

Ueber physikalisch-chemische Weinuntersuchung nach Prof. Dutoit

Autor(en): **Philippe, E. / Duperthuis, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **1 (1910)**

Heft 3

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983224>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8. — per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. — par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

BAND I

1910

HEFT 3

Ueber physikalisch-chemische Weinuntersuchung nach Prof. Dutoit.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes.)

Von Dr. E. PHILIPPE und Dr. H. DUPERTHUIS.

Einleitung.

Die physikalisch-chemischen Arbeitsmethoden, welche bereits seit längerer Zeit mit Erfolg für die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln Verwendung finden, sind neuerdings auch zur Analyse von *Wein* herangezogen worden. Namentlich die seit 1907 hierüber veröffentlichten Arbeiten der Herren *Paul Dutoit* und *Marcel Duboux*¹⁾ in Lausanne haben das Interesse der Lebensmittelchemiker in hohem Masse erregt, weil sie nicht nur den Zweck verfolgen, Weine auf physikalisch-chemischem Wege ihrer Zusammensetzung nach zu untersuchen, sondern wohl auch darauf hinzielen, die *Weinbeurteilung* um einen Schritt vorwärts zu bringen und Naturweine von Kunstweinen unterscheiden zu lehren. Hierbei erstreckt sich die Untersuchung auf die Bestimmung des Alkohols, der Sulfate, Gesamtsäure und des Gerbstoffs sowie der flüchtigen Säuren, flüchtigen Basen, Chloride und Mineralstoffe. Hiervon werden mit Ausnahme des Alkohols, für den eine auf ganz andern Voraussetzungen beruhende Methode ausgearbeitet worden ist, alle angeführten Weinbestandteile auf physikalisch-chemischem Wege, nämlich unter Zugrundlegung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt.

¹⁾ Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie: 1907, S. 753; 1908, S. 672, 690, 703; 1909, S. 402.

M. *Duboux*: Contribution à l'Analyse physico-chimique des vins. Dissertation. Lausanne 1908.

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

Es war wohl *E. Reichert*¹⁾, der, auf den ausgedehnten Untersuchungen von *Kohlrausch* über die Bestimmung des Leitvermögens der Elektrolyte fussend, im Jahre 1889 zuerst den Versuch gemacht hat, die elektrische Leitfähigkeit zu quantitativen Bestimmungen zu verwenden, und so «Messbrücke und Telephon der analytischen Chemie dienstbar zu machen». Die Arbeit von *Reichert* ist dann durch *A. Fock*²⁾ einer zu Vorsicht mahnenden Kritik unterzogen worden. Seitdem ist die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auf verschiedenen Gebieten der Lebensmitteluntersuchung zu grösserer oder geringerer praktischer Bedeutung gelangt, so namentlich bei der Untersuchung von Milch. Und es ist das unbestreitbare Verdienst der Herren *Dutoit und Duboux*, durch geistreiche Verkettung eines massanalytischen Verfahrens mit der Bestimmung des Leitvermögens in das Kapitel Weinuntersuchung ein neues Moment hineingetragen zu haben.

Nachdem der Artikel 25 des Bundesgesetzes betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 8. Dezember 1905 festgelegt hat, es gehöre zu den Aufgaben einer im schweiz. Gesundheitsamte zu errichtenden besondern Abteilung auch «die Nachprüfung der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschungen auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Ergänzung durch eigene Arbeiten», hat das Laboratorium des Gesundheitsamtes diese so interessante Frage der physikalisch-chemischen Weinuntersuchung alsbald aufgegriffen. Wenn irgendwo, so erschien es hier der Mühe wert, eine Methode nachzuprüfen und wenn möglich zu vervollkommen, von der man nur wünschen konnte, dass sie sich in der Praxis bewähre und uns ein Mittel in die Hand gebe, einen Wein bei gleichbleibender oder gar noch steigender Genauigkeit, aber unter wesentlich geringerem Zeitaufwand zu untersuchen und ihn vielleicht noch dazu mit grösserer Sicherheit zu beurteilen als dies bisher möglich gewesen ist.

Wir veröffentlichen nachstehend die Ergebnisse unserer Ende Oktober vorigen Jahres begonnenen Untersuchungen, die sich zum grossen Teile auf eine Nachprüfung der in den Arbeiten von *Dutoit und Duboux* enthaltenen Angaben beschränken. Doch dürfen wir hoffen, da und dort durch eigene Beobachtungen einiges zur Ergänzung und Aufklärung beigetragen zu haben. Beschäftigt man sich intensiver mit der physikalisch-chemischen Methode zur Weinuntersuchung, so gewinnt man die Ueberzeugung, dass die bei ihrer Anwendung sich abspielenden Vorgänge jedenfalls zum Teil weit komplizierter sind, als man anzunehmen geneigt sein mag. Ganz abgesehen zunächst von ihrer *praktischen* Bedeutung, wird diese Methode nach der *wissenschaftlichen* Seite hin noch durch weitere Untersuchungen ausgebaut werden können und müssen.

Wenn wir an den Anfang unserer Ausführungen einige Angaben über das Prinzip der Methode stellen und an einem Beispiel die Art ihrer An-

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 28 (1889), S. 1.

²⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 29 (1890), S. 35.

wendung kurz zeigen, so glauben wir damit denjenigen einen Dienst zu erweisen, die bisher keine Gelegenheit hatten, sich mit ihr praktisch zu befassen.

Das Prinzip und seine Anwendung.

Neutralisiert man eine Säure durch eine Base oder umgekehrt eine Base durch eine Säure unter Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als Indikator und stellt den Verlauf eines solchen Neutralisationsvorganges graphisch dar, indem man jeweils die Leitfähigkeit als Ordinate, die Anzahl der zugesetzten cm^3 Base oder Säure als Abszisse aufträgt, so erhält man eine Kurve, welche als *Neutralisationskurve* bezeichnet wird. Das Ende der Neutralisation wird durch die plötzliche, mehr oder weniger stark ausgeprägte Änderung der Kurvenrichtung erkannt. Das theoretische Studium solcher Kurven bildet Gegenstand einer Reihe von Arbeiten, unter denen jene von *Berthelot*¹⁾, *Miolati*²⁾ sowie *Thiel und Römer*³⁾ besonders hervorgehoben seien.

Die Herren *Dutoit und Duboux* versuchten eine praktische Anwendung dieses Verfahrens auf einem Spezialgebiete der Lebensmittelchemie, indem sie die Kurven studierten, welche erhalten werden, wenn man Wein zur Ermittlung von dessen Säuregehalt mit Natron, Kali- oder Barytlaug neutralisiert. Hierbei gab die Verwendung der beiden erstgenannten Basen keine befriedigenden Resultate, «da die mit Kali- oder Natronlauge verschiedener Konzentration erhaltenen Neutralisationskurven nicht absolut vergleichbar sind und zwei nacheinander mit demselben Alkali ausgeführte Analysen nicht immer miteinander übereinstimmen.»⁴⁾ Hingegen erwies sich $\frac{n}{4}$ -Barytlaug als sehr geeignet zur Ermittlung der sauren Bestandteile von Wein. Die Barytlaug dient hierbei nicht nur als Neutralisationsmittel zur Bestimmung dessen, was man als Gesamtsäure eines Weines zu bezeichnen pflegt; sie scheidet vielmehr gleichzeitig eine Anzahl mit sauren Eigenschaften begabter Stoffe in Form unlöslicher Baryumverbindungen ab und ermöglicht es auf diese Weise, mehrere Weinbestandteile mittelst einer einzigen Operation nebeneinander zu bestimmen. Aus der je nach den chemischen Vorgängen verschiedenartig sich verändernden elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich dann bei graphischer Darstellung die Neutralisationskurve für Wein, deren in den wesentlichen Zügen für alle Weine charakteristische Grundform in Fig. 2 wiedergegeben ist. Eine solche Kurve liefert dann ein Mass für den Gehalt des Weines an Sulfaten, Gesamtsäure sowie einer von den Autoren als «*matières tannantes*», d. h. Gerbstoffsubstanzen bezeichneten Körperklasse, über welche letztere noch besonders ausführlich zu reden sein wird. Kennt man nun noch den Alkoholgehalt

¹⁾ Ann. Chim. et Phys.; 1891, Bd. 6, S. 24.

²⁾ Zeitschrift für anorg. Chemie, Bd. 22, S. 445.

³⁾ Zeitschrift für physik. Chemie, 1908, S. 63.

⁴⁾ L. c.

des Weines in Volumprozenten, so kann nach einer hierfür aufgestellten Formel auch der Mineralstoffgehalt mit «genügender» Genauigkeit ermittelt werden. Alle andern nach *Dutoit* und seinem Mitarbeiter zu bestimmenden Weinbestandteile werden nach speziellen Methoden, wenn auch nach dem gleichen Prinzip, gefunden.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit geschieht nach dem von *Kohlrausch* ausgearbeiteten Verfahren, welches seinerseits wieder auf dem als bekannt vorauszusetzenden Prinzip der *Wheatstone'schen* Brücke beruht.

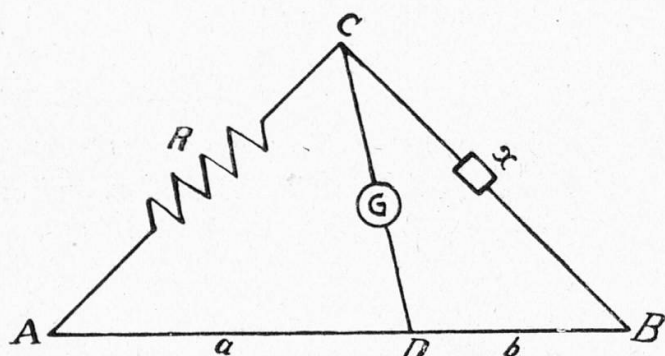


Fig. 1.

Tritt bei A ein elektrischer Strom in das System, so wird er sich nach zwei Richtungen hin verzweigen; der eine Teil fließt von A über C, der andere über D nach B. Ist der Punkt C fixiert und mittels eines Galvanometers mit dem auf AB beweglichen Punkt D verbunden, so wird bei einer bestimmten

Stellung von D auf AB das Galvanometer keinen Strom anzeigen. In diesem Falle ist nach dem *Ohm'schen* Gesetz

$$\frac{a}{b} = \frac{R}{x}, \text{ oder } x = \frac{R b}{a}.$$

Um die Leitfähigkeit C zu erhalten, genügt es, $C = \frac{1}{x}$ zu setzen, oder $C = \frac{a}{b R}$, wobei R der bekannte, x der zu suchende Widerstand ist. In der Praxis wird R durch einen Rheostaten mit bekannten Widerständen, x durch das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Leitgefäß dargestellt. A und B sind die Endpunkte eines Platindrahtes von 1 m bzw. 60 cm Länge¹⁾, der auf eine in Millimeter eingeteilte Messbrücke aufgespannt ist. Der als Schleifkontakt auf AB bewegliche Punkt D ist an Stelle des Galvanometers durch ein Telephon mit C verbunden. Ueber weitere Einzelheiten sowie die Handhabung des Apparates zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit sei auf Band III, Teil 1 der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel von *J. König*, sowie auf Spezialwerke verwiesen. Die Firma *Fritz Köhler* in Leipzig liefert die zur physikalisch-chemischen Untersuchung von Wein erforderliche Apparatur in eleganter Ausführung in einem leicht transportablen Kasten montiert. In dieser Form besitzt der Apparat fraglos mancherlei Vorzüge; wir wollen aber nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass man ihn ebenso gut aus seinen einzelnen Teilen frei zusammenstellen kann, was zudem noch den Vorzug grösserer Billigkeit und je nach Umständen auch einer bequemeren Arbeitsweise gewährt. Das zu

¹⁾ Die Messbrücken von 60 cm Länge tragen meist zwei verschiedene Skalen, deren eine von 20—80, deren andere von 0—60 geht. Je nach der Stromschaltung können sie als Brücken von 1 m oder von 60 cm Länge benützt werden.

