieser Richtung wurden gemacht in Anlehnung an die Gerbstoffbestimmung von *Malvezin*.¹⁾ Dieser Autor verwendet zur Fällung des Weines eine ammoniakalische Lösung von Zinkacetat, welche folgendermassen bereitet wird: 10 g gefälltes Zinkoxyd werden in der eben notwendigen Menge Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit 80 cm³ Ammoniak versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt.

Zur Bestimmung versetzt man 10 cm³ Wein mit 10 cm³ der Zinklösung, kocht während 5 Minuten, kühlt ab, versetzt mit 25 cm³ kochendem destillierten Wasser, filtriert durch ein glatt anliegendes Filter, wäscht mit zirka 100 cm³ Wasser nach, bis das Filtrat klar ist. Darauf löst man den Filterinhalt mit einer Mischung von 100 cm³ Wasser und 2,5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, wäscht das Filter mit destilliertem Wasser nach und titriert bei 60—70° mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung, zum Schluss unter Zusatz von je 5 Tropfen, bis die Rotfärbung mindestens eine Minute bestehen bleibt. Die Anzahl cm³ Permanganatlösung multipliziert mit 0,116 gibt den Gehalt an Gerbstoff im Liter, berechnet als Tannin, an.

Einige Weine wurden nach der Methode von *Malvezin* mit Zinklösung gefällt und die Niederschläge einerseits mit Permanganat, andererseits mit Brom titriert. Die Resultate nach den beiden Verfahren stimmten keineswegs überein; nach *Malvezin* waren sie stets bedeutend höher. Daraus ging hervor, dass nach diesem Verfahren Körper bestimmt werden, gegen welche Brom indifferent ist. Um diese Verhältnisse näher aufzuklären, wurde ein «Kunstwein» hergestellt durch Mischen der einzelnen Weinbestandteile in dem Verhältnis wie es *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* bei der Analyse eines Moselweines²⁾ gefunden haben. Der Wein enthielt 0,28 g Tannin (Kahlbaum) im Liter.

Nach *Malvezin* wurden gefunden

10 cm³ Wein gaben 12,5 cm³ $\frac{n}{10}$ -KMnO₄ = 1,45 g Tannin im Liter.

Der Bromverbrauch nach der Fällung mit Zinkacetat betrug auf 10 cm³ Wein = 3,1 cm³ Bromlösung. Dies entspricht 0,29 g Tannin im Liter, wie aus dem oben angeführten Brombindungsvermögen des Tannins leicht zu berechnen ist.

Es zeigte sich bald, dass der gewaltige Mehrbetrag, der bei der Permanganattitration nach *Malvezin* erhalten wurde, zur Hauptsache daher

¹⁾ Annales de Chimie analytique, 1911, 221.

²⁾ Landwirtschaftliche Jahrbücher, 1910, 1021.

rührt, dass durch das ammoniakalische Zinkacetat nicht nur der Gerbstoff gefällt wird, sondern auch einzelne Säuren des Weines, nämlich Weinsäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure. Die beiden ersteren werden durch das Permanganat mit Leichtigkeit oxydiert und somit als Gerbstoff mitbestimmt. Die Methode von *Malvezin* ist deshalb unbrauchbar.

Um nun zu sehen, ob die Zinkfällung mit nachheriger Bromierung vielleicht zu einem Ziele führe, wurden folgende Versuche mit dem schon oben erwähnten Fendant ausgeführt.

1. 25 cm³ Wein wurden mit 25 cm³ Zinklösung 5 Minuten lang gekocht, der Rückstand auf 30 cm³ gebracht, filtriert und das Filtrat bromiert.

12 cm³ des Filtrats = 10 cm³ Wein verbrauchen 4,75 cm³ $\frac{n}{50}$ -Bromlösung.

2. 25 cm³ Wein werden mit 25 cm³ Zinklösung 5 Minuten lang gekocht, mit heissem Wasser auf 100 cm³ gebracht, filtriert und vom Filtrat 40 cm³ bromiert.

40 cm³ Filtrat = 10 cm³ Wein verbrauchen 4,15 cm³ $\frac{n}{50}$ -Bromlösung.

In der verdünnteren Lösung sind mehr bromierbare Körper ausgefallen, als in der konzentrierteren, somit erhält man eine niedrigere Zahl für den Bromverbrauch des Filtrats. Wenn das Filtrat von 2. mit heissem Wasser zur Hälfte verdünnt wird, entsteht von neuem eine Trübung. Mit steigender Hydrolyse nimmt der Niederschlag zu. Die Fällungsmethode hatte zwar bei Tannin ein richtiges Resultat ergeben; bei den bromierbaren Körpern des Weines hingegen erscheint sie als unzuverlässig und wurde deshalb nicht weiter angewendet.

2. Mit Tierkohle.

20 cm³ Wein wurden mit 1 g Tierkohle 5 Minuten lang erhitzt, auf das ursprüngliche Volumen ergänzt und filtriert.

10 cm³ des Filtrats = 10 cm³ Wein verbrauchten 0,55 cm³ Bromlösung.

Durch Tierkohle werden nahezu alle bromierbaren Körper ausgefällt; deshalb eignet sich dieses Absorbans nicht gut zu einer Trennung. Auch hängt das Resultat von der Menge der Tierkohle und der Erhitzungsdauer ab: in einigen Fällen wurden durch das Filtrat noch geringere Mengen Brom verbraucht, als hier angegeben.

3. Mit neutralem Bleiacetat und Ammoniak.

1. 50 cm³ Wein werden mit Ammoniak (1 : 4) gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, wozu 1,3 cm³ erforderlich waren, mit 7 cm³ n-Bleiacetatlösung (Bleizucker) gefällt und filtriert.

11,7 cm³ des Filtrats = 10 cm³ Wein verbrauchen 4,45 cm³ Bromlösung.

2. 50 cm³ Wein werden mit der vierfachen Menge Ammoniak (mit 5,2 cm³) versetzt und wie unter 1 mit Bleizucker gefällt.

12,4 cm³ des Filtrats = 10 cm³ Wein verbrauchen 3,1 cm³ Bromlösung.

Mit steigendem Ammoniakgehalt nimmt die Menge der ausgefällten bromierbaren Körper zu. Da eine genaue Neutralisation, besonders bei Rotweinen, nicht ganz leicht ist, eignet sich diese Fällungsmethode nicht gut.

4. Mit neutralem Bleiacetat nach vorausgehender Neutralisation mit Calciumcarbonat.

Je 25 cm³ Wein werden mit zirka 0,5 g gefällttem kohlensaurem Calcium auf der Wage tariert, gekocht, bis der Alkohol vollständig entfernt ist, mit steigenden Mengen einer normalen Lösung von neutralem essigsauerm Blei (190 g im Liter) versetzt, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht, filtriert und 10 cm³ des Filtrats = 10 cm³ Wein bromiert.

	cm ³ n-Bleiacetat	cm ³ Bromlösung
a)	2,5	4,55
b)	5	4,30
c)	10	4,35

2,5 cm³ Bleiacetat genügen offenbar nicht vollständig, wohl aber nahezu, um die gesamten fällbaren, brombindenden Körper zu fällen. 5 und 10 cm³ geben praktisch dasselbe Resultat, also schadet ein Ueberschuss innert gewissen, ziemlich weiten Grenzen nichts. Die Methode eignet sich also vorzüglich, um eine gewisse Kategorie von gerbstoffartigen Körpern des Weines zu fällen. Im Filtrate hat man nicht mehr den bei der direkten Bromierung erwähnten Uebelstand, dass die Lösungen sich nach der Titration wieder sehr schnell blau färben. Dies wurde durch Körper bewirkt, welche durch Bleiacetat aus neutraler Lösung fällbar sind.

Das Abdampfen des Alkohols ist hier notwendig. Bei einem Weine, welcher am Rückflusskühler mit Calciumcarbonat gekocht wurde, ergab das Filtrat einen um 1,1 cm³ höhern Bromverbrauch, als beim Abdampfen. Diese Differenz entspricht ungefähr dem Bromverbrauch des Alkohols. Die Körper, welche den Alkohol vor der Oxydation durch das Brom schützten, sind somit durch die Fällung mit Bleiacetat entfernt worden.

Bei der Bromierung der bleihaltigen Filtrate macht sich das Blei dadurch bemerkbar, dass es beim Versetzen der Lösungen mit Salzsäure zum grossen Teil als Chlorid ausfällt. Dieser Umstand wirkt jedoch durchaus nicht störend auf die Titration ein. Der Farbenumschlag lässt sich so gut wie in einer klaren Lösung wahrnehmen. Ein blinder Versuch unter Zusatz von Bleiacetat ergab denn auch genau dieselbe Zahl, wie die Kontrolllösung.

Da eine grössere Anzahl von Weinresten der Statistik von 1911 der Verarbeitung warteten, wurden die Versuche vorläufig unterbrochen, um zur Bromierung dieser Weine zu schreiten.

