

Beitrag zur Kenntnis des Bindungszustandes der Schwefelsäure im Weine

Autor(en): **Baragiola, W.I. / Godet, Ch.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **3 (1912)**

Heft 2

PDF erstellt am: **05.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984054>

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.

mischung zur Vornahme eines orientierenden Versuches benützt. 10 gr wurden mit Petroläther entfettet und nachher unter Zusatz von 10 cm³ Ammoniak wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden gesammelt, die Hauptmenge des Chloroforms abdestilliert, der Rest in einer Glasschale auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet. Die Sublimation des Rückstandes ergab 0,852 % Koffein. Sodann wurden 10 gr Kaffee am Rückflusskühler mit Petroläther behandelt, hierauf ebenfalls am Rückflusskühler unter Zusatz von 10 cm³ Ammoniak während etwa 2 Stunden mit Chloroform extrahiert. Das Gewicht des in diesem Falle aus dem Chloroformrückstande sublimierten Koffeins entsprach einer Menge von 0,920 %. Die geringe Verunreinigung des sublimierten Koffeins durch ölige Kaffeebestandteile wird aller Voraussicht nach ausgeschaltet werden können. Weitere Versuche über die quantitative Bestimmung von Koffein in Kaffee und Tee nach dem Sublimierverfahren sollen alsbald folgen.

Beitrag zur Kenntnis des Bindungszustandes der Schwefelsäure im Weine.

Von W. I. BARAGIOLA und CH. GODET.

(Mitteilung aus der Chemischen Abteilung der Schweizerischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil.)

1. Allgemeiner Teil.

*G. Magnanini*¹⁾ und *G. A. Venturi*²⁾ haben durch den Versuch und zwar durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker bewiesen, dass selbst gegipste Weine nur sekundäres, nicht aber primäres Kaliumsulfat oder gar freie Schwefelsäure enthalten. *A. Quartaroli*³⁾ geht bei seinen Versuchen, die verschiedenen Säuren des Weines rechnerisch auf die Basen zu verteilen, gleichfalls von der Annahme aus, die Schwefelsäure müsse als vollständig gebunden angesehen werden, weil ihre Dissoziationskonstante sehr viel grösser als diejenige der anderen Säuren des Weines ist. *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*⁴⁾ haben durch Rechnung und zwar durch physikochemische Bilanzierung der Säuren und Basen bei einem Moselweine dargelegt, dass die Schwefelsäure im Weine vollständig abgesättigt ist, ohne indessen vorläufig auf die Möglichkeit der Esterbildung

¹⁾ *G. Magnanini*, Ueber die Inversionsgeschwindigkeit des in gegipsten Weinen aufgelösten Zuckers, Bericht über den 5. Internationalen Kongress f. angew. Chem., Berlin, 1903, Bd. 4, S. 661—662.

²⁾ *G. A. Venturi*, Nuove ricerche sopra l'inversione dello zucchero in 25 campioni di vini gessati della Sicilia. Staz. sperim. agr. ital., 1906, T. 38, pag. 978—986.

³⁾ *A. Quartaroli*, Ricerche chimico-fisiche sui vini, Staz. sperim. agr. ital., 1907, T. 40, pag. 321—350.

⁴⁾ *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, Beiträge zur Chemie und Analyse des Weines, Landw. Jahrbücher, Berlin, 1910, S. 1021—1081.

Rücksicht zu nehmen. Die Frage nach dem Bindungszustande der Schwefelsäure im Weine ist durch diese physikochemischen Messungen und Berechnungen ihrer endgiltigen Lösung wesentlich näher geführt worden. Nur mit Hilfe von physikalischen Verfahren und Rechnungen kann das Ziel überhaupt erreicht werden, während die rein analytischen Methoden in dieser Beziehung versagen müssen.