unsern Untersuchungen benützte Leitgefäß fasste etwa 100 cm^3 ; seine Elektrodenbleche waren nach der Vorschrift von *Kohlrausch*¹⁾ mit einem Ueberzug von Platinschwarz versehen worden, was unbedingt empfehlenswert ist, um die Strom-Minima im Telephon deutlich wahrnehmen, d. h. also die Lage des Punktes D auf AB genau bestimmen zu können. Im übrigen haben wir uns genau an die Vorschriften von *Dutoit und Duboux* gehalten und können es um so eher unterlassen, uns hier länger aufzuhalten, als von den beiden Autoren das Erscheinen eines praktischen Leitfadens zur Weinuntersuchung nach dem von ihnen vorgeschlagenen Verfahren angekündigt worden ist.²⁾

Die Aufstellung einer Neutralisationskurve soll nun zunächst an Hand eines Beispiels veranschaulicht werden. Hierzu diene uns ein Burgunder-Rotwein, dessen doppelt ausgeführte chemische Analyse folgende Zusammensetzung ergeben hat:

Spezifisches Gewicht bei 15° Celsius	} pyknometrisch	0.99400	0,99405
Alkohol in Volum-Prozenten		11.30	11.30
Extrakt	} in g pro Liter	21.32	21.26
Mineralstoffe		1.86	1.84
Gesamtsäure		6.45	6.45
Flüchtige Säure		1.00	1.02
Zucker		1.82	1.76
Zuckerfreies Extrakt		19.50	19.50
Kaliumsulfat		0.702	0.702
Glycerin		6.73	6.82
Phosphorsäure		0.195	0.198
Alkalitäts-Zahl		8.44	8.42

Von dem auf physikalisch-chemischem Wege zu untersuchenden Wein werden genau 50 cm^3 mittelst einer Pipette in das trockene oder vorher mit dem Wein ausgespülte Leitgefäß gebracht und auf 25° Celsius erwärmt; während der ganzen Dauer der Operation muss für genaue Einhaltung dieser Temperatur gesorgt werden, was durch einen Thermostaten oder bei einiger Uebung durch blosses Erwärmen mit der Hand leicht möglich ist. Man bestimmt alsdann zuerst das Leitvermögen des unveränderten Weines, d. h. man sucht zunächst den Wert für a (Fig. 1), indem man nach Einschaltung eines passenden Widerstandes im Rheostaten den Schleifkontakt auf der Messbrücke so lange nach rechts oder links verschiebt, «bis man ein Tonminimum erkennen kann, zu dessen beiden Seiten der Ton wieder anschwillt», worauf sich nach der bereits (S. 114) angeführten Formel die Leitfähigkeit berechnen lässt. Aus Gründen eben dieser Berechnung empfiehlt es sich, den Widerstand stets so zu wählen, dass sich der Schleifkontakt bei keiner Ablesung allzu sehr von der Mitte der Messbrücke

¹⁾ Leitfaden der praktischen Physik.

²⁾ Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles; Bd. 45, S. 418.

entfernt. Hierauf lässt man aus einer Bürette $\frac{n}{4}$ -Barytlauge¹⁾ zufließen, und zwar zunächst, solange die Leitfähigkeit abnimmt, nur in kleinen Mengen von je 0,2—0,5 cm³, nachher in Mengen von je 1 cm³. Ist man sicher, den Punkt B (Fig. 2) verlassen zu haben, so kann man bis gegen C hin mehrmals auch grössere Mengen Lauge auf einmal zugeben, je nach der Anzahl von Punkten, welche man zur Gewinnung der Strecke BC zu fixieren wünscht. Je näher aber der Punkt C rückt, desto grössere Vorsicht ist geboten. Nach jedem Zusatz von Barytlauge wird der Wert für a ermittelt, wobei man sich vorher von der Richtigkeit der Temperatur zu überzeugen hat. Auf diese Weise erhielten wir für den Burgunder-Rotwein folgende durch beigefügte Zeichenerklärung verständlich werdende Zahlen:

R	cm ³	a	$\frac{a}{b}$	$\frac{a}{b R}$
50	0	28,7	0.9169	0.0183
»	0.5	28,2	0.8868	0.0177
»	1	27,75	0.8605	0.0172
»	1.5	27,2	0.8293	0.0166
»	2	27,65	0.8547	0.0171
»	3	28,6	0.9108	0.0182
»	4	29,4	0.9608	0.0192
40	8	28,9	0.9293	0.0232
»	10	30,1	1.007	0.0252
»	14	32,3	1.166	0.0291
»	15	32,8	1.206	0.0301
»	16	33,3	1.247	0.0312
»	17	33,75	1.286	0.0321
»	18	33,7	1.281	0.0320
»	19	33,6	1.273	0.0318
»	20	33,6	1.273	0.0318
»	21	33,6	1.273	0.0318
»	22	33,7	1.281	0.0320
»	23	33,85	1.295	0.0324
»	24	34,2	1.326	0.0331
»	25	34,5	1.381	0.0345
»	26	35,6	1.459	0.0365
»	27	36,4	1.542	0.0385
»	28	37,3	1.643	0.0410
»	29	38,1	1.740	0.0435
»	30	38,9	1.844	0.0461

¹⁾ Die $\frac{n}{4}$ -Barytlauge wird zweckmässig in einer Standflasche aufbewahrt, welche mit der Bürette stets in Verbindung bleibt (Titrierapparat). Zur Vermeidung der Karbonatbildung empfiehlt es sich, die Barytlauge mit einer etwa $\frac{1}{2}$ cm dicken Schicht von Petroleum zu bedecken.

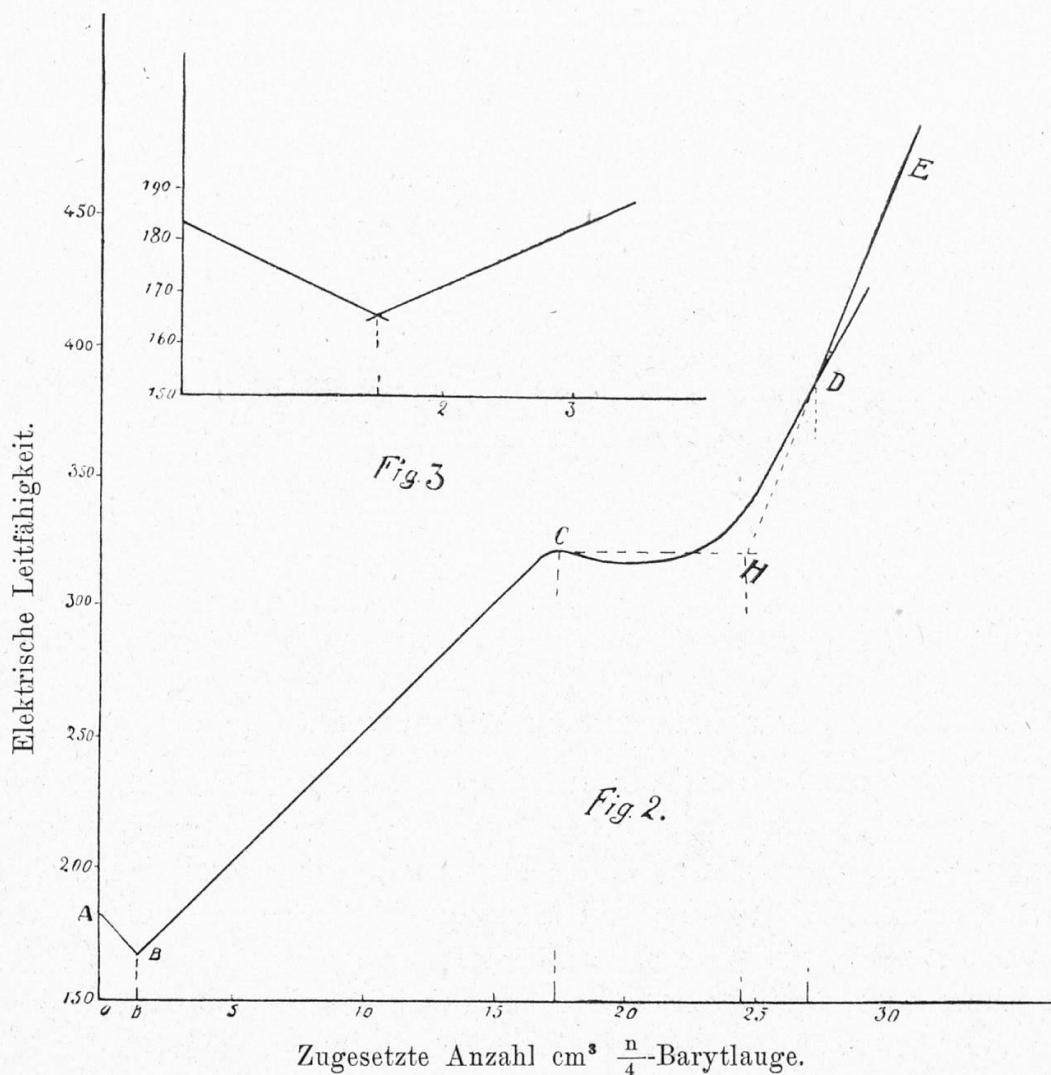
R = im Rheostaten eingeschalteter Widerstand in Ohm.

cm^3 = Anzahl der zugesetzten $\text{cm}^3 \frac{n}{4}$ -Barytlauge.

a = in Centimetern abgelesene Stellung des Schleifkontakts auf der Messbrücke.

$\frac{a}{b}$ kann aus einer hierfür besonders aufgestellten Tabelle¹⁾ entnommen werden.

$\frac{a}{b R}$ = elektrische Leitfähigkeit.



In der bereits früher angegebenen Weise graphisch aufgetragen stellt sich die Neutralisationskurve dieses Weines auf Grund obiger Zahlen in Fig. 2 dar.

Mögen auch bei verschiedenen Weinen einzelne Teile der Neutralisationskurve nach Form und Richtung mehr oder weniger variieren, die Grundform der Kurve bleibt unter allen Umständen gewahrt. In der Strecke AB dokumentiert sich die Ausfällung der Sulfate als Baryumsulfat; die Strecke ABC entspricht der Neutralisation des Weines bis zu dem Punkte, bei

¹⁾ Für Messbrücken von 1 m Länge siehe *J. König*, Chemie der Nahrungs- und Genussmittel, Bd. II, Teil I, S. 72 ff.

Für Messbrücken von 60 cm Länge siehe Tabelle am Schlusse dieser Arbeit.

welchem wir die Bestimmung der Gesamtsäure als beendet ansehen; im Verlaufe der Strecke CD treten die als « matières tannantes » bezeichneten Körper mit der Barytlauge in Reaktion; und von D an haben wir es nur noch mit der Wirkung unveränderter Barytlauge zu tun. Zur Berechnung der Sulfate als K_2SO_4 in Grammen pro Liter hat man nur nötig, die von A bis B = Ob zugesetzte Anzahl cm^3 Barytlauge mit 0.453 zu multiplizieren. Die Berechnung der Gesamtsäure erfolgt in gleicher Weise durch Multiplikation von Oc mit 0.375. Für unsern Wein haben wir somit:

$$\begin{aligned} \text{Ob} &= 1.5 \times 0.435 = 0.652 \text{ g } K_2SO_4 \text{ im Liter} \\ \text{und Oc} &= 17.5 \times 0.375 = 6.52 \text{ g Weinsäure im Liter,} \end{aligned}$$

welche Zahlen mit den auf chemischem Wege gefundenen durchaus genügend übereinstimmen. Die Faktoren 0.435 und 0.375 ergeben sich ohne weiteres aus den entsprechenden chemischen Gleichungen und gelten nur für den Fall, dass 50 cm^3 Wein zur Untersuchung verwendet worden sind. Die Berechnung des Mineralstoffgehaltes auf physikalisch-chemischem Wege, welche zu erörtern sich später Gelegenheit bieten wird, ergibt 1.86 g pro Liter gegenüber 1.84 und 1.86 bei der chemischen Analyse.

Zum Zwecke einer möglichst genauen Berechnung der Sulfate ist es von Vorteil, den diesen entsprechenden Teil der Neutralisationskurve in etwas vergrössertem Masstabe besonders aufzuzeichnen, wie dies Fig. 3 angibt.

Die Bestimmung der Sulfate.