Es wurde in erster Linie der Gesamtbromverbrauch bestimmt. In vielen Fällen wurde auch der Gehalt an freier schwefliger Säure durch Titration

mit Jod festgestellt. Es zeigte sich aber, dass er überall sehr gering war, da die Weine längere Zeit in angebrochenen Flaschen gestanden waren und zum Teil schon etwas Chamhaut oder Essigstich aufwiesen. Deshalb wurde die freie schweflige Säure nicht in die Tabellen aufgenommen und auch nicht vom Bromverbrauch abgezogen. Es wurde sodann auch der Bromverbrauch nach der Ausfällung mit neutralem Bleiacetat bestimmt. Zuerst wurde, wie unter 4 angegeben, der Wein mit Calciumcarbonat erhitzt und nach dem Versetzen mit Bleiacetat mit Wasser wieder auf dasselbe Gewicht gebracht. Da nun aber an Stelle des verdampften spezifisch leichten Alkohols das spezifisch schwere Bleiacetat tritt, muss nach dem Trieren, wie durch Versuche ermittelt wurde, noch 1 cm^3 Wasser zugesetzt werden.¹⁾ Es wurde aber bald als richtiger befunden, den Wein abzudestillieren und den Rückstand gemäss dem Volumen des Destillates mit Bleiacetat und Wasser wieder auf das ursprüngliche Volumen zu bringen.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Zahlen für eine grössere Anzahl Weine der Weinstatistik 1911 aus den Kantonen Bern, Thurgau und Wallis wiedergegeben. Es sind dies wieder zum Teil dieselben Weine, welche bereits in meinen frühern Arbeiten²⁾ verwendet wurden. Daneben folgten einige Tresterweine, Trockenbeerweine und einige andere Weine. Die Bromabsorption des Weines direkt, in $\text{cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung auf 10 cm^3 Wein ausgedrückt, wird als Bromzahl A bezeichnet. Bromzahl B bezeichnet den Bromverbrauch nach der Ausfällung mit neutralem Bleiacetat, wieder ausgedrückt in $\text{cm}^3 \frac{n}{50}$ -Bromlösung auf 10 cm^3 Wein. In der Tabelle sind zudem noch die Differenz A—B und der Quotient $\frac{A}{B}$ angeführt.

A—B entspricht den mit Bleiacetat ausgefällten, bromierbaren Stoffen, also einer Kategorie von gerbstoffartigen Körpern. In einer späteren Tabelle sind sie mit dem Namen «Gerbstoff I» bezeichnet. Wie bereits eingangs angedeutet, fallen aber unter diesen Begriff noch andere Körper als Gerbstoffe, vermutlich eine Reihe von Chlorophyllabkömmlingen. Jedenfalls sind die eigentlichen Gerbstoffe, wie Tannin, in dieser Differenz inbegriffen, denn Tannin wird aus neutraler Lösung mit Leichtigkeit durch Bleizucker gefällt. Bei Weissweinen, welche ja in der Regel aus frisch ausgepresstem Traubensaft bereitet werden, ist die Differenz A—B meistens sehr gering. Einige Ausnahmen hiervon werden an Hand einer spätern Tabelle besprochen werden. Bei Rotweinen ist die Differenz um so grösser, je dunkler die Weine sind, je länger sie auf den Trestern vergoren wurden. Bei der Gärung auf den Trestern geht erstens der Farbstoff der blauen Traubenhülsen in Lösung; er wird wie Tannin durch Bleiacetat mit Leichtigkeit gefällt und macht den Hauptbestandteil der Differenz A—B aus. Neben dem Farbstoff geht aber auch Gerbstoff in Lösung und vermehrt die Zahl ebenfalls beträchtlich. Bei weissen Tresterweinen ist wegen

¹⁾ Vergl. diese Mitteilungen, 1912, 3, 97.

²⁾ Diese Mitteilungen, 1912, 3, 97, 213, 228, 231; 1913, 4, 1.

Berner Weine.a) *Weissweine.*

Nr.	A	B	A-B	$\frac{A}{B}$
1.	4,25	2,80	1,45	1,52
2.	4,67	3,15	1,52	1,48
3.	4,70	3,00	1,70	1,57
4.	4,75	3,60	1,15	1,32
5.	4,90	3,60	1,30	1,36
6.	4,90	3,40	1,50	1,44
7.	4,95	3,55	1,40	1,39
8.	5,02	3,78	1,24	1,33
9.	5,05	3,65	1,40	1,38
10.	5,10	3,40	1,70	1,50
11.	5,20	3,85	1,35	1,35
12.	5,25	3,35	1,90	1,56
13.	5,26	3,75	1,51	1,40
14.	5,30	3,40	1,90	1,56
15.	5,32	3,90	1,42	1,36
16.	5,35	3,65	1,70	1,46
17.	5,38	3,50	1,88	1,53
18.	5,55	3,65	1,90	1,52
19.	5,55	3,90	1,65	1,42
20.	5,60	3,32	2,28	1,68
21.	5,80	4,15	1,65	1,39
22.	5,88	3,45	2,43	1,70
23.	6,02	4,43	1,59	1,36
24.	6,02	4,40	1,62	1,37
25.	6,43	4,67	1,76	1,38
26.	7,05	5,14	1,91	1,37
Minimum	4,25	2,80	1,15	1,32
Maximum	7,05	5,14	2,42	1,70
Mittel	5,39	3,33	1,65	1,45

b) *Rotweine.*

1.	12,58	5,25	7,33	2,40
2.	17,98	6,95	11,03	2,58

Thurgauer Weine.a) *Weissweine.*

Nr.	A	B	A-B	$\frac{A}{B}$
1.	4,45	3,75	0,70	1,16
2.	4,55	3,75	0,80	1,21
3.	4,90	3,65	1,25	1,34
4.	6,75	4,25	2,50	1,58
5.	8,50	4,65	3,85	1,83
Minimum	4,45	3,65	0,70	1,16
Maximum	8,50	4,65	3,85	1,83
Mittel	5,83	4,01	1,82	1,42

b) *Rotweine.*

1.	6,70	4,30	2,40	1,55
2.	7,10	4,85	2,25	1,46
3.	8,50	4,55	3,65	1,80
4.	8,90	5,15	3,75	1,73
5.	9,35	4,45	4,90	2,10
6.	9,35	4,25	5,10	2,10
7.	9,35	5,25	5,25	1,77
8.	9,45	4,40	5,05	2,15
9.	9,55	4,95	4,60	1,93
10.	10,20	5,45	4,75	1,87
11.	10,60	4,75	5,85	2,23
12.	11,00	5,90	5,10	1,86
13.	11,15	4,65	6,50	2,39
14.	12,70	5,45	7,25	2,33
15.	12,75	5,25	7,50	2,39
16.	14,00	5,35	8,65	2,63
17.	14,10	5,60	8,50	2,52
18.	14,20	6,45	7,75	2,20
19.	15,00	6,35	8,65	2,32
20.	16,90	6,70	10,20	2,52
Minimum	6,70	4,25	2,25	1,46
Maximum	16,90	5,90	10,20	2,63
Mittel	11,04	5,20	5,48	2,09

Walliser Weine.a) *Weissweine.*

Nr.	A	B	A—B	$\frac{A}{B}$
1. Humagne	5,25	4,15	1,10	1,27
2. Malvoisie	5,65	4,05	1,60	1,39
3. »	5,75	4,23	1,52	1,36
4. Fendant	5,80	4,20	1,60	1,38
5. Rhin	6,05	4,40	1,65	1,37
6. Fendant	6,15	3,90	2,25	1,57
7. »	6,83	4,45	2,38	1,53
8. »	6,95	4,25	2,70	1,64
9. »	6,97	4,32	2,65	1,61
10. Arvine	7,15	4,05	3,10	1,76
Minimum	5,25	3,90	1,10	1,27
Maximum	6,95	4,45	3,10	1,76
Mittel	7,15	4,20	2,06	1,49

b) *Rotweine.*

1. Dôle	13,10	4,75	8,35	2,75
2. Salquenen	18,60	5,60	13,00	3,33
3. Dôle	20,65	5,80	14,85	3,65
4. »	20,70	7,35	13,35	2,83
5. »	21,80	7,80	14,00	2,80
6. »	22,20	8,80	13,40	2,52
7. Enfer	24,30	7,85	16,45	3,09
Minimum	13,10	4,75	8,35	2,52
Maximum	24,30	8,80	16,45	3,65
Mittel	20,19	6,85	13,34	3,00

Tresterweine.a) *Weissweine* (selbst hergestellt).

Nr.	A	B	A—B	$\frac{A}{B}$
1. Aus Trockenbeertrestern	6,92	1,95	4,97	3,55
2.	7,15	1,80	5,35	3,97

b) *Rotweine.*

1.	6,80	2,84	3,66	2,29
2.	17,85	4,30	13,40	4,11

Als Tresterweine verdächtig.

1. weiss	6,50	3,25	3,25	2,00
2. rot	15,00	4,05	10,95	3,58
3. »	15,40	4,20	11,20	3,67
4. »	16,30	4,50	11,80	3,62
5. »	19,80	5,30	14,50	3,73

Trockenbeerweine.