Alle solchen Untersuchungen stützen sich auf die neueren Theorien der Lösungen. Bevor aber diese festen Fuss gefasst hatten und auch noch später und bis in die neueste Zeit, versteifte man sich darauf, rein analytisch feststellen zu wollen, in welcher Bindungsform die Schwefelsäure im Weine überhaupt und in gegipsten Weinen insbesondere vorkommt. Dabei hat man statt der Klärung nur Verwirrung in die Frage gebracht. Wir wollen im folgenden versuchen, die ganz verschiedenartigen Ergebnisse, zu welchen die rein analytischen Arbeiten auf diesem Gebiete geführt haben, darzulegen.

In der Literatur zurückgehend heben wir zunächst zwei wichtigere Arbeiten von *L. Grünhut* und von *P. Kulisch* hervor. *P. Kulisch* ¹⁾ äussert sich dahin, es sei unberechtigt, erst dann ein Vorhandensein freier Schwefelsäure im Weine vorauszusetzen, wenn die Gesamtmenge der Basen zur Bindung der Schwefelsäure nicht mehr ausreiche. Er scheint also, im Widerspruche zu den Forderungen der von der älteren Schule damals noch wenig gepflegten Theorie der Lösungen, das Vorkommen von freier Schwefelsäure im Weine für möglich zu halten. *L. Grünhut* ²⁾ findet es naheliegend anzunehmen, dass die überschüssige Schwefelsäure im Weine nicht ohne weiteres zur Bildung saurer Salze verwendet wird, sondern dass sie bis zu einem gewissen Masse zunächst andere Verbindungsformen¹ eingeht, welche komplexe Ionen enthalten; in diesem Sinne könne man wohl in erster Linie an eine Kondensation mit den im Weine vorhandenen Alkoholen zu sauren Estern denken. Er verweist auf den bereits von *M. Nencki* ³⁾ ausgesprochenen Gedanken, dass gegipste Weine nicht primäres Kaliumsulfat enthalten, sondern, dass sekundäres Kaliumsulfat und Aethylschwefelsäure darin auftreten. *L. Grünhut* fügt noch hinzu, dass auch die Erwartung, es könne Glyzerinmonoschwefelsäure, $C_3H_5(OH)_2OSO_3H$, entstehen, eine gewisse Berechtigung hat.

Die eben erwähnte Arbeit von *M. Nencki* — das Ergebnis einer im Jahre 1882 im Auftrag der Berner Regierung gemeinsam mit dem Mediziner *Lichtheim* und dem Pharmakologen *Luchsinger* vorgenommenen Prüfung der Frage, ob gegipster Wein gesundheitsschädlich sei — bildet eigentlich

¹⁾ *P. Kulisch*, Untersuchungen über den Schwefelsäuregehalt der Weine und dessen Einfluss auf den Geschmack, Jahresber. d. Lehranstalt Geisenheim, 1899/1900, S. 107—111.

²⁾ *L. Grünhut*, Die schweflige Säure im Wein, Zeitschr. f. U. N. G., 1903, Bd. 6, S. 927—939.

³⁾ *M. Nencki*, Ueber die Zulässigkeit gegipster Weine, Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 1882, Bd. 25, S. 284—299.