Die Bestimmung der Sulfate in Wein geschieht nach dem Schweiz. Lebensmittelbuch in der Regel direkt auf dem allgemein üblichen gravimetrischen Wege durch Ausfällen in Form von Baryumsulfat nach vorherigem Ansäuern des Weines mit Salzsäure. Nur zuckerreiche Weine sollen vorher verascht werden. « Theoretisch ist die Bestimmung der Schwefelsäure ausserordentlich einfach, praktisch aber oft mit vielen Schwierigkeiten verbunden. »¹⁾ Gerade bei Wein ist die Gefahr nicht unbeträchtlich, dass man nach der gravimetrischen Methode Resultate erhält, welche der Wirklichkeit nur unvollkommen entsprechen, indem sie meist zu hoch sind. Dies liegt nicht nur an den Fehlerquellen, mit welchen die Methode an und für sich behaftet ist; es treten hier noch Umstände hinzu, die in der Beschaffenheit des Weines selbst begründet sind. Es sei z. B. nur daran erinnert, dass es bei Rotweinen häufig nicht möglich ist, den Farbstoff vollständig aus dem Filter zu entfernen, auch wenn zum Schluss mit Alkohol ausgewaschen wird. Dies allein kann schon eine — wenn auch nur kleine — Gewichtsvermehrung bedingen. Solche Nachteile liessen sich ja wohl vermeiden, wenn man die Sulfate stets in der Asche bestimmen würde. Dies hätte dann aber durch das notwendig werdende Eindampfen und

¹⁾ *Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, 4. Aufl., S. 352.

Veraschen des Weines einen wesentlich grössern Zeitaufwand zur Folge. Demgegenüber hat das *physikalisch-chemische* Verfahren der Sulfatbestimmung ohne Frage wesentliche Vorzüge. Zwar wird auch hier die Schwefelsäure als Baryumsulfat aus dem Wein abgeschieden, allein das Gewicht des entstehenden Niederschlages bleibt völlig unberücksichtigt, da nach Art einer Fällungsmethode der Massanalyse operiert wird, wobei die elektrische Leitfähigkeit die Rolle des Indikators übernimmt. Von den der gravimetrischen Methode anhaftenden Fehlern werden somit bei Anwendung der physikalisch-chemischen alle diejenigen ausser Wirkung gesetzt, welche zu der Niederschlagsmenge in Beziehung stehen, sofern dadurch nicht die Ionenkonzentration und damit auch die elektrische Leitfähigkeit merkbar verändert wird. Es ist ferner bekannt, dass bei der Ausfällung der Sulfate durch Chlorbaryum der entstehende Niederschlag wechselnde Mengen des Fällungsmittels einschliessen kann, wodurch für die Schwefelsäure zu hohe Werte erhalten werden. Auch dieser Fehler kann als beseitigt gelten, wenn das Baryumchlorid durch Barytlaugé ersetzt und diese in so kleinen Portionen zugegeben wird, wie es bei der physikalisch-chemischen Methode geschieht. Auch ist hier ein Ueberschuss des Fällungsmittels ganz ausgeschlossen, da nach Abscheidung der Sulfate etwa übrig bleibende Barytlaugé sofort zur Neutralisation der Gesamtsäure des Weines weiter verwendet wird. Wir haben in einer Anzahl von Weinproben die Schwefelsäure nach der Vorschrift des schweiz. Lebensmittelbuches sowie nach der physikalisch-chemischen Methode bestimmt und führen die erhaltenen Zahlen in Grammen K_2SO_4 pro Liter zum Vergleiche hier an:

№.	Gravimetric	Physikalisch-chemisch	Differenz	№.	Gravimetric	Physikalisch-chemisch	Differenz
1	0.48	0.47	0.01	12	0.70	0.67	0.03
2	0.53	0.51	0.02	13	0.37	0.38	0.01
3	2.56	2.51	0.05	14	0.89	0.78	0.11
4	1.40	1.31	0.09	15	0.47	0.37	0.10
5	2.09	2.09	0.00	16	0.53	0.49	0.04
6	0.73	0.62	0.11	17	0.38	0.26	0.12
7	0.67	0.61	0.06	18	0.78	0.73	0.05
8	0.94	0.95	0.01	19	1.64	1.65	0.01
9	1.28	1.20	0.08	20	0.95	0.96	0.01
10	1.06	1.00	0.06	21	0.70	0.69	0.01
11	1.29	1.30	0.01				

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass nach beiden Methoden Resultate erhalten werden können, deren Genauigkeit für die Weinuntersuchung und Weinbeurteilung vollkommen ausreicht, und dass in der Tat die physikalisch-chemische Arbeitsweise fast durchweg niedrigere, jedenfalls aber nicht höhere Werte liefert als die gravimetrische; Differenzen im umge-

kehrten Sinne, welche 0.01 ‰ nicht übersteigen, können wohl als nicht vorhanden angesehen werden. Ein grosser Vorzug bleibt aber dem physikalisch-chemischen Verfahren unter allen Umständen; es ist — die nötige Apparatur natürlich vorausgesetzt — sehr rasch und einfach auszuführen. Selbst bei stark gegipsten Weinen wird die Strecke AB (Fig. 2 und 3) der Neutralisationskurve innerhalb weniger Minuten festgelegt sein.

In einzelnen Fällen stösst man freilich auch bei der physikalisch-chemischen Methode auf Schwierigkeiten. Es gibt gewisse Weine, deren Sulfatgehalt auch bei sorgfältigstem Arbeiten für die Strecke AB keine gerade, sondern eine gebogene Linie liefert. Dadurch kann die Bestimmung der Lage des Punktes B erschwert oder doch mindestens der Willkür etwas anheimgestellt werden. Der Punkt B wird ja ganz allgemein nur in den seltensten Fällen und auch dann ohne Absicht direkt bestimmt. In der Regel ergibt er sich als Schnittpunkt der von A und C in der Richtung nach B führenden Teilstrecken der Neutralisationskurve. Je weniger sich nun diese Teilstrecken als gerade Linien darstellen, desto eher ist die Möglichkeit vorhanden, dass der Punkt B für denselben Wein von verschiedenen Analytikern nicht an die gleiche Stelle gesetzt wird. Es würde sich der Mühe lohnen, Nachforschungen darüber anzustellen, warum bei einzelnen Weinen die Strecke AB von der geraden Linie abweicht, und ob es kein Mittel gibt, dieser Abweichung entgegenzuwirken. Wir vermuteten, dass diese Erscheinung besonders bei stark gefärbten und gerbstoffreichen Weinen zutage trete. Hierüber angestellte Versuche bestätigten jedoch diese Annahme nicht. Nachdem aus solchen Weinen Farbstoff und Gerbstoff durch Behandlung mit Tierkohle entfernt waren, behielt die Strecke AB ihre gekrümmte Form unverändert bei. Die Sulfatbestimmung auf physikalisch-chemischem Wege könnte für die allgemeine Praxis auch sehr wohl an Stelle der sonst anzuwendenden Vorprüfungsmethode treten. Mit Recht gehört die Ermittlung des Schwefelsäuregehaltes im Wein nicht zu den stets auszuführenden Bestimmungen. Sie kann ein wirkliches Interesse doch wohl nur dann beanspruchen, wenn die Sulfatmenge eine gewisse obere Grenze überschreitet. Weine, die nur Spuren von Schwefelsäure enthalten, kommen nicht selten vor und können kaum als abnorm bezeichnet werden.

Die Bestimmung der Gesamtsäure.

Der Abschnitt ABC der in Fig. 2 abgebildeten Kurve gibt uns ein Mass für diejenige Säuremenge, welche gemeinhin unter dem Ausdruck Gesamtsäure verstanden wird. Unmittelbar nachdem die Sulfate vollständig ausgefällt sind, greift die Barytlauge die Säuren sowie die noch vorhandenen sauren Salze des Weines an und neutralisiert dieselben. Während dieses Vorganges, also auf der Strecke BC, nimmt die Leitfähigkeit infolge der Bildung leicht dissoziierender Salze zu, und dieser Teil der Neutralisationskurve steigt an. Es ist vielleicht nicht ohne Nutzen, an dieser Stelle da-

ran zu erinnern, dass die Forschungen¹⁾ neuerer Zeit wohl zu unterscheiden gelehrt haben zwischen dem *Säuregehalt* eines Weines und seinem *Säuregrad*. Ersterer wird ausgedrückt durch die zur Neutralisation eines bestimmten Quantums Wein verbrauchte und auf Weinsäure umgerechnete Alkalimenge; letzterer dagegen, eine vom Säuregehalt durchaus verschiedene Grösse, ist identisch mit der Konzentration der Wasserstoff-Ionen und «lässt sich einwandfrei nur nach einem Verfahren bestimmen, durch welches das chemische Gleichgewicht im Wein nicht verändert wird.» Bei der Säurebestimmung im Wein nach der Vorschrift unseres Lebensmittelbuches, sowie nach der physikalisch-chemischen Methode bis zum Punkte C der Neutralisationskurve handelt es sich nur um die *Menge* der Säure, nicht aber um deren *Stärke*. Indem wir die in den Arbeiten von *Dutoit* und *Duboux* enthaltenen theoretischen Ausführungen als bekannt voraussetzen, können wir uns hier zunächst damit begnügen, an Hand einer Tabelle über Säurebestimmungen die auf gewöhnlichem sowie auf physikalisch-chemischem Wege erhaltenen Zahlen miteinander zu vergleichen. Für erstere haben wir uns genau an die Angaben des schweiz. Lebensmittelbuches gehalten, welches für die Säurebestimmung von Wein einzig die Verwendung der Tüpfelmethode mit neutralem Lackmuspapier als Indikator gestattet, ein Verfahren, das ja auch von den beiden Autoren als neben dem ihrigen einzig richtig ausdrücklich anerkannt wird. Der zur Herstellung des Reagenspapiere verwendete käufliche Lackmusfarbstoff wurde vorher nach *Mohr*²⁾ sorgfältig gereinigt.

№	Gesamtsäure in g pro Liter		Diffe- renz	№	Gesamtsäure in g pro Liter		Diffe- renz	№	Gesamtsäure in g pro Liter		Diffe- renz
	chem.	physik.- chem.			chem.	physik.- chem.			chem.	physik.- chem.	
1	6.00	6.00	± 0.00	13	6.00	6.00	± 0.00	25	9.08	9.38	+ 0.30
2	5.47	5.44	- 0.03	14	14.21	14.25	+ 0.04	26	6.52	6.56	+ 0.04
3	5.55	5.81	+ 0.26	15	5.26	5.25	- 0.01	27	9.90	10.50	+ 0.60
4	6.31	6.38	+ 0.07	16	5.70	6.00	+ 0.30	28	5.40	5.63	+ 0.23
5	6.36	6.38	+ 0.02	17	5.55	6.00	+ 0.45	29	8.03	7.88	- 0.15
6	6.60	6.59	- 0.01	18	7.69	7.87	+ 0.18	30	6.90	7.12	+ 0.22
7	5.21	5.25	+ 0.04	19	8.02	8.25	+ 0.23	31	6.22	6.37	+ 0.15
8	6.60	5.63	- 0.97	20	10.23	10.13	- 0.10	32	6.45	6.52	+ 0.07
9	7.83	7.87	+ 0.04	21	6.49	6.38	- 0.11	33	6.82	6.86	+ 0.04
10	8.27	8.06	- 0.21	22	7.05	7.13	+ 0.08	34	5.89	5.62	- 0.27
11	5.59	5.43	- 0.16	23	5.19	5.18	- 0.01	35	6.98	6.75	- 0.23
12	5.17	5.32	+ 0.15	24	6.37	6.37	± 0.00	36	5.25	5.25	± 0.00
								37	7.05	7.12	+ 0.07

Auch die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen sprechen durchaus zugunsten der physikalisch-chemischen Weinanalyse. Die Uebereinstimmung

¹⁾ Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie 1910, Nr. 9, S. 133, woselbst auch die übrige Literatur zu finden ist.