1. weiss	2,50	1,25	1,25	2,00
2. »	3,75	1,17	2,58	3,20
3. weiss (selbst hergestellt)	6,15	3,80	2,35	1,62
4. rot (Coupage mit Rotwein)	5,55	1,88	3,57	2,90

Andere Weine.

1. Panadès	5,85	3,70	0,40	1,11
2. Alicante	22,90	6,65	16,25	3,44
3. Spanischer Rosé	7,45	3,80	2,80	1,74
4. Tiroler Süssabdruck	7,20	3,95	2,75	1,70
5. Malaga	14,95	11,60	3,35	1,29

ihres Gerbstoffgehalts, bzw. wegen ihres Gehaltes an gelösten Tresterbestandteilen die Zahl bedeutend höher, als bei weissen Naturweinen. Eine starke Streckung oder Schönen kann dem gegenüber den Gerbstoffgehalt wieder etwas herabsetzen. Rote Tresterweine zeichnen sich durch einen hohen Gerbstoff- und Farbstoffgehalt aus und geben deshalb für die Differenz A—B meistens Zahlen wie dunkle Rotweine. Trockenbeerweine unterscheiden sich in Bezug auf die Differenz A—B nicht wesentlich von Weissweinen.

Die Zahl B, der Bromverbrauch nach der Ausfällung mit Bleizucker, schwankt bei den verschiedenen Naturweinen nicht sehr stark; immerhin ist sie bei Rotweinen in der Regel höher, als bei Weissweinen. Dies deutet darauf hin, dass gewisse Tresterbestandteile der Rotweine, Körper, welche vielleicht im weiteren Sinne auch noch den Gerbstoffen zuzuzählen sind, noch im Weine vorhanden sind und zwar in grösserer Menge im Rotwein, als im Weisswein. Weiter unten wird gezeigt, wie diese Körper auch ausgefällt werden können. Die weissen Tresterweine zeichnen sich durch

eine sehr niedere Bromzahl B aus, ebenso die Handelstrockenbeerweine. Bei den letzteren Produkten ist es ihre gewaltige Verdünnung, welche die Zahl so sehr herabsetzt. Auf diesen Punkt wurde schon früher hingewiesen.¹⁾ Deshalb gibt auch der selbst hergestellte konzentrierte Wein (Analyse siehe ¹⁾) normale Zahlen. Bei den weissen Tresterweinen fehlen offenbar gewisse bromierbare Stoffe, die sich im Saft der Trauben, nicht aber in den Tresterbestandteilen vorfinden.

Betrachten wir nun den Quotienten $\frac{A}{B}$. Bei Weissweinen ist er recht konstant, im Mittel etwa 1,4 — 1,5. Bei Rotweinen liegt er meistens über 2, oft sogar über 3. Eine solche Regelmässigkeit, wie bei Weissweinen, ist hier nicht zu sehen. Dies kommt von der grossen Verschiedenheit dieser Produkte her. Einige der Thurgauerweine waren so hell, dass die gleiche Färbung durch Mischen eines Weissweines mit wenigen Prozenten eines Coupierweines zu erzielen war. Diese Weine gaben auch Zahlen, ähnlich wie Weissweine. Die für Gerbstoff und Farbstoff charakteristische Zahl A-B betrug in zwei Fällen weniger als 3, etwa so viel wie die höchsten Zahlen der Weissweine. Im stärksten Gegensatz dazu stehen die Walliser Rotweine, zum Teil ausserordentlich dunkle Produkte, wie z. B. der Enfer mit A-B = 16,45. Auffallend ist unser Quotient $\frac{A}{B}$ wieder bei den weissen Tresterweinen. Er ist hier so hoch wie bei Rotweinen. Auch bei den Trockenbeerweinen des Handels sehen wir recht hohe Zahlen; dies dürfte neben ihrer starken Streckung vielleicht daher rühren, dass diese Produkte oft mit gerbstoffhaltigen Materialien, z. B. mit Kino, geschönt werden.

Es wurden nun Versuche gemacht, eine weitere Kategorie von bromierbaren Extraktivstoffen auszufällen, in der Hoffnung, in der Restsubstanz, d. h. in dem Filtrate auf Körper zu stossen, welche vielleicht für Naturweine konstantere Zahlen lieferten, als die Bromzahl B.

Gut bewährte sich für unsere Zwecke basisches Bleiacetat, Bleiessig. Es wurde zwar früher gezeigt²⁾, dass der durch Bleiessig im mit Calciumcarbonat neutralisierten Wein erzeugte Niederschlag sehr von der Menge des Fällungsmittels abhängt, indem er sich im Ueberschuss wieder teilweise auflöst. Für die Bestimmung der Bromzahl spielt aber dieses Verhalten keine grosse Rolle, wie folgende Versuche lehren.

100 cm³ eines Walliser-Weissweines wurden mit 2 g Calciumcarbonat versetzt und unter Vorlegen eines Messzylinders destilliert, bis zirka 70 cm³ übergegangen waren. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Wasser auf genau 50 cm³ gebracht. Davon wurden je 10 cm³ mit steigenden Mengen Bleiessig versetzt und das Volumen mit Wasser auf 20 cm³ ergänzt. Nnn wurde filtriert und je 10 cm³ der Filtrate bromiert. Man erhielt folgende Werte:

¹⁾ Vergl. diese Mitteilungen, 1912, 3, 217.

²⁾ Diese Mitteilungen, 1912, 3, 214.

	cm ³ Bleiessig	cm ³ Bromlösung
a)	2	2,80
b)	4	2,95
c)	6	3,05
d)	8	3,25

Mit steigender Bleiessigmenge nimmt der Bromverbrauch des Filtrats etwas zu, indem der überschüssige Bleiessig ein wenig vom zuerst entstandenen Niederschlage wieder auflöst. Da es sich darum handelte, eine bestimmte Menge zu wählen, welche für alle Fälle genügte, entschloss ich mich, 4 cm³ zu verwenden. Für den vorliegenden Weisswein ist dies zwar etwas zu viel, hingegen genügt es wiederum für alle dicken Rotweine, wie zahlreiche Versuche zeigten. Der Bromverbrauch von 10 cm³ Wein nach dem Ausfällen mit Bleiessig wird «Bromzahl C» genannt.

Ausführung der Bestimmung der Bromzahlen A, B und C.

Die Ausführung der Bestimmungen soll hier nochmals beschrieben werden, da sie gegenüber den in der vorläufigen Mitteilung gemachten Angaben¹⁾ einige Veränderungen erfahren hat und da die Bromzahl C neu dazu gekommen ist.

Zur Bestimmung sind folgende Reagentien notwendig:

1. Calciumcarbonat.
2. Eine normale Bleiacetatlösung (190 g Bleizucker zum Liter gelöst).
3. Bleiessig vom spezifischen Gewicht 1,235—1,24 (Pharm. Helv.).
4. Eine zirka 20%ige Salzsäure (spez. Gewicht 1,1).
5. Eine $\frac{n}{50}$ -Bromat-Bromidlösung, hergestellt durch Lösen von 0,57 g Kaliumbromat und 2 g Kaliumbromid zum Liter.
6. Eine 10%ige Jodkaliumlösung.
7. Eine $\frac{n}{50}$ -Natriumthiosulfatlösung, hergestellt durch Lösen von 5 g Na₂S₂O₃ zum Liter.
8. Eine Stärkelösung, erhalten durch Aufkochen von zirka 0,2 g löslicher Stärke in 100 cm³ Wasser.

Der Wirkungswert der Bromlösung (Bromat-Bromidlösung) gegenüber der Thiosulfatlösung muss jedesmal durch Ausführung eines blinden Versuchs festgestellt werden. Der Titer der Thiosulfatlösung wird von Zeit zu Zeit kontrolliert.²⁾

Der blinde Versuch wird folgendermassen ausgeführt: 30 cm³ Wasser werden in einem 150 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben mit 20 cm³ Bromlösung und 7 cm³ Salzsäure versetzt. Nach genau 5 Minuten wird 1 cm³ 10%ige Jodkaliumlösung zugefügt und mit Thiosulfat zurücktitriert unter Verwendung der löslichen Stärke als Indicator.

Bromzahl A. Bei Weisswein werden 10 cm³ mit 20 cm³ Wasser verdünnt und mit 20 cm³ Bromlösung versetzt. Nun fügt man 7 cm³ Salz-

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1912, 3, 97.

²⁾ Vergl. dazu: Diese Mitteilungen, 1910, 1, 143.

säure hinzu und notiert die Zeit (bequem ist die Verwendung eines 5 Minuten-Weckers). Nach genau 5 Minuten setzt man 1 cm³ Jodkaliumlösung und etwas Stärkelösung hinzu und titriert sofort mit Thiosulfat zurück. Die Titration wird so rasch wie möglich ausgeführt. Der erste Entfärbungspunkt ist massgebend; denn bald färbt sich die Lösung von neuem blau.