die Zusammenfassung aller früheren Untersuchungen über den Bindungszustand der Schwefelsäure im Weine und gleichzeitig auch die Grundlage der meisten späteren Angaben in Lehrbüchern, vor allem aber auch die Unterlage der gesetzlichen Bestimmungen fast aller Länder über die höchstzulässige Grenze für den Gehalt des Weines an Sulfaten. *M. Nencki* weist zunächst darauf hin, dass schon im Jahre 1857 *Thizeaux, Langlois, Tripier* und *Poggiale*¹⁾ im Auftrag des Kriegsministeriums Frankreichs, veranlasst durch Vergiftungserscheinungen bei der französischen Armee in Oran nach dem Genuss gegipster Weine, die gleiche Frage prüften und unter anderem zum Schlusse kamen, gegipster Wein enthalte schwefelsaures Kalium, ohne sich indessen über die Frage, ob primäres oder sekundäres Salz vorliege, näher auszusprechen.²⁾ *Rousse, Janicot, Thirault*³⁾, *Glénard, Gautier*⁴⁾ nehmen, immer nach *M. Nencki*, die Gegenwart von sekundärem Sulfat an. Dagegen werde von *Béchamp, Prax* und *Garcin*, sowie von *Bussy* und *Buignet*⁵⁾ die Ansicht vertreten, solche Weine enthielten primäres Kaliumsulfat, und von *Pollacci*⁶⁾ ebenfalls. *M. Nencki* schliesst sich gleichfalls dieser Auffassung an, gibt aber doch auch die schon weiter oben nach *L. Grünhut* mitgeteilte Möglichkeit zu, gegipste Weine könnten sekundäres Kaliumsulfat und Aethylschwefelsäure enthalten. Nicht ohne Interesse ist der folgende Ausspruch *M. Nenckis*, der sich auf Untersuchungen von *F. Schaffer* stützt: «Die Frage, ob in dem fertigen gegipsten Weine neutrales oder saures schwefelsaures Kali enthalten ist, kann immerhin mit Sicherheit beantwortet werden und zwar auf Grund seiner Azidität. Durch das Gipsen wird der Säuregrad der Weine nicht wesentlich verändert, eher vermindert.» Gerade durch Messung der *Azidität*, aber nicht im Sinne von *M. Nencki*, der darunter damals noch den *Säuregehalt* verstand, sondern durch Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration, die eben nach *Th. Paul* und *A. Günther*⁷⁾ den *Säuregrad* des Weines ausmacht, ist es 20 Jahre später *G. Magnanini* und *G. A. Venturi*,

¹⁾ Literaturangabe von *M. Nencki*: Annales d'Hygiène publique, II, 10, p. 305.

²⁾ Sehr auffallend ist in diesem Gutachten der — wenigstens so von *M. Nencki* mitgeteilte — Befund, dass das Gipsen die Intensität der Weinfarbe vermindere, während man doch allgemein annimmt, das Gipsen hebe die Farbe des Rotweines und gestalte sie feuriger. Wahrscheinlich wurden auch bei den Versuchen von *M. Nencki* ungegipste Weine mit Gips behandelt, wobei Säureverminderung und Ausfallen des Farbstoffes eintritt. *M. Nencki* sagt ja auch, wie weiter unten im Texte erwähnt, durch das Gipsen werde der Gesamtsäuregehalt eher vermindert. In der Praxis gipst man aber die Maische, wobei man Säurevermehrung und Kräftigung der Farbe erzielt.

³⁾ Literaturangabe von *M. Nencki*: Annales d'Hygiène, II, 10, p. 325.

⁴⁾ Literaturangabe von *M. Nencki*: Bull. Soc. chim., 27, p. 11.

⁵⁾ Literaturangabe von *M. Nencki*: Recueil des travaux du Comité consultatif d'Hygiène publique de France, T. 8, p. 345.

⁶⁾ Literaturangabe von *M. Nencki*: Gazz. chim. ital., T. 9, p. 37; Jahresb. d. Chem., 1879, S. 1139.

⁷⁾ *Th. Paul* und *A. Günther*, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen, Arb. a. d. K. Gesundheitsamte, Bd. 23 (1905), Heft 1.

wie eingangs erwähnt, gelungen, experimentell festzustellen, welche Bindungsform der Schwefelsäure im Weine vorkommt.

Fast durch alle Hand- und Lehrbücher bis auf die jüngsten Erscheinungen zieht sich, von einem Werke ins andere übergehend, die Ansicht hindurch, die Schwefelsäure könne, wenigstens in gegipsten Weinen, als primäres Kaliumsulfat vorkommen. So z. B. bei *O. Ottavi-A. Marescalchi*¹⁾, *J. König*²⁾, *A. von Babo* und *E. Mach*³⁾. Wo in den Lehrbüchern beim Gipsen lediglich von Sulfaten im Weine gesprochen wird, geschieht dies meistens wohl nicht im Bewusstsein, es könne normalerweise nur sekundäres Sulfat entstehen, sondern man spricht kurzweg von schwefelsauren Salzen, ohne überhaupt die wichtige Frage, ob die Bildung primärer Salze auszuschliessen sei, zu berühren. So z. B. bei *K. Windisch*⁴⁾, *E. Borgmann-W. Fresenius*⁵⁾, *J. Wortmann*⁶⁾, *R. Meissner*⁷⁾. Nur wenige Handbücher behandeln die Frage, ob die Bildung von sekundären oder von primären Sulfaten oder gar von freier Schwefelsäure wahrscheinlicher sei. So unterscheidet *Ch. Blarez*⁸⁾ zwischen dem Gehalt der gegipsten Weine an sekundärem Kaliumsulfat und dem Gehalt der mit Schwefelsäure versetzten Weine (Sulfuricage) an freier Schwefelsäure. *J. König*⁹⁾, der, wie oben erwähnt, in gegipsten Weinen die Anwesenheit von primärem Kaliumsulfat annimmt, sagt, auch die Bildung von freier Schwefelsäure sei nicht ausgeschlossen.