²⁾ *Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, 4. Aufl., S. 422.

zwischen den auf beide Arten gewonnenen Resultaten ist hier sogar eher noch befriedigender als in den von *Dutoit* in seinen Arbeiten angeführten Analysenbelegen. Bei den 37 von uns untersuchten Weinen ist die Differenz nur in 3 Fällen grösser als 0.3 ‰. Viermal sind nach beiden Methoden genau die gleichen Ergebnisse erhalten worden. Hingegen können wir uns der Auffassung nicht ohne weiteres anschliessen, dass die nach dem gewöhnlichen Titrierverfahren ermittelten Werte im allgemeinen höher sind als die andern. Sehen wir von den 4 Fällen vollkommener Uebereinstimmung ab, so weisen von den noch übrigbleibenden 33 Weinen 23 im Gegenteil die umgekehrte Erscheinung auf. Es hat den Anschein, als ob je weilen ein Vergleich der beiden Säurebestimmungen um so eher befriedigen wird, je genauer sich einerseits der Punkt C fixieren lässt — auch hier geht es nicht immer ohne Schwierigkeiten ab — und je genauer andererseits die Vorschriften des Lebensmittelbuches eingehalten werden, wobei die Qualität des im Reagenspapier enthaltenen Lackmusfarbstoffs eine wichtige Rolle spielt. Die Brauchbarkeit physikalisch-chemischer Säurebestimmungen kann durch die hierüber veröffentlichten Arbeiten als bewiesen gelten, soweit es sich um die für die Praxis erforderliche Genauigkeit der Resultate handelt.

Etwas anderes ist die Frage, welche von beiden Methoden in bezug auf die Schnelligkeit der Ausführung vor der andern den Vorzug verdient. Vergewärtigen wir uns noch einmal kurz, auf welche Art bei exakter Arbeitsweise die Strecke ABC der Neutralisationskurve erhalten wird. Wir fällen zuerst, vorsichtig vorwärts schreitend, die Sulfate und erhalten so den Punkt B. Haben wir diesen mit Sicherheit hinter uns, was sich durch Zunahme der Leitfähigkeit zu erkennen gibt, so dürfen wir uns auf eine kurze Entfernung hin etwas grössere Schritte erlauben. Der Säuregehalt des zu untersuchenden Weines ist uns aber von Anfang an nicht bekannt, wir wollen ihn ja erst feststellen. Anhaltspunkte, welche uns über seine Grösse etwa Aufschluss geben könnten, fehlen uns sozusagen vollständig. Nach dem, was früher dargelegt worden ist, können wir uns nicht einmal auf den sauren Geschmack des Weines einigermaßen verlassen, denn dieser ist der Konzentration der Wasserstoff-Ionen, also dem *Säuregrad* proportional. Ein Wein kann uns bei der Geschmacksprobe sehr sauer erscheinen und doch überraschend wenig Alkali zu seiner Neutralisation verbrauchen. Bald hinter B ist man also gezwungen, seine Schritte zu mässigen und die Barytlauge nur in kleinen Mengen von etwa 1 cm³ zuzusetzen, ansonst Gefahr vorhanden ist, dass der Punkt C verpasst wird, ganz abgesehen davon, dass die etwa besonders charakteristische Form der Strecke BC um so mehr verwischt wird, je geringer die Punktzahl ist, durch deren Verbindung man sie erhält. Im Gegensatze hierzu bietet die rein chemische Methode — wie jeder Praktiker aus Erfahrung weiss — mancherlei Vorteile. Titriert man den Wein in der üblichen Weise nach der Tüpfelmethode, so kann von Anfang an sehr rasch vorwärts gegangen werden, bis in unmittelbare Nähe des Neutralisationspunktes, ohne dass Gefahr vorhanden ist, diesen zu ver-

fehlen. Zweierlei Warnungszeichen mahnen zu Vorsicht, wenn die Neutralisation ihrem Ende entgegen geht. Aus der Färbung des Lackmuspapieres beim jeweiligen Tüpfeln sowie aus der sukzessiven Veränderung des Weinfarbstoffs beim Abstumpfen der Säure kann auf weitere oder nähere Entfernung des Neutralisationspunktes ohne Schwierigkeit geschlossen werden. Der allmähliche Farbenumschlag ist freilich auch beim Leitfähigkeitsverfahren wahrzunehmen. Es dürfte kaum als Uebertreibung bezeichnet werden können, wenn wir behaupten, dass die bisher übliche Methode der Säurebestimmung mindestens in der gleichen Zeit auszuführen ist, wie diejenige auf physikalisch-chemischem Wege. Auch die Gewandtheit des Analytikers bildet hier einen nicht zu vernachlässigenden Faktor. Wer lange Zeit hindurch sich fast ausschliesslich mit der Erstellung von Neutralisationskurven beschäftigt, der wird es schliesslich dahin bringen, dass er eine physikalisch-chemische Weinanalyse innerhalb sehr kurzer Zeit auszuführen vermag. In der Praxis des Lebensmittelchemikers ist aber eine solche Gewandtheit nur ausnahmsweise zu erreichen. Die Schwierigkeiten häufen sich zudem noch beträchtlich, wenn in einem Laboratorium kein Raum zur Verfügung steht, in welchem unter möglichstem Ausschluss aller störenden Geräusche gearbeitet werden kann.

Wie bereits angedeutet, ist auch die Lage des Punktes C nicht immer mit der wünschenswerten Eindeutigkeit zu bestimmen. Je schärfer die Neutralisationskurve um C herum abbiegt, desto leichter wird sich auch C selbst ermitteln lassen. Bei einzelnen Weinen ist aber der Kurventeil in der Umgebung von C so flach, dass die Fixierung dieses Punktes in höherem Grade an das subjektive Empfinden des Analytikers gebunden ist als der Methode zum Vorteil gereicht. Man könnte daran denken, durch Vergrösserung des Ordinaten-Masstabes diesen Uebelstand zu verbessern; aber auch dann noch sind manchmal bei mehreren aufeinanderfolgenden Ablesungen an der Messbrücke die Unterschiede in der Leitfähigkeit so gering, dass kleine Ablesungsfehler eine Verschiebung des Maximums nach dieser oder jener Richtung mit sich bringen können.

Die « *Matières tannantes* ».

Der interessanteste, zugleich aber auch der noch am wenigsten geklärte Teil der Neutralisationskurve liegt zwischen den Punkten C und D. Im Verlaufe der durch diese Punkte eingeschlossenen Strecke werden durch die Barytlauge solche Körper gefällt, welche zwar jenseits der Grenze dessen liegen, was man unter den Begriff der Gesamtsäure zu fassen pflegt, die aber immerhin noch mit gewissen sauren Eigenschaften begabt sind und hierdurch der Barytlauge Angriffspunkte darbieten. Zu diesen Körpern, deren Gesamtheit von *Dutoit und Duboux* « *matières tannantes* » genannt worden ist, gehören in erster Linie Gerb- und Farbstoff des Weines. Die Menge der « *matières tannantes* » wird berechnet, indem man die der Strecke C—H entsprechende Anzahl cm^3 Barytlauge mit dem auf experi-

mentellem Wege durch Zusatz wechselnder Mengen von Tannin gefundenen Faktor 0,64 multipliziert. Zunächst mag es einigermassen befremden, dass zu dieser Berechnung noch der Punkt H eingeführt wird, der zu der Neutralisationskurve in keiner direkten Beziehung zu stehen scheint. Zur Ermittlung der den Strecken AB und BC entsprechenden Werte wird jeweilen von B und C das Lot auf die Abszissenskala Oe (Fig. 2) gefällt, und es wäre durchaus logisch zu erwarten, dass für CD ebenso verfahren wird. Der Grund dafür, warum dies jedoch nicht geschieht, liegt darin, dass auch der Punkt D, und dieser dazu noch in vielen Fällen, nicht genau bestimmt werden kann. Je mehr die Verbindungslinie der in der Umgebung von D fixierten Punkte sich einer Geraden nähert, desto schwieriger wird es sein, D selbst in eindeutiger Weise festzulegen. Einer weit geringeren Variabilität ist dagegen die durch den Ueberschuss an unverbrauchter Barytlaug bedingte Richtung DE unterworfen, deren Verlängerung nach unten mit der durch C gezogenen Parallele zu Oe den Schnittpunkt H ergibt. Bei der Aufstellung des Faktors 0,64 für die Berechnung der « matières tannantes » ist auf diese Art der Gewinnung des Punktes H bereits Rücksicht genommen worden. Leider enthält dieser Faktor in sich selbst schon eine Ungenauigkeit. Wir versuchten seine Nachprüfung auf experimentellem Wege, indem wir zu Wein Tannin zusetzten, und zwar entweder in wachsenden Mengen von 0,1 bis 0,5 g oder in solchen von 1,0 bis 5,0 g. In letzterem Falle konnten wir die Richtigkeit des Faktors 0,64 bestätigen; arbeitet man aber mit kleinern Mengen Tannin, so wird der Faktor grösser; er ist also nicht konstant.

Auch ohne diesen offenkundigen Nachteil muss es auffallen, wenn die Gesamtheit der von C bis D durch die Barytlaug gefällten Körper unter Zugrundelegung eines durch Versuche mit Tannin gefundenen Faktors als Gerbstoffsubstanz berechnet wird. Es erscheint doch zum mindesten überraschend, wenn nach den Ergebnissen der physikalisch-chemischen Analyse der Gehalt von Wein an « matières tannantes » als zwischen 2,6 und 16,3 g im Liter schwankend angegeben wird, selbst wenn man den Begriff des Wortes Gerbstoff in weitestem Sinne fasst. Es existiert leider zurzeit noch keine wirklich genaue Methode der Gerbstoffbestimmung; alle bisher vorgeschlagenen Verfahren liefern zu hohe Werte. Auf keine Weise konnten aber bisher Maximalzahlen erreicht werden, welche der vorstehend angeführten auch nur annähernd gleichkommen. In den weinstatistischen Tabellen, welche *J. König* im ersten Bande seiner Chemie der Nahrungs- und Genussmittel anführt, finden sich als Maximum für den Gehalt eines Weines an Gerbstoff 6,0 g im Liter. Eine Ausnahme bildet einzig und allein eine Serie sehr alter, mehr der Kuriosität halber untersuchter Weine; aber auch von diesen wies der älteste, ein aus dem Jahre 1706 stammender Hochheimer, nur 10,7 g im Liter auf. Bei 22 Thurgauer Weinen des Jahrganges 1908 wurden im Frauenfelder kantonalen Laboratorium als Maximum für Gerbstoff nach der Methode von *Neubauer-Löwenthal* 1,17 g im Liter ge-

funden. Ausserdem sollte man annehmen dürfen, dass bei Weinen, deren Gerb- und Farbstoff durch Behandeln mit vorher sorgfältig gereinigter Tierkohle entfernt worden ist, die Strecke CD der Kurve verschwindet; in Wirklichkeit erreicht sie aber, wovon wir uns durch Versuche überzeugen konnten, trotzdem noch einen Wert, der keineswegs vernachlässigt werden kann. Angesichts dieser Tatsachen wird man zur Vermutung gedrängt, dass an der Bildung des zwischen den Punkten C und D entstehenden Niederschlages auch noch andere Körper beteiligt sind als nur solche, die zu Gerb- und Farbstoff in näherer Beziehung stehen. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages soll nach Angabe der beiden Autoren bestehen aus: 1. Den « *matières tannantes* », 2. aus Baryumtartrat, 3. aus Baryumsalzen anderer organischer Säuren, 4. aus Kalisalzen und unlöslichen Aschenbestandteilen des Weines. Hiervon ist aber die Anwesenheit der unter 2, 3 und 4 genannten Körper, welche nicht in fester Form sondern in gelöstem Zustande vorhanden sind, auf sekundäre Vorgänge zurückzuführen, indem diese Stoffe von dem sich bildenden flockigen Niederschlage angezogen und mitgerissen werden. Solche Nebenerscheinungen können dann freilich auf die Leitfähigkeit und damit auch auf den Kurventeil CD einen gewissen Einfluss haben.

Bei unsern Versuchen, welche sich mit dem weiterer Aufklärung noch sehr bedürftigen dritten Teile der Neutralisationskurve besonders eingehend befassten, suchten wir namentlich auch festzustellen, welche Rolle die im Wein enthaltenen Phosphate bei der physikalisch-chemischen Analyse spielen. Die Phosphate gehören zwar, so weit wenigstens die bisherige Erfahrung reicht, ähnlich den Sulfaten zu jenen Weinbestandteilen, denen eine besondere Bedeutung in vielen Fällen nicht zugesprochen werden kann. Da sie aber einen nicht unwesentlichen Prozentsatz der Weinasche ausmachen und als Salze gerade für ein elektrolytisches Verfahren recht sehr ins Gewicht fallen, schien es wohl berechtigt, ihrem Verbleib nachzuforschen.