Wenn beim blinden Versuch a cm³ Thiosulfatlösung verbraucht wurden, beim Wein b cm³, so ist die Bromzahl A (= Verbrauch von $\frac{n}{50}$ -Bromlösung auf 10 cm³ Wein) = a - b cm³.

Bei geschwefelten Weinen sind 10 cm³ mit $\frac{n}{50}$ -Jodlösung zu titrieren. Der gefundene Betrag ist von der Bromzahl A zu subtrahieren.

Bei Rotwein werden 5 cm³ Wein mit 25 cm³ Wasser verdünnt. Im übrigen wird wie bei Weisswein verfahren. Das Endresultat a - b wird aber verdoppelt, um es auch auf 10 cm³ zu beziehen.

Es empfiehlt sich, den Versuch in der Weise zu wiederholen, dass man bei der Titration nahezu die gesamte notwendige Menge Thiosulfat auf einmal zufließen lässt und dann tropfenweise rasch weiter titriert bis zum Umschlag.

Bromzahl B. 50 cm³ Wein¹⁾ werden mit zirka 1 g Calciumcarbonat versetzt und unter Vorlage eines Messzylinders destilliert, bis zirka $\frac{2}{3}$ übergegangen sind. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mit Wasser auf 25 cm³ ergänzt. Von der trüben Lösung werden 10 cm³ in einem Reagensglase mit 4 cm³ Bleizuckerlösung und mit 6 cm³ Wasser versetzt, geschüttelt und filtriert. 10 cm³ des Filtrats werden mit 20 cm³ Wasser und 20 cm³ Bromlösung wie bei der Bestimmung der Bromzahl A weiter behandelt.

Bromzahl C. Von dem bei der Bestimmung der Bromzahl B erhaltenen auf 25 cm³ ergänzten Destillationsrückstand werden 10 cm³ mit 4 cm³ Bleiessig und 6 cm³ Wasser versetzt, gemischt und filtriert. 10 cm³ des Filtrats werden wie oben weiter behandelt.

Da wir nun die mit neutralem Bleiacetat aus neutraler Lösung fällbaren, Brom verbrauchenden Körper « Gerbstoffe I », die nicht mit neutralem, wohl aber mit basischem Bleiacetat fällbaren « Gerbstoffe II » nennen wollen, ergeben sich folgende Berechnungen:

$$\text{Bromzahl A} - \text{Bromzahl B} = \text{Gerbstoffe I}$$

$$\text{Bromzahl B} - \text{Bromzahl C} = \text{Gerbstoffe II.}$$

Als dritte Klasse bromierbarer Körper bleiben die nicht fällbaren « Restsubstanzen », welche durch die Bromzahl C ausgedrückt sind.

Natürlich geben uns diese Zahlen vorläufig nicht an, wie viel Gramm im Liter Wein von den betreffenden Körpern vorhanden ist; wir erhalten nur unter sich vergleichbare Zahlenwerte.

In der umstehenden Tabelle sind die Zahlen für eine grössere Anzahl von Weinen wiedergegeben.

¹⁾ Wenn genügend Material vorhanden ist, ist es vorzuziehen, die Vorbereitung mit der doppelten Menge vorzunehmen.

Thurgauer Weine.

Nr.	a) Weissweine.				
	A	B	C	A—B	B—C
	Restsubstanzen			Gerbstoffe	Gerbstoffe
				I	II
1.	8,46	3,72	2,11	4,74	1,60
2.	4,53	2,62	2,12	1,91	0,50
3.	4,58	2,87	2,42	1,71	0,45
4.	5,60	4,03	2,54	1,57	1,49
5.	4,93	3,47	2,67	1,46	0,80

b) Rotweine.

1.	11,44	4,06	2,00	7,38	2,06
2.	8,71	3,76	2,02	4,95	1,74
3.	8,00	3,96	2,06	4,04	1,90
4.	8,23	4,20	2,10	4,03	2,10
5.	8,31	3,65	2,14	4,66	1,51
6.	17,00	5,50	2,20	11,50	3,30
7.	5,52	3,26	2,31	2,26	0,95

Walliser Weine.

a) Weissweine.

A. Fendant.

1.	4,68	2,70	2,04	1,98	0,76
2.	4,97	2,99	2,34	1,98	0,65
3.	8,72	4,05	2,47	4,67	1,58
4.	5,42	3,32	2,49	2,10	0,83
5.	6,52	3,70	2,50	2,80	1,20
6.	5,52	3,53	2,61	1,99	0,92
7.	5,67	3,48	2,64	2,19	0,84
8.	6,85	3,68	2,67	3,17	0,92
9.	6,62	3,96	2,79	2,66	1,17
10.	6,44	3,70	2,80	2,77	0,90
11.	5,64	3,78	2,94	1,86	0,84
12.	8,84	3,98	2,97	4,86	1,00
13.	6,92	4,43	3,09	2,49	1,34
14.	6,40	4,06	3,10	2,34	0,96
15.	7,56	4,70	3,10	2,86	1,60
16.	5,95	4,38	3,29	0,57	1,09
17.	6,27	4,53	3,44	1,74	1,09
18.	6,22	4,29	3,46	1,93	0,83
19.	7,61	4,85	3,55	2,76	1,30

B. Rèze.

1.	5,02	3,31	2,59	1,71	0,72
2.	5,23	3,66	2,59	1,57	1,07
3.	6,60	3,38	2,59	3,22	0,79
4.	5,62	3,51	2,87	2,11	0,64
5.	9,14	4,38	3,04	4,76	1,34

C. Rhin.

Nr.	A	B	C	A—B	B—C
			Restsubstanzen	Gerbstoffe	Gerbstoffe
			I		
			II		
	6,75	4,08	3,12	2,67	0,96

D. Arvine.

1.	5,70	3,83	2,62	1,87	1,21
2.	11,47	4,65	2,95	6,82	1,90
3.	6,11	3,84	3,04	2,28	0,79

E. Muscat.

1.	10,9	4,26	2,52	6,64	1,74
2.	8,88	4,08	2,54	4,80	1,54
3.	11,25	4,24	2,57	7,01	1,67
4.	6,11	3,70	2,77	3,97	1,24

b) Rotweine.

Dôle.

1.	19,59	4,88	2,21	14,71	2,67
2.	18,54	5,14	2,31	13,40	2,83
3.	22,75	7,22	3,33	15,53	3,89

Tresterweine.

a) Weissweine.

Nr.	A	B	C	A—B	B—C
1. Fabrik D	2,90	1,30	1,10	1,60	0,20
2. Selbst hergestellt	9,10	2,40	1,10	6,70	1,30
3. » »	3,12	1,96	1,43	1,16	0,53
4. » »	11,05	3,20	1,55	7,85	1,65
5. Herkunft unbek.	5,29	2,77	1,55	2,52	1,22
6. Selbst hergest.	11,20	3,50	1,60	7,70	1,90

b) Rotweine.

1. Fabrik E	7,45	2,80	1,40	4,65	1,40
2. » F	12,00	2,70	1,55	9,30	1,15
3. Herkunft unbek.	15,13	3,13	1,57	12,00	1,56

Trockenbeerweine.

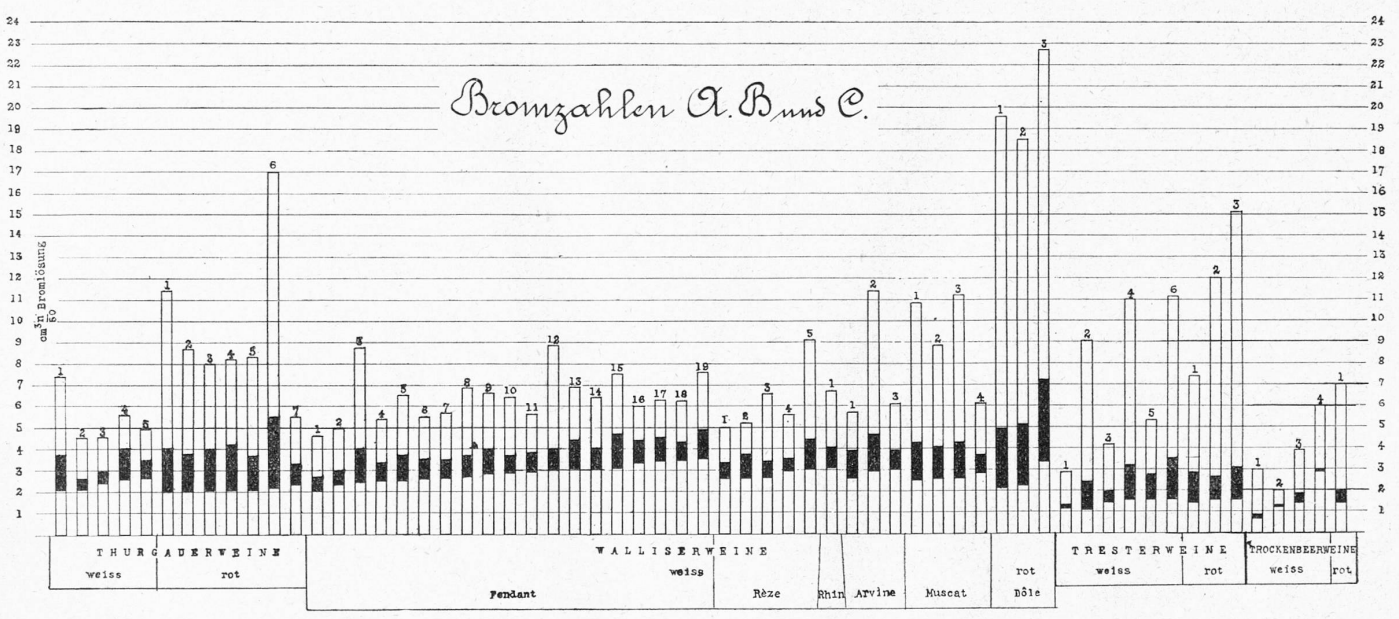
a) Weissweine.