*G. Possetto*¹⁰⁾ führt bezüglich des Gipsens an, es seien drei verschiedene Auffassungen der Wirkungsweise des Kalziumsulfates möglich. Er ordnet zunächst die älteren Ansichten folgendermassen. Nach *Bérard, Chancel, Cauvy* und anderen bilde sich sekundäres Kaliumsulfat; nach *Magnier de la Source* entstehe zwar zunächst sekundäres Kaliumsulfat, doch setze sich dieses weiterhin mit Weinsäure zu primärem Sulfat und Weinstein um; nach *Bussy, Buignet, Girard* und *Marty, Pollacci* entstehe sofort primäres Sulfat. Weiterhin berichtet *G. Possetto* noch, dass *Ferrari* in Naturweinen die Gegenwart von primären und die Abwesenheit von sekundären Sulfaten nachgewiesen habe. Von damals neuen Arbeiten nennt *G. Possetto* die Unter-

¹⁾ *O. Ottavi-A. Marescalchi*, *Enologia teorico-pratica*, 1903, p. 292.

²⁾ *J. König*, *Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, ihre Herstellung usw.*, 1893, S. 914, und 1904, S. 1269.

³⁾ *A. von Babo* und *E. Mach*, *Kellerwirtschaft*, 1910, S. 162 und 519.

⁴⁾ *K. Windisch*, *Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines*, 1896, S. 19.

⁵⁾ *E. Borgmann-W. Fresenius*, *Anleitung zur chemischen Analyse des Weines*, 1898.

⁶⁾ *J. Wortmann*, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Weinbereitung und Kellerwirtschaft*, 1905, S. 280.

⁷⁾ *R. Meissner*, *Des Küfers Weinbuch*, 1909, S. 266.

⁸⁾ *Ch. Blarez*, *Vins et spiritueux*, 1908, p. 200.

⁹⁾ *J. König*, *Die menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel, ihre Herstellung usw.*, 1904, S. 1269.

¹⁰⁾ *G. Possetto*, *La Chimica del Vino*, 1897, p. 249. — Ein jetzt zwar durchaus veraltetes Handbuch, das aber manche interessanten, sonst nur schwer zugänglichen Arbeiten, besonders aus der älteren italienischen und französischen Literatur anführt.

suchungen von *L. Roos* und *E. Thomas*¹⁾, welche die ausschliessliche Bildung von sekundärem Sulfat annehmen, doch würden diese Ergebnisse von *L. Magnier de la Source*²⁾ und von *Comboni*³⁾ bestritten, indem nach letzteren im Gegenteil nur die Bildung von primärem Sulfat möglich sei.

*L. Grünhut*⁴⁾ äussert sich, unter Bezugnahme auf die schon genannten Arbeiten von *L. Roos* und *E. Thomas*¹⁾ und von *L. Magnier de la Source*²⁾ dahin, die Frage, ob beim Gipsen das sekundäre oder das primäre Kaliumsulfat entstehe, sei in der Literatur vielfach erörtert worden; sie scheine ihm in dieser allgemeinen Fassung nicht richtig gestellt zu sein, könne vielmehr nur von Fall zu Fall beantwortet werden. Es beständen offenbar Unterschiede hierbei, je nachdem alles Kalium des Mostes in Form von Weinstein vorhanden sei, oder ob eine weitere Menge davon sich in Verbindung mit Aepfelsäure finde. Je nach den besonderen Verhältnissen werde sich deshalb die Umsetzung des Gipses mit dem Weinstein unter Bildung von primärem oder von sekundärem Kaliumsulfat vollziehen. Nachdem *W. I. Baragiola*⁵⁾ und *C. von der Heide*⁶⁾ die Unmöglichkeit, auf rein analytischem Wege den Bindungszustand der Weinsäure und des Kaliums im Weine zu ermitteln, dargelegt haben, wird indessen die *L. Grünhut*'sche Beweisführung hinfällig.