Filtriert man nach Beendigung der Neutralisationskurve den am Boden des Leitgefässes sich ansammelnden Niederschlag, so enthält das Filtrat nur sehr geringe Mengen von Phosphaten, jedenfalls weit geringere als in dem gleichen Volumen unveränderten Weines vorhanden sind. Fast die ganze Menge der Phosphate findet man dagegen in dem auf dem Filter zurückbleibenden Niederschlage wieder. Bei den im physikalisch-chemischen Institut der Universität Lausanne ausgeführten Arbeiten scheint unberücksichtigt geblieben zu sein, dass Barytlauge (wie auch Chlorbaryum) die Fähigkeit besitzt, in neutraler Lösung Phosphate als tertiäres, im Wasser so gut wie unlösliches Baryumphosphat zu fällen. Bei Anwendung der Leitfähigkeitsmethode beobachtet man in sozusagen allen Fällen, dass gerade mit dem Eintritt des Punktes C in der durch Ausfällung der Sulfate weisslich getrübbten Flüssigkeit ein deutlich hervortretender grossflockiger Niederschlag entsteht, der sich zunächst wieder löst und dann bei seinem Wiederauftreten durch weiterhin sich bildende Fällungen verdeckt wird. Diese

grossen Flocken scheinen nichts anderes zu sein als eben das ausfallende Baryumphosphat, und deren Auftreten kann nach unsern Beobachtungen geradezu als Indikator dafür gelten, dass der Punkt C der Neutralisationskurve erreicht ist.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in dem zur Erstellung der Neutralisationskurve verwendeten Wein wurde in Anlehnung an die allgemein übliche Molybdänmethode wie folgt ausgeführt: Der Inhalt des Leitgefässes wird in ein Becherglas gebracht und mit wenig kaltem Wasser nachgespült. Dann wird filtriert, mit etwa 25 cm³ kaltem Wasser ausgewaschen und das Filter samt Niederschlag nach dem Trocknen im Wassertrockenschrank verascht. Die Asche, welche vorwiegend aus Baryumverbindungen besteht, wird mit warmer Salpetersäure behandelt und unter Nachwaschen mit heissem Wasser quantitativ in ein Becherglas gebracht. Da wir die Anwesenheit insbesondere von Baryumnitrat wiederholt als recht störend empfanden, haben wir das in der Asche enthaltene Baryum in der Hitze unter Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels mit Natriumsulfat gefällt, zusammen mit dem bereits vorhandenen, von der Schwefelsäure des Weines herrührenden Baryumsulfat filtriert und mit heissem Wasser gewaschen. Das Filter samt Inhalt kann beseitigt werden; das Filtrat wird zuerst im Erlenmeyer-Kolben auf freier Flamme bis auf ein kleines Volumen, dann in einer Porzellanschale zur Trockene eingedampft und im Rückstand nach den für Weinasche geltenden Vorschriften des Lebensmittelbuches die Phosphorsäure bestimmt.

Die nach Filtration des Leitgefässinhaltes erhaltene Flüssigkeit wird in analoger Weise behandelt. Auch hier empfiehlt es sich, zunächst das Baryum mit Natriumsulfat auszufällen, zu filtrieren, auszuwaschen, den noch organische Substanz enthaltenden Rückstand des zur Trockene verdampften Filtrates in der Porzellanschale zu glühen und alsdann wie Weinasche weiter zu behandeln. Gleichzeitig ist in jedem einzelnen Falle der auf P₂O₅ berechnete Gehalt des unveränderten Weines an Phosphaten ermittelt worden. Auf solche Weise haben wir bei 9 Weinen nachstehende, in Grammen P₂O₅ auf den Liter ausgedrückte, Zahlen erhalten:

№	I In der Weinasche direkt bestimmt	In dem zur physik.-chem. Unter- suchung verwendeten Wein		IV Summe von II und III
		II im Niederschlag	III im Filtrat	
1	0.197	0.178	0.024	0.202
2	0.175	0.153	0.043	0.196
3	0.355	0.334	0.048	0.382
4	0.299	0.267	0.041	0.308
5	0.260	0.232	0.038	0.270
6	0.163	0.140	0.028	0.168
7	0.181	0.155	0.025	0.180
8	0.184	0.181	0.025	0.206
9	0.115	0.094	0.025	0.119

Diese kleine Zusammenstellung ist in mehr als einer Hinsicht interessant und belehrend; wir haben nur zu bedauern, dass es uns gerade hier bisher nicht möglich war, eine grössere Anzahl von Untersuchungsobjekten mit einzubeziehen. Vergleicht man die vier Zahlen der horizontalen Reihen miteinander, so ergibt sich, dass die unter IV angegebene Summe von II und III mit kleinern, wohl durch Versuchsfehler bedingten Abweichungen, dem unter I angeführten Phosphorsäuregehalt des ursprünglichen Weines entspricht. Nun tritt sofort die Frage auf, woher die geringe, im Filtrate des bei der physikalisch-chemischen Analyse erhaltenen Niederschlages sich findende Phosphorsäuremenge stammt. Die Tatsache, dass wir diesen Niederschlag wie oben erwähnt, mit etwa 25 cm³ kaltem Wasser waschen, könnte zu der Annahme Veranlassung geben, dass hierbei etwas Baryumphosphat in Lösung geht und nachher im Filtrat wieder nachgewiesen werden kann. Und da die Menge des verwendeten Waschwassers jedesmal annähernd konstant ist, liesse sich ein gleiches auch von der in Lösung gehenden Phosphatmenge annehmen. Durch unsere Zahlenangaben würde eine solche Vermutung unschwer gestützt werden können. Addiert man zu den Zahlen der Kolumne II die Zahl 0,025, so erhält man Werte, welche die entsprechenden Zahlen der Kolumne I mit beinahe absoluter Genauigkeit ergeben mit Ausnahme von Nr. 8, wo die Differenz etwas grösser ist. Die Zahl 0,025 oder ihr ausserordentlich nahe kommende Werte finden sich in Kolumne III unserer Tabelle 5mal. In den übrigen 4 Fällen ist die Abweichung von der Zahl 0,025 grösser, aber doch immerhin nicht so bedeutend, dass nicht an Versuchsfehler gedacht werden könnte.

Wir neigen indessen zur Erklärung der Herkunft der in Kolumne III enthaltenen Phosphorsäure einer andern Anschauung zu, und zwar aus Gründen, die sogleich erörtert werden sollen. Durch Versuche konnte festgestellt werden, dass im Filtrat des bei der physikalisch-chemischen Weinanalyse erhaltenen Niederschlages Phosphorsäure in stets nur geringen Mengen auch dann vorhanden ist, wenn nicht nachgewaschen wird. Und selbst wenn der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen wird, nimmt die Menge der im Filtrat enthaltenen Phosphorsäure kaum zu; es kann sich also hier auch nicht wohl um blosse Absorptionerscheinungen handeln. Dies spricht an und für sich schon gegen die zuerst dargelegte Auffassung. Dann können aber die Zahlen unserer Kolumne III nicht einem für alle Fälle geltenden Mittelwerte zustreben, sondern ihre Verschiedenheit hat andere Ursachen.

Seit einigen Jahren kann es als erwiesen gelten, dass im Wein nicht nur Phosphorverbindungen anorganischer, sondern auch solche organischer Natur vorkommen. Es steht freilich noch nicht mit Sicherheit fest, in welcher Form der Phosphor organisch gebunden ist, ob als Lecithin oder als Glycerophosphat, um welche beiden Anschauungen der Streit hauptsächlich geführt wird. Für unsere Zwecke genügt indessen vorläufig die Tatsache, dass neben den organischen Phosphaten auch organische Phosphorverbindungen im Wein enthalten sind, und zwar in Rotweinen in grösserer

Menge als in Weissweinen. Unsere Vermutung geht nun dahin, dass die physikalisch-chemische Weinanalyse es ermöglicht, beide Arten von Phosphorverbindungen zu trennen. Während die gewöhnliche Phosphatbestimmung in der Weinasche über den Gesamtgehalt eines Weines Aufschluss gibt, hätten wir im Niederschlag der «*matières tannantes*» die anorganisch gebundene Phosphorsäure, in der davon abfiltrierten Flüssigkeit die organischen Phosphorverbindungen zu suchen. Die Barytlauge vermag eben nur erstere zu fällen, nicht aber letztere. Und dann ist die Verschiedenheit der in Kolonne III enthaltenen Zahlen nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen, sondern sie hat ihren Grund in der Beschaffenheit der Weine selbst.

Vor einiger Zeit hat nun *P. Carles*¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, deren Inhalt uns als starke Stütze für unsere Annahme erscheint. *Carles* hat eine Methode ausgearbeitet, um auf rein chemischem Wege die mineralischen Phosphate des Weines von den Gesamtphosphaten zu trennen und aus der Differenz die organischen Phosphorverbindungen zu berechnen. Die von ihm angeführten Zahlenreihen geben so sehr ein ähnliches Bild wie unsere Zahlen, dass sie als deren auf ganz anderem Wege erfolgte Bestätigung erscheinen, wenn auch bei *Carles* — er führt 50 Weine an — im Verhältnis beider Arten von Phosphorverbindungen zu einander etwas grössere Schwankungen zu verzeichnen sind als bei uns. Ein Vorzug müsste indessen dem physikalisch-chemischen Verfahren vor dem rein chemischen in dieser Frage eingeräumt werden, sofern unsere Vermutung sich bei noch weiterhin anzustellenden Versuchen als richtig erweisen sollte. Erstere Methode ermöglicht es, auch den organisch gebundenen Phosphor direkt zu bestimmen, während *Carles* hierfür auf den Weg der Berechnung angewiesen ist.

Nachdem die Tatsache erkannt war, dass weitaus der grösste Teil der im Wein enthaltenen Phosphorverbindungen durch die Barytlauge ausgefällt wird, musste noch festgestellt werden, welchen Einfluss diese Art von Körpern auf die äussere Gestaltung der Neutralisationskurve besitzt. Mit Tannin angestellte Versuche hatten ergeben, dass Tanninzusatz den zwischen C und D liegenden Kurventeil verbreitert, mithin die Strecke CH verlängert. Die Tanninwirkung äussert sich jedoch hauptsächlich darin, dass der für die Grundform der Neutralisationskurve (Fig. 2) charakteristische Bogen zwischen C und D je nach der zugesetzten Tanninmenge im Verhältnis zu seiner Länge bedeutend abgeflacht wird. Im Gegensatze hierzu wirken Phosphate in der Weise, dass bei gleichzeitiger Verlängerung von CH die Einsenkung zwischen C und D viel schärfer zum Ausdruck gelangt.

Wir haben zu dem Burgunder-Rotwein, dessen Zusammensetzung bereits (S. 115) mitgeteilt worden ist, Phosphorsäure zugesetzt in Form von Dikaliumphosphat und in Mengen, welche 0.2, 0.4 und 0.6 g P_2O_5 im Liter entsprechen. Sodann wurde jedesmal die Neutralisationskurve erstellt.

¹⁾ Annales de Chemie analytique, 1909, S. 447.

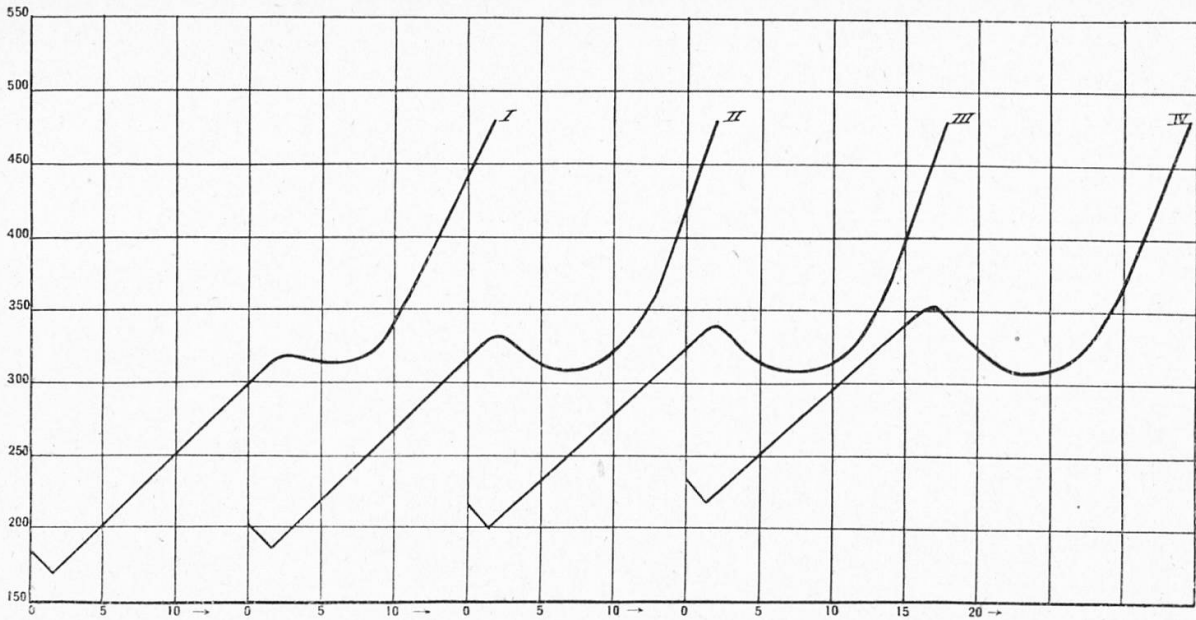


Fig. 4.