1. Fabrik A	3,02	0,78	0,65	2,24	0,13
2. » B	2,00	1,25	1,15	0,75	0,10
3. » C	3,85	1,80	1,35	2,05	0,45
4. Selbst hergestellt	5,93	2,95	2,80	2,98	0,15

b) Rotwein.

Coupage aus Weisswein B	7,00	1,93	1,35	5,07	0,58
-------------------------	------	------	------	------	------

Bromzahlen A. B. und C.



Die Tabelle wurde nach dem Gehalt an Restsubstanzen angeordnet. Um die Werte der Tabelle noch anschaulicher vor Augen zu führen, wurde die graphische Darstellung (Seite 31) angefertigt. Die ganze Länge der Kolonnen entspricht der Bromzahl A, dem gesamten Bromverbrauch, der oberste Teil der Differenz A—B, den Gerbstoffen I, der mittlere, schwarze Teil der Differenz B—C, den Gerbstoffen II und der unterste Teil der Bromzahl C, den Restsubstanzen.

Die Bromzahl A hängt natürlich von allen drei Komponenten ab, besonders von den am meisten variierenden Gerbstoffen I. Die Gerbstoffe I sind naturgemäss bei Rotweinen am höchsten, da der Rotweinfarbstoff, das Oenocyanin, den Hauptbetrag dieser Zahl liefert. Auch bei roten Tresterweinen muss die Zahl aus dem gleichen Grunde hoch sein. Bei weissen Tresterweinen wird die Zahl durch die aus den Trestern stammenden Gerbstoffe im allgemeinen gegenüber den normalen Weissweinen stark erhöht. Unsere Tabelle zeigt jedoch zwei Ausnahmen von dieser Regel, Nr. 1 und 3.

Nr. 1 ist ein direkt aus einer Fabrik stammender, sehr geringer Tresterwein. Die Analyse ergab:

Spezifisches Gewicht	0,9947
Alkohol	7,7 Vol. %
Extrakt	13,0 g im Liter
Zucker vor der Inversion	0,87 g » »
Zucker nach der Inversion	0,91 g » »
Gesamtsäure	4,7 g » »
Asche	0,63 g » »
Aschenalkalität	8,6

Der Wein ist sehr dünn angemacht worden; dafür spricht auch die niedere Bromzahl B. Wahrscheinlich wurde auch ein Teil der Gerbstoffe durch den Prozess der Schönung ausgefällt.

Nr. 3 ist ein vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium hergestellter, ganz verdorbener, essigstichiger Tresterwein. Er wurde hier nur angeführt, weil seine Zahlen eine schöne Illustration für die bekannte Tatsache sind, wie durch Bakterienwachstum im Weine der Gerbstoff aufgezehrt wird. Die weissen Tresterweine Nr. 2, 4 und 6 sind selbst hergestellte Produkte. Ihre Bereitung wurde in der vorstehenden Arbeit (Seite 10) besprochen.

Die Analysen wurden 3 Monate nach der Herstellung vorgenommen und ergaben:

	Nr.	Nr. 4	Nr. 6
Alkohol	0,9 Vol. %	6,2 Vol. %	7,3 Vol. %
Extrakt	14,9 g im Liter	15,1 g im Liter	19,5 g im Liter
Zucker vor der Inversion	0,26 g » »	0,25 g » »	0,54 g » »
Zucker nach der Inversion	0,38 g » »	0,28 g » »	0,69 g » »
Gesamtsäure	2,7 g » »	3,0 g » »	3,5 g » »
Asche	1,49 g » »	1,02 g » »	1,20 g » »
Aschenalkalität	32,8	24,1	25,0

Nr. 4 und 6 sind gut trinkbare Weine, aber etwas herb. Es ist deshalb fraglich, ob derartige Produkte zum Konsum gelangen würden. In der Regel würde man wohl durch Schönen eine Verringerung des Gerbstoffs herbeiführen. Nr. 5 scheint ein derart geschöntes Produkt zu sein. Die weissen Trockenbeerweine geben ausser Nr. 2 ziemlich normale Zahlen für die Gerbstoffe I.

Nun sind noch einige Weissweine zu erwähnen, die abnorm hohe Zahlen für die Gerbstoffe I liefern. Es sind dies die Muscat Nr. 1, 2 und 3, Arvine 2, ferner, etwas weniger ausgeprägt, Rèze Nr. 5, Fendant Nr. 3 und 12 und der Thurgauer-Weisswein Nr. 1. Bei dem Walliser Muscat ist es üblich, wie bereits in der vorhergehenden Arbeit (Seite 8) erwähnt, die eingestampften Trauben vor dem Abpressen angären zu lassen; dadurch geht natürlich eine gewisse Menge der gerbstoffartigen Tresterbestandteile in Lösung. Bei den übrigen Weinen mit hohem Gehalt an Gerbstoffen I dürfte dieses Verfahren ebenfalls angewendet worden sein.

Wenn wir die Gerbstoffe II ins Auge fassen, fällt uns auf, dass Rotweine im allgemeinen höhere Zahlen liefern, als Weissweine. Die Unterschiede zwischen Rot- und Weissweinen sind aber längst nicht so bedeutend, wie bei den Gerbstoffen I. Tresterweine geben normale Zahlen ausser bei dem sehr verdünnten Produkt Nr. 1. Charakteristisch sind hingegen die Werte für Trockenbeerweine. Bei Nr. 1, 2 und 4 sind die Gerbstoffe II in nur minimaler Menge vorhanden. Nr. 4 ist ein selbst hergestellter, sehr konzentrierter Wein mit 22,7 g zuckerfreiem Extrakt im Liter und 12,6 Vol. % Alkohol.¹⁾ Weshalb diese Zahl bei Nr. 3 etwas höher ist, wissen wir nicht; möglicherweise ist diesem Weine Tresterwein beigemischt. Der rote Trockenbeerwein besteht aus dem Weisswein Nr. 2, verschnitten mit 20 % Priorato; daher rührt sein ziemlich hoher Gehalt an Gerbstoffen I und II.

Speziell an dem selbst hergestellten Trockenbeerwein, bei welchem nicht, wie bei den Handelsprodukten, eine Streckung bzw. Gallisierung in Frage kommt, sehen wir, dass in den Bromzahlen ein Weg gefunden ist, um Weine aus getrockneten Beeren von solchen aus frischen Trauben auch bei sonst gleichem Gehalte zu unterscheiden. Durch das Trocknen sind offenbar solche Stoffe verändert worden, welche durch basisches, nicht aber durch neutrales Bleiacetat fällbar sind. Die Veränderung ging möglicherweise so vor sich, dass dadurch Körper entstanden, welche nun auch schon durch Bleizucker gefällt werden.

Die Bromzahl C, welche der Menge der nicht fällbaren Restsubstanzen entspricht, schwankt bei den Naturweinen unserer Tabelle von 2,0—3,5. Ob Rot- oder Weissweine vorliegen, spielt hier keine Rolle. Daraus geht hervor, dass es sich bei den hier in erster Linie in Frage kommenden Körpern nicht um Substanzen handeln kann, welche aus den Tresterbestandteilen

¹⁾ Analyse siehe diese Mitteilungen, 1912, 3, 217.

stammen, sondern um solche, welche vorwiegend dem Traubensaft ihre Ursprung verdanken. Deshalb weisen auch die Tresterweine durchweg niedrigere Werte auf, als die Naturweine. Ganz fehlen diese Körper allerdings auch hier nicht. Nach dem Abpressen halten ja die Trester immer noch eine ganz beträchtliche Menge von Saft zurück. Die Trockenbeerweine des Handels geben recht niedrige Werte für die Bromzahl C. Dass dies aber nicht etwa mit dem Trocknen der Beeren zusammenhängt, sondern lediglich davon herrührt, dass diese Produkte unter Zusatz grosser Mengen von Zuckerwasser vergoren sind, beweist die Zahl des selbst bereiteten Trockenbeerweines Nr. 4. Dieser Wein gibt die durchaus normale, sogar über dem Mittel stehende Zahl 2,8.