Die Einwände, die von *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* gegen die analytischen Verfahren zur Bestimmung der Weinsäure des Weines in ihren verschiedenen Bindungszuständen erhoben worden sind, lassen sich ohne weiteres auch auf die analytische Bestimmung des Bindungszustandes der Schwefelsäure ausdehnen. Von solchen analytischen Verfahren nennen wir nach *G. Possetto* die folgenden.⁷⁾

1. Das amtliche italienische Verfahren zur Bestimmung der freien oder halbgebundenen Schwefelsäure, wonach man die Baryumsulfatfällung im alkoholischen Auszug des Weines ausführen soll. Schon *Villiers*⁸⁾ habe auf die Gleichgewichtsverschiebungen hingewiesen, die durch den Alkoholzusatz entstehen müssen.

2. Das ganz gekünstelte Verfahren von *L. Roos* und *E. Thomas*⁹⁾, beruhend auf der folgenden Wirkung eines Baryumchloridzusatzes zum Weine:

¹⁾ Literaturangabe von *G. Possetto*: *Monit. scient.*, 1891, p. 465. Literaturangabe von *L. Grünhut*: *Ebenda* und *Compt. rend.*, 1890, T. 111, p. 575.

²⁾ Literaturangabe nach *G. Possetto* und nach *L. Grünhut*: *Compt. rend.*, 1891, T. 112, p. 341.

³⁾ Literaturangabe nach *G. Possetto*: *Nuova Rivista di Viticoltura ed Enologia*, 1891, Nr. 4 und 1888, Nr. 5.

⁴⁾ *L. Grünhut*, *Die Chemie des Weines*, S. 151.

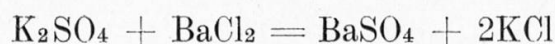
⁵⁾ Siehe Bericht über die Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Glarus, *Mitteilgn. a. d. Geb. d. Lehensm. Untersuchung u. Hyg.*, 1910, Bd. 1, S. 283.

⁶⁾ *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, *Beiträge zur Chemie und Analyse des Weines*, *Landw. Jahrbücher*, Berlin, 1910, S. 1021—1081.

⁷⁾ *G. Possetto*, *La Chimica del Vino*, 1897, p. 320—325.

⁸⁾ Literaturangabe von *G. Possetto*: *Journ. d. pharm. et d. chim.*, T. 23, pag. 184.

⁹⁾ Literaturangabe von *G. Possetto*: *Compt. rend.*, 1890, T. 111, p. 575—578.



Die im zweiten Falle gebildete freie Salzsäure wird abgeraucht und im Rückstande bestimmt man die Chloride. Schon *Gautier, Magnier de la Source, Vitali, Villiers* haben, nach *G. Possetto*, das Verfahren als unzulänglich erklärt.

3. Das Verfahren von *Jean*¹⁾, der die Sulfate mit einem geringen Ueberschuss an Baryumchlorid ausfällt, die frei gemachte Salzsäure abdestilliert, titrierte Silbernitratlösung vorlegt und aus der Chlorbestimmung im Destillat berechnen will, wieviel freie Schwefelsäure oder primäres Sulfat vorhanden waren, welche Salzsäure in Freiheit setzen konnten.

4. Das kalte Verfahren von *Vitali*²⁾, welches in der Hauptsache darauf beruht, dass in einem Gemenge von völlig wasserfreiem Chloroform und völlig wasserfreiem Alkohol sekundäre Sulfate ganz unlöslich sind, während primäre Sulfate und freie Schwefelsäure in Lösung gehen. Selbstverständlich kann auch gegen dieses Verfahren schon der gleiche grundsätzliche Einwand erhoben werden, den *Villiers*, wie oben erwähnt, gegenüber dem Alkoholzusatz beim amtlichen italienischen Verfahren geltend machte.