In Fig. 4 ist I die normale Kurve des unveränderten Weines; II, III und IV zeigen die Veränderungen von I nach Zusatz der oben angegebenen Mengen von Dikaliumphosphat. Man erkennt mit Leichtigkeit den bereits beschriebenen Einfluss der Phosphorsäure. Die Einsenkung zwischen C und D wird von I nach IV fortschreitend immer breiter und tiefer, während alle andern Kurvenabschnitte unverändert bleiben. Die Anfangsleitfähigkeit nimmt entsprechend dem höhern Salzgehalt des Weines zu, wodurch die drei letzten Kurven gegenüber den ersten im Koordinatensystem um ein bestimmtes Stück gleichmässig aufrücken. Eine weitere Kurvenserie unter genau denselben Bedingungen machten wir dann mit dem gleichen Wein nach vorheriger Behandlung desselben mit Tierkohle zur Entfernung des Farb- und Gerbstoffes.

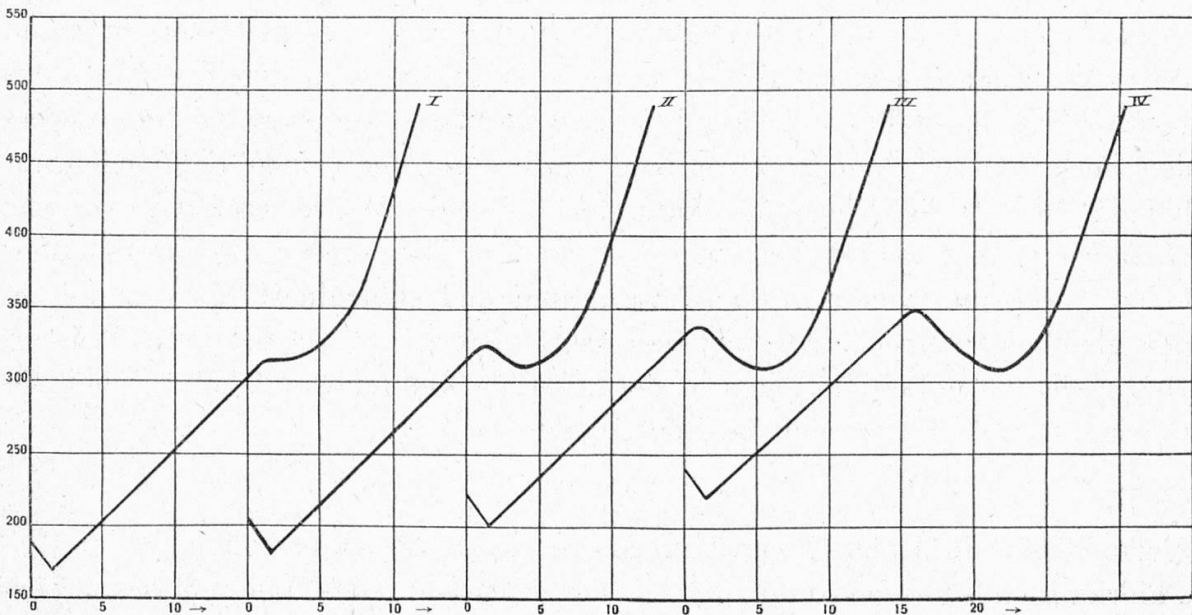


Fig. 5.

Auch hier sind von I nach IV die gleichen Veränderungen unschwer wahrzunehmen, wenn auch in einer durch die Wirkung der Tierkohle be-

dingten Reduktion. In Fig. 5 ist I die gegenüber dem unveränderten Wein (Fig. 4, I) zu anormaler Gestalt gelangte Kurve des mit Tierkohle behandelten Burgunders; bei II, III und IV ist infolge des Fehlens von Farb- und Gerbstoff die Einsenkung zwischen C und D bedeutend weniger breit, dafür aber relativ zur Breite sehr tief. Ob es möglich ist, auf diesem oder ähnlichem Wege zu einer genügend genauen Berechnung der im Wein enthaltenen Phosphorsäure zu gelangen, konnten wir an Hand dieser wenigen Versuche leider noch nicht ermitteln. Praktisch ist die Einwirkung von Phosphaten auf die Form der Neutralisationskurve nicht ohne Bedeutung. Vergleicht man in Fig. 5 I und II, so lässt sich konstatieren, dass lediglich durch Zusatz einer geringen Phosphatmenge eine ganz anormale Weinkurve in eine durchaus normale verwandelt werden kann.

Die Mineralstoffe.

Die Menge der Weinasche in Grammen pro Liter kann nach *Dutoit und Duboux* mit Hilfe folgender Formel berechnet werden:

$$\frac{(x \cdot 10^5 + \beta) (A + 20)}{3300^1)}$$

In dieser Formel bedeutet x das spezifische Leitvermögen des unveränderten Weines; β ist ein Korrektionsfaktor²⁾, A ist der in Volumprozenten ausgedrückte Alkoholgehalt des Weines. Wir vermeiden es mit Absicht, auf die in der Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie sich findenden theoretischen Erörterungen einzugehen, welche zur Aufstellung dieser Formel geführt haben. Hingegen dürfte es nicht ohne Nutzen sein, die Art der Berechnung des spezifischen Leitvermögens kurz anzuführen, ausgehend von der bereits mitgeteilten Formel (S. 114), nach welcher das Leitvermögen eines Elektrolyts allgemein $= \frac{a}{br}$ gesetzt werden kann. Das spezifische Leitvermögen ist nun $\frac{a}{br} \cdot K$, worin K eine Konstante des Leitgefässes darstellt, welche für jedes Leitgefäss besonders bestimmt werden muss und von der gegenseitigen Entfernung der beiden Elektroden abhängig ist. Diese Konstante kann auf folgende Weise erhalten werden: Man ermittelt zunächst bei einer bestimmten Temperatur die Leitfähigkeit einer $\frac{n}{50}$ -Lösung von reinstem Chlorkalium und subtrahiert hiervon die bei der gleichen Temperatur gemessene Leitfähigkeit von destilliertem Wasser. Das molekulare Leitvermögen μ der $\frac{n}{50}$ -Chlorkaliumlösung beträgt bei 25° Celsius 138,7. Es ist nun bekannt, dass

$$\mu = K \cdot V \cdot \frac{a}{br},$$

worin V das in Kubikcentimetern ausgedrückte Molekularvolumen der $\frac{n}{50}$ -Chlorkaliumlösung bedeutet und K die Konstante des Leitgefässes. Löst

¹⁾ In den Arbeiten von *Dutoit und Duboux* ist irrtümlicher Weise die zehnmal kleinere Zahl 330 angegeben.

²⁾ Siehe Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie 1909, Nr. 26.

man diese Gleichung nach K auf und setzt für μ und V die entsprechenden Werte ein, so erhält man

$$K = \frac{138,7}{50000 \cdot \frac{a}{br}}$$

Ein praktisches Beispiel mag zur bessern Veranschaulichung dienen: Für unser Leitgefäß wurde $\frac{a}{br} = 0.02634$ gefunden, während die Leitfähigkeit von destilliertem Wasser sich zu 0.00004 ergab. Somit verbleibt für KCl noch der Wert 0.02630. Setzen wir diesen in die für K aufgestellte Gleichung ein, so erhalten wir:

$$K = \frac{138,7}{50000 \cdot 0.02630} = 0.105.$$

Wollen wir nunmehr den Mineralstoffgehalt unseres Burgunder-Rotweins berechnen, und hat dieser die Leitfähigkeit 0.0181, so ist in der Aschenformel $x = 0.0181 \cdot 0.105 = 0.00190$, und $x \cdot 10^5 = 190$. In der Tabelle für β^1) finden wir für unsern Fall $\beta = 9$; also haben wir:

$$\frac{(190 + 9)(11 + 20)}{3300} = 1.86.$$

Unter Zuhilfenahme dieser Formel haben wir bei 30 der von uns untersuchten Weine den Gehalt an Mineralstoffen berechnet und stellen die erhaltenen Resultate hier mit den durch Veraschen des Weinextraktes gewonnenen zusammen:

Mineralstoffe in Grammen pro Liter.

N ^o	Physikalisch-chemisch	Chemisch	Differenz	N ^o	Physikalisch-chemisch	Chemisch	Differenz
1	3.16	3.57	+ 0.41	16	2.53	2.61	+ 0.08
2	1.81	1.70	- 0.11	17	1.96	1.97	+ 0.01
3	2.42	2.13	- 0.29	18	2.20	2.15	- 0.05
4	2.06	1.92	- 0.14	19	2.34	2.54	+ 0.20
5	2.19	1.93	- 0.26	20	1.56	1.46	- 0.01
6	1.91	1.68	- 0.23	21	1.98	1.82	- 0.16
7	2.31	2.30	- 0.01	22	2.13	2.14	+ 0.01
8	2.41	2.26	- 0.15	23	2.39	2.40	- 0.01
9	2.54	2.32	- 0.22	24	2.01	1.84	- 0.17
10	1.60	1.49	- 0.11	25	3.73	4.00	+ 0.27
11	1.86	1.84	- 0.02	26	2.55	2.39	- 0.16
12	2.44	2.10	- 0.34	27	2.30	2.13	- 0.17
13	1.61	1.47	- 0.14	28	1.66	1.52	- 0.14
14	1.59	1.51	- 0.08	29	2.33	2.14	- 0.19
15	2.87	3.06	+ 0.19	30	2.58	2.30	- 0.28

Die Uebereinstimmung der jeweiligen zusammen gehörenden Zahlen ist

¹⁾ L. c.

eine leidlich genaue; die Differenz beträgt in der Mehrzahl der Fälle weniger als 0.2 g pro Liter. Gleichwohl kommen aber auch Differenzen vor, welche unter Umständen die richtige Beurteilung eines Weines sehr erschweren oder gar verunmöglichen könnten, und dies um so eher, je näher die Ergebnisse einer Weinanalyse an die zulässige untere Grenze heranreichen. Mit Recht sind deshalb *Dutoit und Duboux* in der Einschätzung des praktischen Wertes ihrer Formel recht vorsichtig. Zurzeit verdient die direkte Aschenbestimmung ohne Zweifel noch den Vorzug; sie wird, namentlich in Fällen von Beanstandungen, voraussichtlich auch durch nichts anderes zu ersetzen sein. Als Kontrollbestimmung oder zu Orientierungszwecken kann aber der auf dem Wege physikalisch-chemischer Berechnung gewonnene Aschengehalt schon jetzt recht gute Dienste leisten und wird dazu um so eher in der Lage sein, je mehr einzelne Faktoren der Formel etwa noch einer präziseren Fassung fähig sind. Die Anwendung der Formel ist ja sehr einfach; nur darf man dabei nicht übersehen, dass eben zuerst gewisse Vorbedingungen erfüllt sein müssen, wie die Berechnung von K und x sowie die Bestimmung des Alkoholgehaltes, von welchen erstere aus technischen Gründen auf absehbare Zeit hinaus nur in wenigen Laboratorien möglich sein wird.

Anhaltspunkte zur Weinbeurteilung.