Bisher ist noch nicht viel die Rede gewesen von der Natur der bromierbaren Weinbestandteile. Die als « Gerbstoffe I » bestimmten Körper umfassen die eigentlichen Gerbstoffe, wie Tannin, Oenotannin, ebenso die in der vorhergehenden Arbeit besprochenen, allerdings meist ja in nur sehr geringer Menge vorkommenden gelben Beizenfarbstoffe des Weines und das Oenocyanin, den Rotweinfarbstoff. Bei dunkeln Rotweinen macht der letztgenannte Körper den Hauptbestandteil der « Gerbstoffe I » aus. Wenn gelegentlich Gallussäure im Wein vorkommt, so wird sie ebenfalls an dieser Stelle mitbestimmt. Ausserdem fallen unter diese Rubrik gewisse Stoffe, welche wohl als Chlorophyllabkömmlinge zu betrachten sind, so die Körper, welche dem Weisswein seine gelbe Färbung geben.¹⁾ Die organischen Säuren, welche auch im Bleizuckerniederschlag enthalten sind und meist wohl den Hauptbestandteil davon ausmachen, kommen hier nicht in Betracht, da sie ja, wie wir zeigten, kein Brom addieren.

Der Bleiessigniederschlag, welcher die « Gerbstoffe II » enthält, besteht, wie früher gezeigt wurde,²⁾ unter anderem aus Inosit, Pektin, Pentosan, Methylpentosan und aus Bernsteinsäure. Inosit und Bernsteinsäure verbrauchen kein Brom, für die drei übrigen Substanzen ist es ebenfalls wahrscheinlich, dass sie nicht bromierbar sind, da dies für Arabinose festgestellt wurde. Es müssen also hier noch andere Körper zugegen sein; möglicherweise handelt es sich auch hier wieder um Verbindungen, welche zum Chlorophyll in irgend einer Beziehung stehen. Eigentliche Gerbstoffe sind ausgeschlossen, da der Bleiessigniederschlag nach vorheriger Entfernung der durch Bleizucker fällbaren Körper mit Eisensalzen keine Färbung liefert.

Was schliesslich die « Restsubstanzen » anbetrifft, so gehört hierher unter anderem jener früher beschriebene Weinbestandteil, welcher mit Vanillin und Salzsäure eine Rotfärbung erzeugt.³⁾ Er wurde als ungesättigter Alkohol angesprochen. Weitere zu dieser Klasse gehörige Körper

¹⁾ Vergl. *Babo* und *Mach*, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft, 4. Aufl., 1910, Bd. 2, S. 24.

²⁾ Diese Mitteilungen, 1912, **3**, 213.

³⁾ Diese Mitteilungen, 1912, **3**, 228.

wurden bisher nicht aufgefunden. Es mag jedoch sein, dass sich im Wein stets durch Zerfall von Chlorophyll entstandenes Phytol, jener von *Willstätter* aufgefundene ungesättigte Alkohol $C_{20}H_{40}O$ befindet. Er müsste dann wohl auch an dieser Stelle bestimmt werden.

Ausser den Bleifällungen lassen sich noch andere Methoden zur Trennung der bromierbaren Weinbestandteile anwenden, z. B. die Extraktion mit Aether. Die Extraktion lässt sich variieren, indem man den Wein direkt, nach dem Versetzen mit einer starken Säure, nach der Neutralisation oder nach dem Alkalischemachen auszieht. In allen diesen Fällen erhält man mehr oder weniger differierende Zahlen. Man kann auch die Extraktion mit der Bleifällung kombinieren, indem man den Wein entweder zuerst ausfällt und dann ausäthert oder aber zuerst ausäthert und die Auszüge mit Blei fällt.

Es würde natürlich viel Zeit und Material erfordern, alle diese Möglichkeiten an einer grössern Anzahl von Weinen durchzuprobieren. Ich begnügte mich deshalb einstweilen damit, einen dicken Rotwein (Alicante), einen Weisswein (Fendant), einen weissen Tresterwein und einen Trockenbeerwein, die beiden letztern selbsthergestellte Produkte, zu einigen solchen Bestimmungen zu verwenden. Der Tresterwein ist Nr. 6, der Trockenbeerwein Nr. 4 unserer Tabelle, beides verhältnismässig konzentrierte Weine.

Es werden folgende Versuche ausgeführt:

1. *Direktes Ausäthern.* 50 cm³ Wein werden 7 mal mit je 50 cm³ Aether ausgezogen. Die drei ersten Fraktionen werden für sich weiter behandelt, die 4. bis 7. Fraktion gemeinsam. Man destilliert den Aether ab und bestimmt das Bromabsorptionsvermögen des Rückstandes in gewohnter Weise.

2. *Ausäthern nach dem Ansäuern mit Salzsäure.* 50 cm³ Wein werden mit 2,5 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und wie bei 1 ausgeäthert und bromiert.

3. *Ausäthern nach dem Neutralisieren.* Der Wein wird mit Calciumcarbonat bei gelinder Wärme neutralisiert und filtriert. 50 cm³ des Filtrates werden ausgeäthert und bromiert.

4. *Ausäthern aus alkalischer Lösung.* 50 cm³ Wein werden mit 3 cm³ 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert und bromiert.

5. *Ausäthern nach der Ausfällung mit Bleizucker.*

a) *Direktes Ausäthern.* 100 cm³ Wein werden mit Calciumcarbonat versetzt und destilliert, bis zwei Drittel übergegangen sind. Der Rückstand wird auf 50 cm³ ergänzt, mit 20 cm³ n-Bleizuckerlösung und 30 cm³ Wasser versetzt und vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. 50 cm³ des Filtrates werden ausgeäthert und bromiert.

b) *Ausäthern nach dem Ansäuern.* Die Vorbereitung wird wie bei a) vorgenommen, vor dem Ausäthern wird die Lösung jedoch mit 1 cm³ Eisessig angesäuert.

6. *Ausäthern nach der Ausfällung mit Bleiessig.* Man geht vor wie unter 5a, setzt jedoch statt des Bleizuckers Bleiessig zu.

Um die Vergleichung mit den Bromzahlen A, B und C zu erleichtern, werden die Endresultate verdoppelt, als ob also überall 100 cm³ Wein zur Verwendung gelangt wären.

Fraktion	1. Direktes Ausäthern		2. Ausäthern nach dem Ansäuern mit Salzsäure		3. Ausäthern nach dem Neutralisieren		4. Ausäthern aus alkalischer Lösung		5. Ausäthern nach der Ausfällung mit Bleizucker				6. Ausäthern nach dem Ausfällen mit Bleiessig		Bromzahlen der Weine
	Einzel	Summe der Fraktionen	Einzel	Summe der Fraktionen	Einzel	Summe der Fraktionen	Einzel	Summe der Fraktionen	a) Direktes Ausäthern	b) Ausäthern nach dem Ansäuern	Einzel	Summe der Fraktionen	Einzel	Summe der Fraktionen	

I. Weisswein (Fendant).

1.	11,2		13,08				5,92				7,68		4,65		A = 7,15
2.	4,64	15,84	4,84	17,92			2,58	8,50			3,06	10,74	2,65	7,30	B = 4,38
3.	3,08	18,92	2,40	20,32			1,90	10,40			1,42	12,16	1,60	8,90	C = 3,00
4-7.	5,82	24,74	3,56	23,88			2,88	13,28			2,42	14,56	1,20	10,10	Gerbst. I = 2,77 » II = 1,38

II. Rotwein (Alicante).

1.	20,68		22,26				2,64	8,70		10,24		5,04			A = 23,82
2.	7,12	27,8	8,16	30,42			0,70	3,34	3,56	12,26	4,00	14,24	2,12	7,16	B = 6,72
3.	3,86	31,66	4,42	34,84			0,74	4,12	2,22	14,48	2,40	16,64	1,18	8,34	C = 3,15
4-7.	5,54	37,20	7,02	41,86			2,10	6,26	3,60	18,08	3,50	20,14	1,48	9,82	Gerbst. I = 17,10 » II = 3,57

III. Weisser Tresterwein.

1.	14,30		14,90		9,60		1,90		6,40		7,40		2,50		A = 11,20
2.	7,70	22,00	8,00	22,90	5,00	14,60	0,50	2,40	3,70	10,10	3,80	11,20	1,10	3,60	B = 3,50
3.	4,80	26,80	4,90	29,80	3,60	18,20	0,30	2,70	2,60	13,70	2,50	13,70	0,50	4,10	C = 1,60
4-7.	7,90	34,70	7,50	37,30	6,90	25,10	0,80	3,75	5,70	19,20	5,10	18,80	1,10	5,20	Gerbst. I = 7,70 » II = 1,90