5. Das Verfahren von *Sinibaldi und Combe*³⁾, welches auf der Löslichkeit von freier Schwefelsäure in einem Alkohol-Aether-Gemenge beruht; es weist den gleichen grundsätzlichen Fehler auf.

6. Das ebenfalls unzulängliche Verfahren von *Ferrari*⁴⁾, welches darauf beruht, dass aus einem mit Alkohol und Aether behandelten Weine Weinstein ausfällt, während bei Gegenwart von freier Schwefelsäure Kaliumsulfat sich niederschlägt.

7. Das Verfahren des *Comité consultatif d'hygiène publique de France*⁵⁾, wonach man die Schwefelsäure einerseits im direkt veraschten, andererseits in dem nach Zusatz von Kaliumkarbonat veraschten Weine bestimmt. Die Differenz soll den Gehalt an freier Schwefelsäure geben. Der weiter unten von uns untersuchte Fall wird zeigen, dass das Verfahren auf irrigen Annahmen beruht.

Allen Lehren der physikalischen Chemie zum Trotz hat man sich bis in die neueste Zeit bestrebt, auf rein analytischem Wege Bestimmungen der verschiedenen Bindungszustände der Schwefelsäure nach dem zuletzt genannten oder nach ähnlichen Verfahren auszuführen. So erwähnen wir, als einen der jüngsten experimentellen Versuche nach dieser Richtung, die Arbeit

¹⁾ Literaturangabe von *G. Possetto*: Rev. internat. d. falsif., T. 4, pag. 184.

²⁾ Literaturangabe von *G. Possetto*: L'Orosi. 1891, Nr. 5, p. 145—163.

³⁾ Literaturangabe von *G. Possetto*: Monit. scientif., 1891, p. 291.

⁴⁾ Literaturangabe von *G. Possetto*: Ann. d. Laborat. d. chim. agr. dell' Univ. d. Pisa, T. 4, p. 1882—1870.

⁵⁾ Literaturangabe von *G. Possetto*: Rec. d. trav. du Com. cons. d'hyg. publ. de France, T. 7, p. 349.

von *A. Leonhard*¹⁾, welcher vergeblich sich bemüht, aus dem direkt im Weine ermittelten Gehalt an Schwefelsäure und aus dem Sulfatgehalt der Asche, die Menge der freien Schwefelsäure des Weines zu berechnen. Wir erwähnen ferner einen Aufsatz von *H. Güth*²⁾, worin auch jetzt noch die neueren physikochemischen Untersuchungen über den Bindungszustand der Schwefelsäure im Weine vollständig übersehen werden, indem die unzeitgemässe Ansicht vertreten wird, das sekundäre Kaliumsulfat werde durch die Säure des Weines allmählich in primäres Sulfat verwandelt. Unter gänzlicher Vernachlässigung aller seitherigen Arbeiten über den gleichen Gegenstand greift *H. Güth*, in Anlehnung an *A. Bujard* und *E. Baier*³⁾, zur Bestimmung des Bindungszustandes der Schwefelsäure im Weine einen jetzt durchaus veralteten Vorschlag von *J. Nessler* wieder auf, wonach man die freie Schwefelsäure im Weine an den Verbrennungerscheinungen bei eingetauchten Filtrierpapierstreifen erkennen können soll.

Glücklicherweise stimmt die in der Weinanalyse übliche Berechnung des Schwefelsäuregehaltes als neutrales Kaliumsulfat *zufällig* insofern mit dem neuerdings experimentell und rechnerisch nachgewiesenen tatsächlichen Bindungszustande dieser Säure überein, als man dabei ihre völlige Absättigung annimmt. Dass diese Absättigung aber ausschliesslich durch Kalium erfolge, ist eine durchaus willkürliche und gezwungene Annahme, die mit den wirklichen Verhältnissen nicht übereinstimmt, da die Schwefelsäure natürlich auf alle Basen nach bestimmten Verhältnissen verteilt ist. Es erscheint deshalb empfehlenswert, den Gehalt des Weines an Schwefelsäure in der einzig richtigen Weise als Sulfatrest, Sulfation (SO_4'') anzugeben. An Stelle der Grenzzahl von 2 g K_2SO_4 im *l* hätten wir dann die Grenzzahl von 1,1 g SO_4'' , die man auch einfach auf 1 g SO_4'' abrunden könnte.