Wir haben bereits in der Einleitung erwähnt, dass die physikalisch-chemische Weinanalyse auch für die *Weinbeurteilung* eine neue Stütze bieten soll. Sie wird diese ihr zuge dachte Aufgabe um so besser zu lösen imstande sein, in je höherem Grade Herkunft und Beschaffenheit eines Weines der Gestalt der Neutralisationskurve ein besonderes Gepräge aufdrücken.

Es musste deshalb von besonderem Interesse sein, sich durch einen praktischen Versuch davon zu überzeugen, bis zu welchem Grade die Neutralisationskurven zurzeit schon mit Erfolg für die Weinbeurteilung herangezogen werden können. Zur Mithilfe bei einem solchen praktischen Versuche erschien in erster Linie jenes Institut geeignet, aus dem diese neue Art der Weinanalyse hervorgegangen ist, das physikalisch-chemische Laboratorium der Universität Lausanne, das sich bereitwilligst anerbote, die in Frage stehenden Untersuchungen und Beurteilungen zu übernehmen.

Der Laboratoriumsvorstand des Schweiz. Gesundheitsamtes, *Prof. Dr. Schaffer*, hat daraufhin unter Verwendung von Weinen sehr verschiedenartiger Herkunft und Beschaffenheit 12 Verschnitte hergestellt, von denen je eine Flasche gleichzeitig in Lausanne und im hiesigen Laboratorium chemisch und physikalisch-chemisch untersucht wurde. Das Mischungsverhältnis der einzelnen Verschnitte sowie die Art der verwendeten Weine wurden keinem der Analytiker mitgeteilt, bevor nicht von beiden Stellen sämtliche Untersuchungsergebnisse einschliesslich der Neutralisationskurven sowie des Befundes vorlagen.

Zur Herstellung der Verschnitte dienten nachstehende Weine, deren chemische Analyse wir beifügen :

Bezeichnung	Farbe	Spezifisches Gewicht bei 15° Celsius	Alkohol-Vol. % pyknom.	Extrakt Gramm per Liter		Zucker Gramm per Liter	Gesamtsäure Gramm per Liter	Mineralstoffe Gramm per Liter	Flüchtige Säuren Gramm per Liter	Fixe Säuren Gramm per Liter	Zuckerfreies Extrakt Gramm per Liter	Alkalitätszahl	Blarez-Jeanprêtre-Zahl	Extrakt n. Schmid Gramm per Liter	Kaliumsulfat Gramm per Liter
				direkt	indirekt										
Alicante	rot	0.9963	12.78	31.27	31.2	3.41	5.21	3.57	0.96	4.25	27.86	5.0	17.03	23.61	2.09
Priorato	rot	0.9959	14.29	33.20	33.6	6.19	6.31	4.00	1.39	4.92	27.01	4.0	19.21	22.09	2.56
Roussillon	rot	0.9950	11.86	24.50	24.2	1.82	6.36	2.39	0.72	5.64	22.68	5.0	17.50	17.04	1.40
San Severo	weiss	0.9942	10.52	20.19	19.8	1.23	6.49	1.93	0.72	5.77	18.96	6.9	16.29	13.19	0.89
Chusclan	rosé	0.9934	10.26	16.94	17.0	0.85	6.37	1.46	0.64	5.73	16.09	9.1	15.99	10.36	0.53
Twanner	weiss	0.9957	9.15	20.14	19.4	0.71	5.47	1.90	0.29	5.18	19.43	6.4	14.62	14.25	0.51
Tresterwein Auvernier	weiss	0.9922	8.85	11.26	10.2	Spur	5.55	0.72	0.47	5.08	11.26	12.2	13.93	6.18	0.03
Trockenbeerwein Muttenz	weiss	0.9932	8.89	12.71	12.70	0.70	4.72	1.75	0.57	4.15	12.01	9.8	13.04	7.56	0.26
Trockenbeerwein Murten	weiss	0.9938	8.07	11.49	11.8	Spur	7.20	1.00	1.67	5.53	11.49	13.9	19.60	5.96	0.09

Ausserdem wurden noch Thurgauer Weine der Jahrgänge 1908 und 1909 verwendet, und zwar solche von Steckborn, Herdern, Nieder-Neunforn, Bachtobel und Ottoberg, deren durchschnittliche Beschaffenheit aus der schweizerischen Weinstatistik der gleichen Jahre ersichtlich ist; endlich auch noch ein gewöhnlicher spanischer Weisswein ohne nähere Bezeichnung.

Das Mischungsverhältnis der 12 Verschnitte war bei

- Nr. 1 4 Teile Twanner Weisswein und 1 Teil Alicante;
 Nr. 2 2 Teile Tresterwein von Auvernier und 3 Teile Alicante;
 Nr. 3 2 Teile Trockenbeerwein von Muttenz, 1 Teil Roussillon und 1 Teil Alicante;
 Nr. 4 1 Teil Tresterwein von Auvernier und 1 Teil Priorato;
 Nr. 5 Tresterwein von Auvernier, leicht koupiert (direkt aus der Fabrik);
 Nr. 6 1 Teil Trockenbeerwein von Murten, 1 Teil Steckborner und 1 Teil San Severo;
 Nr. 7 1 Teil Steckborner und 5 Teile San Severo;
 Nr. 8 1 Teil Trockenbeerwein von Muttenz und 1 Teil Rotwein von Herdern;
 Nr. 9 1 Teil Trockenbeerwein von Murten und 1 Teil Nieder-Neunforn;
 Nr. 10 1 Teil Trockenbeerwein von Murten, 1 Teil Bachtobler und 1 Teil Chusclan;
 Nr. 11 1 Teil Priorato und 1 Teil spanischer Weisswein;
 Nr. 12 1 Teil Roussillon und 1 Teil Ottoberger.

Die Nummern 6 und 7 waren Weissweine, alle übrigen hatten den an Rotweine zu stellenden Anforderungen zu entsprechen. Der Trockenbeerwein von Murten war zur Zeit der Herstellung der Verschnitte ziemlich stark essigstichig geworden.

Bei der Untersuchung dieser 12 Weinmischungen im Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes sind wir zu folgenden Zahlenergebnissen gelangt:

№.	Spezifisches Gewicht bei 15° Celsius	Alkohol in Vol.-% pyknom.	Extrakt Gramm per Liter		Zucker Gramm per Liter	Gesamtsäure Gramm per Liter	Mineralstoffe Gramm per Liter	Flüchtige Säuren Gramm per Liter	Fixe Säuren Gramm per Liter	Zuckerfreies Extrakt Gramm per Liter	Alkalinitätszahl	Blarez-Jeanpréte-Zahl	Extraktrest nach Schmid Gramm per Liter	Kaliumsulfat Gramm per Liter
			direkt	indirekt										
1	0.9955	9.91	22.16	21.1	1.28	5.59	2.32	0.37	5.22	20.88	6.4	15.13	15.66	0.94
2	0.9947	11.14	23.11	22.6	2.31	5.17	2.45	0.74	4.43	20.80	6.7	15.57	16.37	1.28
3	0.9943	10.70	20.69	20.4	1.70	5.26	2.40	0.91	4.35	18.99	8.0	15.05	14.64	1.06
4	0.9940	11.41	21.59	21.6	3.01	5.70	2.21	1.05	4.65	18.58	13.2	16.06	13.93	1.29
5	0.9938	11.23	20.80	20.6	1.05	5.55	2.16	0.85	4.70	19.75	7.8	15.93	15.05	0.71
6	0.9959	7.99	16.17	16.6	0.84	9.08	1.49	2.75	6.33	15.33	10.9	14.32	9.00	0.38
7	0.9949	9.74	19.50	19.2	1.04	6.52	1.84	0.75	5.77	18.46	7.9	15.51	12.69	0.78
8	0.9947	8.73	17.12	16.8	0.40	4.80	2.10	1.29	3.51	16.72	9.4	12.24	13.21	Spur
9	0.9966	7.58	16.86	17.0	1.13	9.90	1.47	3.61	6.29	15.73	11.4	13.87	9.44	Spur
10	0.9951	8.60	16.00	17.0	—	8.63	1.51	2.46	6.17	—	11.4	14.77	—	Spur
11	0.9951	11.68	24.66	25.0	3.65	6.90	3.06	2.27	4.63	21.01	5.8	16.31	16.38	1.64
12	0.9966	9.70	23.68	23.3	1.87	6.22	2.40	1.00	5.22	21.81	7.5	14.92	16.79	0.95

Im Gegensatz zu den in dieser Tabelle enthaltenen Zahlenangaben hat die sowohl in Lausanne als auch im hiesigen Laboratorium ausgeführte physikalisch-chemische Analyse leider nur recht wenig zur Beurteilung der 12 Verschnitte beitragen können. Bei im allgemeinen durchaus befriedigender Uebereinstimmung der beiderseits erhaltenen Untersuchungsergebnisse sind in Lausanne die Verschnitte Nr. 1, 3, 5, 7, 11 und 12 als normal bezeichnet worden. Alle zwölf Neutralisationskurven erscheinen keineswegs auffallend mit Ausnahme der abnormen Länge der Strecke BC bei Nr. 6, 9 und 10, als deren Ursache der aussergewöhnlich hohe Gehalt dieser Weine an flüchtigen Säuren (Essigstich) sich zu erkennen gibt. Auf Grund der chemischen Analyse müsste auch der Wein Nr. 11 bei einem Gehalt von 2.27 g per Liter an flüchtigen Säuren als stichig bezeichnet werden. Dies kommt aber in der Kurve nicht zu deutlich sichtbarem Ausdruck, weil die Menge der fixen Säuren relativ gering ist, so dass die Länge der Strecke BC ein aussergewöhnliches Mass nicht erreicht. Bei Nr. 2 fiel bei der physikalisch-chemischen Untersuchung die Kurvenstrecke C—D auf. Es erklärt sich dies daraus, dass diese Mischung zu drei Fünfteln aus Alicante bestand, der als starker Coupierwein sehr gerbstoffhaltig ist und bei der Berechnung der «matières tannantes» mit dem Faktor 0,64 einen Gehalt an diesen von 9.78 g per Liter ergab. Nr. 4 wurde der Avinierung verdäch-

tigt, wofür ohne Frage der in diesem Verschnitt enthaltene Priorato mit mit 14.29 % Vol. Alkohol verantwortlich zu machen ist. Bei Nr. 8 wurde ein abnorm hoher Gehalt an flüchtigen Basen gefunden, der von uns auf rein chemischem Wege bestätigt werden konnte. Eine Erklärung hierfür gibt die durch freundliche Vermittlung des thurgauischen Kantonschemikers uns bekannt gewordene Tatsache, dass der zur Herstellung der Mischung Nr. 9 verwendete Rotwein von Herdern erst sehr spät zum zweitenmal abgezogen worden ist. Die flüchtigen Basen, deren Vorkommen im Wein in nennenswerten Mengen eher auf pathologische Erscheinungen als auf Verfälschungen hindeutet, sind in diesem Falle wohl als Zersetzungsprodukte von Hefezellen in den Wein gelangt. Jedenfalls rührt der hohe Gehalt an flüchtigen Basen nicht von dem zugesetzten Kunstwein her. Die physikalisch-chemische Bestimmung der flüchtigen Basen wie auch jene der flüchtigen Säuren ist übrigens im Rahmen dieser Arbeit mit Absicht nicht eingehender behandelt worden, weil sie zur eigentlichen Neutralisationskurve in keiner direkten Beziehung steht.

Auf Grund der chemischen Analyse wäre nach den für die Weinbeurteilung geltenden Normen bei einzelnen der 12 Verschnitte Veranlassung für eine Beanstandung vorhanden. Anlässlich der letzten Jahresversammlung des Vereins Schweizerischer analytischer Chemiker in Sitten haben zudem die Herren *Jeanprêtre* und *A. Schmid* Anträge eingebracht zur Aufstellung von Beurteilungsnormen an Hand der Alkohol-Säurezahl und des Extraktrestes. Hiernach wären von den 12 Verschnitten Nr. 3, 8 und 9 wegen zu niedriger Alkohol-Säurezahl, Nr. 9 ausserdem noch wegen ungenügenden Extraktrestes zu beanstanden.