IV. Trockenbeerwein.

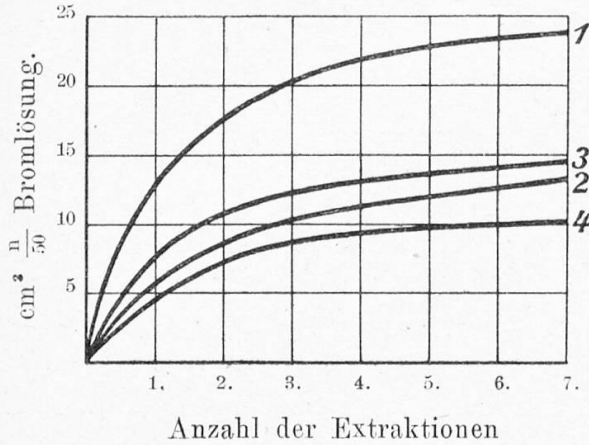
1.			11,44				3,54		7,82				6,22		A = 6,17
2.			5,76	17,20			2,16	5,60	3,38	11,20			2,88	9,10	B = 3,51
3.			2,40	19,60			1,12	6,72	1,90	13,10			1,32	10,42	C = 3,10
4-7.			6,92	26,52			4,06	10,78	2,88	15,98			2,10	12,52	Gerbst. I = 2,66 » II = 0,41

Einzelne Werte der Tabelle sind in den folgenden Kurven wiedergegeben. Der Uebersichtlichkeit halber wurde dazu nur verwendet die Extraktion:

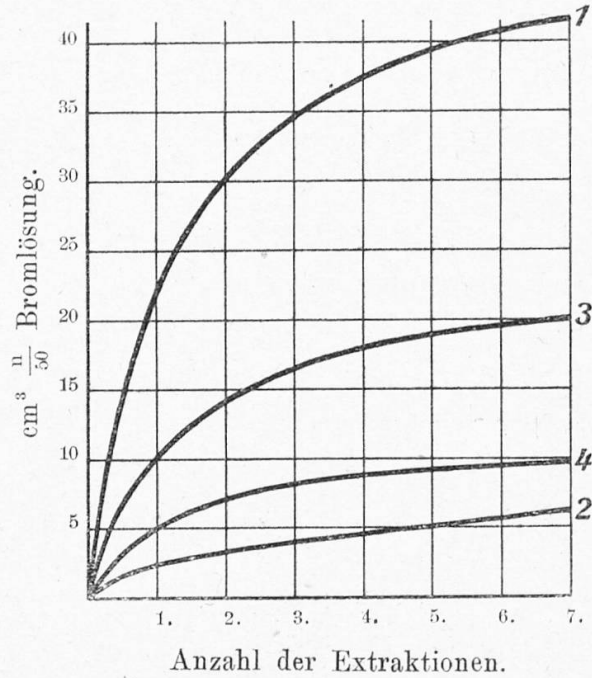
1. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure.
2. Nach dem Versetzen mit Natronlauge.
3. Nach dem Fällen mit Bleizucker und Ansäuern des Filtrates mit Eisessig.¹⁾
4. Nach der Fällung mit Bleiessig.

¹⁾ Da beim Trockenbeerwein diese Zahlenreihe fehlt, wurden die durch direktes Ausäthern nach der Ausfällung mit Bleizucker erhaltenen Zahlen verwendet.

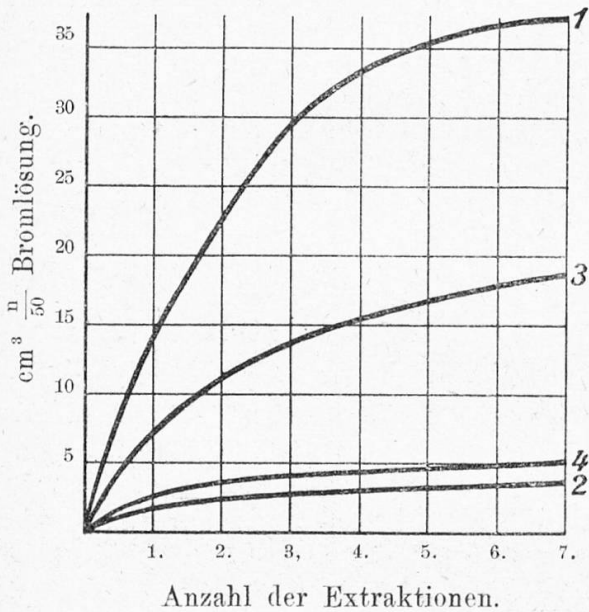
I. Weisswein (Fendant).



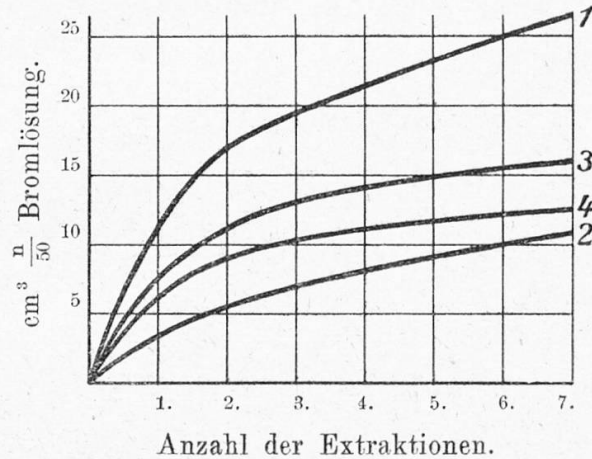
II. Rotwein (Alicante).



III. Tresterwein.



IV. Trockenbeerwein.



Die Kurven zeigen uns auf den ersten Blick den grossen Unterschied zwischen dem Tresterwein und dem Natur-Weisswein. Die einzelnen Kurven liegen beim Tresterwein viel weiter auseinander, Nr. 1 ist bedeutend höher, Nr. 4 tiefer, als beim Fendant, ganz analog der hohen Bromzahl A und der niedern Bromzahl C der Tresterweine. Der Tresterwein nähert sich dem Rotwein, nur sind seine Kurven 2 und 4 bedeutend niedriger als dort.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Menge der mit Aether extrahierbaren Körper abhängig von dem Säuregehalt des Weines. Wird der Wein alkalisch ausgeäthert, so werden alle Säuren als Natronsalze zurückgehalten; denn Säuren mit ätherlöslichen Natronsalzen sind im Weine nicht vorhanden. Man gewinnt so nur die neutralen, ätherlöslichen, bromierbaren Körper. Basische bromierbare Körper sind offenbar im Wein in der Regel nicht in merkbarer Menge zugegen. Denn wenn man einen Wein alkalisch

macht und mit Aether ausschüttelt und darauf die Aetherlösung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um die Basen zu binden, erhält man keine Verminderung im Verbrauch der Brommenge. Bei unserm Tresterwein entsprechen die neutralen, extrahierbaren Körper im Gesamten der Brommenge $3,7 \text{ cm}^3$. Wenn wir den Wein aber nur mit Calciumcarbonat neutralisieren, so bleiben gewisse Säuren, welche so schwach sind, dass sie mit kohlensaurem Kalk nicht reagieren, in freiem Zustande und werden ausgeäthert; wir erhalten so die Zahl 25,1. Es kann sich bei dem Tresterwein hier grossenteils um eigentliches Tannin handeln. Wird der Wein in gewöhnlicher Weise ausgeäthert, so gehen noch mehr bromierbare Bestandteile in den Aether über, Säuren, welche fähig sind, mit kohlensaurem Kalk zu reagieren; man erhält nun die Zahl 34,7. Eine noch höhere Zahl, nämlich 37,3 wird erzielt, wenn man den Wein vor der Extraktion mit Salzsäure versetzt.

Ein analoges Ansteigen der ausätherbaren, Brom verbrauchenden Körper sehen wir auch bei den andern Weinen. Interessant ist dies Ergebnis, weil es eine weitere Differenzierung der uns interessierenden Körper ermöglicht und weil es uns zeigt, dass diese Körper zum grossen Teil saurer Natur sind.

Auch beim Ausäthern nach der Fällung mit Bleizucker ergibt die angesäuerte Lösung die höhern Werte. Aber auch die nicht angesäuerte Lösung wird beim Ausäthern saurer, indem der Bleizucker in basisches Acetat übergeht und Essigsäure an den Aether abgibt.

Die niedrigsten Zahlen erhält man im allgemeinen durch das Ausäthern aus alkalischer Lösung. Nur wenig höher, in einem Falle sogar etwas tiefer, sind die Zahlen, die man nach dem Ausfällen mit Bleiessig bekommt. Durch diese beiden Verfahren werden offenbar nahezu dieselben Körper ausgeschaltet, d. h. wie in einem Falle sämtliche sauren, bromierbaren Körper durch die Natronlauge gebunden werden, so werden sie im andern Falle durch den Bleiessig ausgefällt; in beiden Fällen gelangen dann nur die neutralen Körper in den Aether.

An dem Verlauf der Kurven sieht man, dass durch 7 Extraktionen die Hauptmenge der ätherlöslichen Stoffe ausgezogen wird. Am Anfang steigen die Kurven rasch an, um dann allmählich abzuflachen.

Um nun bei den einzelnen Weinen die Bromzahlen der Aetherextrakte mit den dazu gehörigen Bromzahlen der Weine zu vergleichen, müssen wir sie durch 10 dividieren, um sie so auch auf 10 cm^3 Wein umzurechnen. Zur Bromzahl A setzen wir die Ausätherung nach dem Ansäuern mit Salzsäure in Beziehung, zur Bromzahl B diejenige nach der Fällung mit Bleizucker und Ansäuern des Filtrates, zur Bromzahl C diejenige nach der Fällung mit Bleiessig. In gewöhnlicher Weise werden die Gerbstoffe I und II berechnet.