2. Experimenteller Teil.

Im ersten Teile haben wir gezeigt, wie die analytisch-chemische Richtung vielfach dazu gelangte, in gegipsten und sogar in ungegipsten Weinen die Anwesenheit von primären Sulfaten und von freier Schwefelsäure anzunehmen, während die physikalisch-chemische Richtung nur die Möglichkeit einer Bildung von sekundärem Sulfat zulässt. Im zweiten Teile möchten wir an einem praktischen Beispiele zeigen, wie ein verfälschter Wein, der ausnahmsweise tatsächlich primäres Sulfat oder freie Schwefelsäure enthält, sich sowohl in analytischer als in physikalischer Beziehung ganz anders verhält als normale Erzeugnisse.

¹⁾ *A. Leonhard*, Eine unerwartete Folgeerscheinung des neuen Weingesetzes, *Zeitschr. f. U. N. G.*, 1911, Bd. 21, S. 16—23.

²⁾ *H. Güth*, Die Begrenzung des Gehaltes an Schwefelsäure und schwefliger Säure im Wein, *Pharm. Zentralhalle* vom 16. November 1911, S. 1223.

³⁾ *A. Bujard* und *E. Baier*, *Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker*, 1911.

Herrn Kantonschemiker Dr. *H. Ruffi* in Bern verdanken wir den Hinweis auf einen interessanten Weisswein, Walliser Fendant, der seinerzeit bei der lebensmittelpolizeilichen Untersuchung durch das kantonale Laboratorium in Bern die folgenden Analysenwerte ergeben hatte:

Alkohol	9,74 Vol.-%
Extrakt	22,67 g im l
Zucker	3,40 »
Zuckerfreies Extrakt	19,27 »
Gesamtsäure	6,97 »
Flüchtige Säure	1,27 »
Nichtflüchtige Säure	5,38 »
Extraktrest	13,89 »
Asche (als Mittel der 3 folgenden Bestimmungen: 1,97, 1,98 und 2,13)	2,03 »
Aschenalkalität	3,09 cm ³ n-Lösung
Aschenalkalitätszahl	1,52
Sulfate als K ₂ SO ₄	2,93 g im l
Schweflige Säure, gesamte	57,6 mg im l
» » freie	2,56 »

Auffallend ist hier zunächst, dass der Gehalt an Kaliumsulfat wesentlich höher ist, als der Gehalt an Gesamtasche. Die ältere Richtung würde wohl dazu neigen, diesen Befund einem Verlust an freier Schwefelsäure des Weines beim Veraschen zuzuschreiben, doch scheint dieser Annahme wieder der Umstand zu widersprechen, dass die zurückbleibende Asche, nach dem Verfahren des Schweizerischen Lebensmittelbuches untersucht, eine, wenn auch geringe, so doch deutliche Alkalität zeigt.

Dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dr. *H. Ruffi* hatten wir Gelegenheit, den Wein zu einem etwas späteren Zeitpunkte eingehend zu untersuchen. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

I. Sinnenprüfung.

Aussehen: hellgelber, fast klarer Weisswein, der an der Luft sehr stark zum Schwarzwerden neigt und bei längerem Stehen tiefschwarz wird.

Geruch: Firn und südweihnähnlich.

Geschmack: Sauer, schwefelsäurefirn.