Als Abschluss unserer Ausführungen seien einige Bemerkungen allgemeiner Natur über die *praktische* Bedeutung der physikalisch-chemischen Weinanalyse gestattet. So weit wir Gelegenheit hatten, uns mit dieser Frage zu beschäftigen, gewannen wir den Eindruck, dass aus dem weiteren wissenschaftlichen Ausbau der Methode ohne Frage auch noch mancherlei Vorteile für deren praktische Verwendung zu ziehen sein werden. Das Prinzip, quantitative Bestimmungen auf massanalytischem Wege unter Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als Indikator auszuführen, wird fraglos auch auf andere Gebiete der Lebensmittelchemie sowie überhaupt der angewandten Chemie ausgedehnt werden können. Aber auch für das spezielle Gebiet der Weinuntersuchung dürfen wir von dieser Methode noch grössern Gewinn erhoffen.

Es bleibt zunächst zu bedauern, dass der aus der Neutralisationskurve abzulesende Gehalt eines Weines an einzelnen Bestandteilen mit Ausnahme der Gesamtsäure sich gerade auf solche Elemente des Weines erstreckt, denen im allgemeinen nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Der Schwefelsäuregehalt besagt uns in den meisten Fällen nicht gerade viel und erregt unsere Aufmerksamkeit erst dann, wenn er eine gewisse Grenze überschreitet. Die « *matières tannantes* » sind ein zurzeit durchaus noch

nicht geklärter Begriff, mit dessen Verwertung vorerst noch Vorsicht geboten ist. Die Berechnung des Mineralstoffgehaltes — welche neben anderm auch den besonders zu bestimmenden Alkoholgehalt als bekannt voraussetzt — liefert Werte, welche vielfach noch innerhalb zu weiter Grenzen schwanken, als dass sie für sich allein ohne die direkte Aschenbestimmung praktisch verwertet werden könnten. Von den für die bisherige Weinbeurteilung wichtigsten Faktoren, wie Alkohol, Extrakt, Gesamtsäure, Zucker, mit deren Hilfe andere als bedeutungsvoll erkannte Zahlen berechnet werden können, gibt uns die Neutralisationskurve nur über den Gehalt an Gesamtsäure Aufschluss. Diese sowie der Alkohol- und Extraktgehalt stellen ja dasjenige dar, was man als « Orientierungsanalyse » bezeichnen könnte, und was in erster Linie zu bestimmen ist, wenn es sich darum handelt, die Beschaffenheit eines Weines oberflächlich kennen zu lernen.

Auf der andern Seite liefert uns aber die physikalisch-chemische Weinanalyse etwas, das bisher auf keine andere Weise erreicht werden konnte. In der graphischen Darstellung der Neutralisationskurve wird uns in anschaulicher und leicht fasslicher Form gewissermassen ein *Bild* des untersuchten Weines vor Augen geführt, und nicht nur eine Zusammenstellung ziffernmässig ausgedrückter Werte. Zeigt man uns eine Neutralisationskurve, so werden wir uns auch ohne alle Zahlenangaben von einzelnen Eigenschaften des betreffenden Weines sofort eine mehr oder weniger klare Vorstellung machen können. Die Zahl der auf diese Weise abzulesenden Eigenschaften wird um so höher werden, je vollkommener es im Laufe der Zeit gelingen kann, zusammenhängende Teile der Kurve in Einzelheiten aufzulösen oder wenigstens aus der Verschiedenartigkeit ihrer Gestaltung Schlüsse zu ziehen. Eine Reihe solcher Besonderheiten der Neutralisationskurve haben *Dutoit* und *Duboux* bereits aufgefunden und in ihrer zusammenfassenden Arbeit in den Berichten der Waadtländischen Naturforschenden Gesellschaft beschrieben. Soweit die Gestalt der Kurve mit der Viskosität des Weines im Zusammenhang steht, wäre es interessant, den Einfluss gewisser Weinkrankheiten, welche die Viskosität stark beeinflussen (wie z. B. die schleimige Gärung), zu studieren. Die beiden Autoren stellen den Satz auf, dass der Teil BC der Neutralisationskurve umso steiler ansteigt, je geringer der Alkoholgehalt ist. Wir können aus unserer Praxis einen Fall anführen, der dieser Behauptung zunächst widerspricht. Es handelt sich um einen Steckborner Weisswein des Jahrganges 1909, von abnormer Zusammensetzung, der nur 4.84 Volumenprocente Alkohol enthält, dessen Kurve aber aussergewöhnlich flach ist. Möglicherweise enthält dieser Wein sehr viel freie Weinsäure — deren Menge konnte leider aus Mangel an Untersuchungsmaterial nicht bestimmt werden — von der nachgewiesen ist, dass sie den Kurventeil BC abwärts drückt.

Endlich noch ein Wort über die Art der graphischen Aufzeichnung von Neutralisationskurven.

Sollen in verschiedenen Laboratorien hergestellte Kurven unter sich

leicht vergleichbar sein, so wird man sich vor allem über den Masstab ihrer graphischen Darstellung zu einigen haben. Im physikalisch-chemischen Institut von Lausanne bedient man sich hierzu besonderer Formulare, deren Einteilung in Form von stehenden Rechtecken als zweckmässig anzuerkennen ist. Man kann sich aber fragen, ob es nicht praktischer wäre, dem zum Eintragen der Kurven bestimmten Teile dieses Vordruckes die rein quadratische Form zu Grunde zu legen. Einigt man sich dann noch zu einheitlichen Abszissen- und Ordinaten-skalen, so werden — unabhängig von der absoluten Grösse der Quadrate — alle Kurven direkt mit einander vergleichbar sein.

Tabelle

zur Berechnung des Verhältnisses $\frac{a}{600-a}$ für einen in Millimeter eingeteilten Draht.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.0000	0.0017	0.0033	0.0050	0.0067	0.0084	0.0099	0.0118	0.0135	0.0152
1	0.0169	0.0187	0.0204	0.0221	0.0239	0.0256	0.0274	0.0292	0.0309	0.0327
2	0.0345	0.0363	0.0381	0.0399	0.0417	0.0435	0.0453	0.0471	0.0489	0.0508
3	0.0526	0.0545	0.0563	0.0582	0.0601	0.0619	0.0638	0.0657	0.0676	0.0695
4	0.0714	0.0733	0.0753	0.0772	0.0791	0.0811	0.0830	0.0850	0.0870	0.0889
5	0.0909	0.0929	0.0949	0.0969	0.0989	0.1009	0.1029	0.1050	0.1070	0.1091
6	0.1111	0.1132	0.1152	0.1173	0.1194	0.1215	0.1236	0.1257	0.1278	0.1299
7	0.1321	0.1342	0.1364	0.1385	0.1407	0.1429	0.1450	0.1472	0.1494	0.1516
8	0.1538	0.1561	0.1583	0.1605	0.1628	0.1650	0.1673	0.1696	0.1719	0.1742
9	0.1765	0.1788	0.1811	0.1834	0.1858	0.1881	0.1905	0.1928	0.1952	0.1976
10	0.2000	0.2024	0.2048	0.2072	0.2097	0.2121	0.2146	0.2170	0.2195	0.2220
11	0.2245	0.2270	0.2295	0.2320	0.2346	0.2371	0.2397	0.2422	0.2448	0.2474
12	0.2500	0.2526	0.2552	0.2579	0.2605	0.2632	0.2658	0.2685	0.2712	0.2739
13	0.2766	0.2793	0.2820	0.2848	0.2875	0.2903	0.2931	0.2959	0.2987	0.3015
14	0.3044	0.3072	0.3100	0.3129	0.3158	0.3187	0.3216	0.3245	0.3274	0.3304
15	0.3333	0.3363	0.3393	0.3423	0.3453	0.3483	0.3514	0.3544	0.3575	0.3605
16	0.3636	0.3668	0.3699	0.3730	0.3761	0.3793	0.3825	0.3857	0.3889	0.3921
17	0.3953	0.3986	0.4019	0.4052	0.4085	0.4118	0.4151	0.4184	0.4218	0.4252
18	0.4286	0.4320	0.4354	0.4388	0.4423	0.4458	0.4493	0.4528	0.4563	0.4599
19	0.4634	0.4670	0.4706	0.4742	0.4778	0.4815	0.4852	0.4888	0.4925	0.4963
20	0.5000	0.5038	0.5075	0.5113	0.5151	0.5190	0.5228	0.5267	0.5306	0.5345
21	0.5385	0.5424	0.5464	0.5517	0.5544	0.5585	0.5625	0.5667	0.5707	0.5748
22	0.5790	0.5831	0.5873	0.5915	0.5957	0.6000	0.6043	0.6086	0.6129	0.6173
23	0.6216	0.6260	0.6304	0.6349	0.6394	0.6438	0.6484	0.6529	0.6575	0.6621
24	0.6667	0.6713	0.6760	0.6807	0.6854	0.6902	0.6949	0.6997	0.7046	0.7094
25	0.7143	0.7192	0.7241	0.7291	0.7341	0.7391	0.7442	0.7493	0.7544	0.7595
26	0.7647	0.7699	0.7751	0.7804	0.7857	0.7911	0.7964	0.8018	0.8072	0.8127
27	0.8182	0.8237	0.8293	0.8349	0.8405	0.8462	0.8518	0.8576	0.8633	0.8691
28	0.8750	0.8809	0.8868	0.8928	0.8987	0.9048	0.9108	0.9169	0.9231	0.9293
29	0.9355	0.9416	0.9481	0.9544	0.9608	0.9672	0.9737	0.9802	0.9868	0.9934

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	1.000	1.007	1.013	1.020	1.027	1.034	1.041	1.048	1.055	1.062
31	1.069	1.076	1.083	1.090	1.098	1.105	1.113	1.120	1.128	1.135
32	1.143	1.151	1.158	1.166	1.174	1.182	1.190	1.198	1.206	1.214
33	1.222	1.230	1.239	1.247	1.256	1.264	1.273	1.281	1.290	1.299
34	1.308	1.317	1.326	1.335	1.344	1.353	1.362	1.372	1.381	1.391
35	1.400	1.410	1.419	1.429	1.439	1.449	1.459	1.469	1.479	1.490
36	1.500	1.510	1.521	1.532	1.542	1.553	1.564	1.575	1.586	1.597
37	1.609	1.620	1.632	1.643	1.655	1.667	1.679	1.691	1.703	1.715
38	1.727	1.740	1.752	1.765	1.778	1.791	1.804	1.817	1.830	1.844
39	1.857	1.871	1.885	1.899	1.913	1.927	1.941	1.956	1.970	1.985
40	2.000	2.015	2.031	2.046	2.061	2.077	2.093	2.109	2.125	2.141
41	2.158	2.175	2.192	2.209	2.226	2.243	2.261	2.279	2.297	2.315
42	2.333	2.352	2.371	2.390	2.409	2.428	2.448	2.468	2.488	2.509
43	2.530	2.550	2.571	2.593	2.614	2.636	2.659	2.681	2.704	2.727
44	2.750	2.774	2.797	2.822	2.846	2.871	2.896	2.922	2.947	2.974
45	3.000	3.027	3.054	3.081	3.110	3.138	3.167	3.196	3.225	3.255
46	3.286	3.317	3.348	3.380	3.412	3.444	3.478	3.511	3.546	3.580
47	3.615	3.651	3.688	3.724	3.762	3.800	3.839	3.878	3.918	3.959
48	4.000	4.042	4.085	4.128	4.172	4.217	4.263	4.310	4.357	4.405
49	4.455	4.505	4.556	4.608	4.660	4.714	4.769	4.825	4.882	4.941
50	5.000	5.061	5.122	5.186	5.250	5.316	5.383	5.452	5.522	5.594
51	5.667	5.742	5.818	5.897	5.977	6.059	6.143	6.229	6.317	6.407
52	6.500	6.595	6.692	6.792	6.895	7.000	7.108	7.219	7.333	7.451
53	7.572	7.696	7.824	7.955	8.091	8.231	8.375	8.524	8.677	8.836
54	9.000	9.170	9.345	9.526	9.714	9.909	10.11	10.32	10.54	10.76
55	11.00	11.24	11.50	11.77	12.04	12.33	12.64	12.95	13.29	13.63
56	14.00	14.38	14.79	15.22	15.67	16.14	16.65	17.18	17.75	18.35
57	19.00	19.69	20.43	21.22	22.08	23.00	24.00	25.09	26.27	27.57
58	29.00	30.58	32.33	34.29	36.50	39.00	41.86	45.15	49.00	53.55
59	59.00	65.67	74.00	84.71	99.00	119.0	149.0	199.0	299.0	599.0