Fendant.

	Bromzahl A	Bromzahl B	Bromzahl C = Restsubstanzen	Gerb- stoffe I	Gerb- stoffe II
Im Wein direkt	7,15	4,38	3,00	2,77	1,38
Im Aetherauszug	2,39	1,46	1,01	0,93	0,45
Aetherlösliches in % des Gesamten			33,7	33,6	32,6

Alicante.

Im Wein direkt	23,82	6,72	3,15	17,10	3,57
Im Aetherauszug	4,19	2,01	0,98	2,18	1,03
Aetherlösliches in % des Gesamten			31,1	12,8	28,9

Tresterwein.

Im Wein direkt	11,20	3,50	1,60	7,70	1,90
Im Aetherauszug	3,73	1,88	0,52	1,85	1,36
Aetherlösliches in % des Gesamten			32,5	24,0	71,6

Trockenbeerwein.

Im Wein direkt	6,17	3,51	3,10	2,66	0,41
Im Aetherauszug	2,65	1,60	1,25	1,05	0,35
Aetherlösliches in % des Gesamten			40,3	39,5	85,4

Beim Fendant wird von den Gerbstoffen I, II und den Restsubstanzen je zirka $\frac{1}{3}$ durch den Aether ausgezogen. Beim Alicante wird von den Gerbstoffen I bedeutend weniger gelöst, nur 12,8%. Dies kommt daher, dass der Rotweinfarbstoff, und dieser macht ja hier den Hauptbestandteil der Gerbstoffe I aus, nicht in den Aether geht. Dass aber neben dem Rotweinfarbstoff noch andere ätherunlösliche Tresterbestandteile vorwiegen, geht daraus hervor, dass auch der Tresterwein eine ziemlich niedere Zahl, 24%, gibt. Der Trockenbeerwein verhält sich wieder ähnlich, wie der Weisswein; er gibt sogar noch mehr seiner Gerbstoffe I an den Aether ab, nämlich 39,5%.

In Bezug auf die Gerbstoffe II verhalten sich Weisswein und Rotwein ähnlich; ein bedeutend höherer Prozentsatz wird aber bei dem Tresterwein und dem Trockenbeerwein ausgeäthert. Bei dem letztern Produkt ist ja die Menge der Gerbstoffe II überhaupt sehr gering, da sich vermutlich, wie bereits weiter oben gesagt, der grösste Teil davon beim Trocknen der Beeren in Gerbstoffe I umgewandelt hat. Es wären dann gerade die ätherunlöslichen Stoffe, welche diese Umwandlung erlitten haben, während die ätherlöslichen unverändert geblieben sind. Diese letztern betragen auch, als absolute Zahl betrachtet, ungefähr gleich viel, wie beim Fendant, 0,35 gegenüber 0,45. Bei dem Tresterwein ist die absolute Menge der extrahierbaren Gerbstoffe II gross, sogar etwas grösser, als beim Alicante, die Menge der ätherunlöslichen Körper tritt dagegen auffallend zurück; sie beträgt 5 mal weniger, als beim Alicante und 2 mal weniger, als beim Fendant.

In den Restsubstanzen treten unter den vier Weinen keine grossen Abweichungen in Bezug auf den Prozentsatz an ätherlöslichen Stoffen auf; einzig beim Trockenbeerwein ist diese Zahl etwas hoch. Dass die absolute Zahl, also die Bromzahl C beim Tresterwein sehr niedrig ist, wurde bereits früher erörtert.

Wenn sich die hier festgestellten Unterschiede allgemein bestätigen sollten, was im Grossen und Ganzen wohl angenommen werden darf, so wären dadurch wieder neue Unterscheidungsmerkmale zwischen Naturwein einerseits und Trockenbeerwein und Tresterwein andererseits aufgefunden. Zur Zeit liegt weiteres Material in dieser Richtung nicht vor.

Eine Frage von einiger Bedeutung ist das Verhalten der Weine in Bezug auf ihre Bromzahlen bei der üblichen Kellerbehandlung. Es wurden einige Versuche durch Schönen mit Gelatine und durch Schwefeln ausgeführt.

1. 100 cm³ eines Burgunder-Rotweines wurden mit 0,02 g Gelatine geschönt, indem die Gelatine in einem kleinen Teil des Weines bei 40° gelöst und zur Hauptmenge gegeben wurde. Nach zwei Tagen wurde der Wein verwendet.

2. 100 cm³ desselben Burgunders wurden mit 0,02 g Natriumbisulfit versetzt und nach zwei Tagen verwendet. Da die überschüssige freie schweflige Säure auch bromiert wird, so wurden 10 cm³ Wein mit $\frac{n}{50}$ -Jodlösung titriert und die verbrauchte Menge (1,26 cm³) von der Bromzahl A subtrahiert.

	direkt	mit Gelatine geschönt	mit Bisulfit behandelt
Bromzahl A	19,0	17,0	19,14 (nach Abzug des SO ₂)
Bromzahl B	4,18	4,53	4,50
Bromzahl C	2,10	2,10	2,20
Gerbstoffe I	14,82	12,47	14,64
Gerbstoffe II	2,08	2,43	2,30

Wie zu erwarten war, nehmen durch das Schönen die Gerbstoffe I ab. Eigentümlicherweise findet gleichzeitig eine kleine Vermehrung der Gerbstoffe II statt. Durch das Schwefeln ist auch eine ganz schwache Verminderung der Gerbstoffe I, dafür aber eine leichte Vermehrung der Gerbstoffe II eingetreten. Die Restsubstanzen sind in beiden Fällen praktisch gleich geblieben. Dass die gebundene schweflige Säure ohne Einfluss auf die Bromzahlen ist, wurde bereits oben gezeigt. Man kann sagen, dass die Bromzahlen im allgemeinen durch die rationelle Kellerbehandlung nicht stark beeinflusst werden.

Eine bei uns verbotene Kellerbehandlung, welche gelegentlich angewendet wird, um aus Rotweinen helle Produkte herzustellen, welche Rosé-Weine vortäuschen sollen, ist die Filtration durch Kohle. Es wurde bereits erwähnt, dass durch grössere Mengen Tierkohle nahezu alle bromierbaren Stoffe des Weines entfernt werden. Der folgende Versuch zeigt, dass auch schon kleinere Mengen den Wein stark verändern.

100 cm³ Alicante wurden mit 2 g Tierkohle geschüttelt und nach zwei Tagen filtriert. Der Wein hatte dadurch die helle Farbe eines Rosé angenommen. Welche Veränderungen die Bromzahlen dadurch erlitten haben, zeigen folgende Zahlen.

	Wein unverändert	Wein mit Tierkohle behandelt
Bromzahl A	23,82	7,00
Bromzahl B	6,72	1,15
Bromzahl C	3,15	0,80
Gerbstoffe I	17,10	6,85
Gerbstoffe II	3,51	0,35

Nicht nur die Gerbstoffe I, sondern auch die Gerbstoffe II und die Restsubstanzen haben ganz beträchtlich abgenommen, so dass der Wein sogleich als unreell erkannt werden muss. Die Bestimmung der Bromzahlen kann also speziell bei dieser Art von Fälschung Vorzügliches leisten.

Unsere Bromzahlen geben uns nur relative Werte an. Ueber die absolute Menge der bromierbaren Körper sagen sie uns nichts. Genaue Zahlen in dieser Richtung sind nicht leicht zu erhalten, da wir es eben mit einem grössern Komplex verschiedenartiger Stoffe zu tun haben, die nicht alle gleich viel Brom aufnehmen. Gewisse Anhaltspunkte, wenigstens über den Gehalt an Gerbstoffen I, können wir jedoch erhalten, wenn wir einige der unter diese Rubrik fallenden Körper auf ihr Brombindungsvermögen prüfen. Ueber einige solche Versuche soll bei einer spätern Gelegenheit berichtet werden.

Nach dem vorliegenden Material dürfte es klar sein, dass diese Bromierung der Weine in vielen Fällen mit Erfolg zur Erkennung von Fälschungen benützt werden kann. Grenzwerte für die einzelnen Bromzahlen aufzustellen, halte ich gegenwärtig für verfrüht, da dazu vorerst noch mehr Material aus den verschiedensten Gegenden untersucht werden sollte. Unter Verwendung der hier angeführten Zahlen lassen sich trotzdem schon jetzt in krassen Fällen sichere Schlüsse auf eine Verfälschung ziehen. Die häufigste Fälschung, das Wässern, setzt natürlich alle Bromzahlen herab und kann gleich wie das Gallisieren, an der niedern Bromzahl C erkannt werden.

Es wäre erwünscht, dass diese leicht auszuführenden und wenig Material beanspruchenden Bestimmungen besonders bei den Statistikweinen ausgeführt würden, damit ihre Brauchbarkeit sich an möglichst vielen echten Naturweinen erwiese.