II. Chemische Untersuchung.

Extrakt, direkt bestimmt	21,7 g im l		
Invertzucker	3,4 »		
Zuckerfreies Extrakt	18,3 »		
Titrierbare Säure (sog. freie oder gesamte)	7,39 »	= 98,5 cm ³ n-Lösg.	
Flüchtige Säure	1,16 »	= 19,4 »	
Nichtflüchtige Säure	5,93 »	= 79,1 »	
Extraktrest	12,4 »		

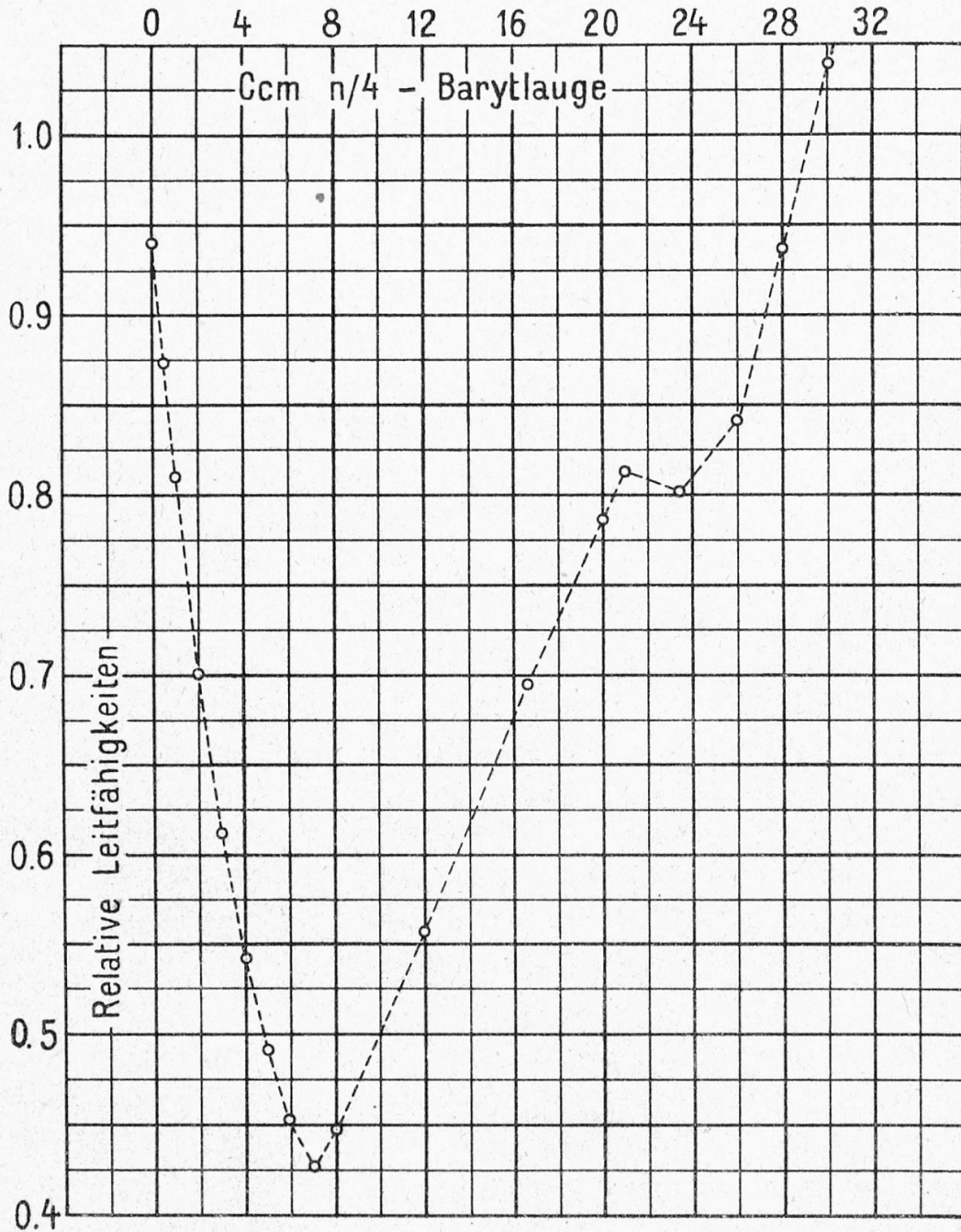
Weinsäure	1,92	g im l = 25,6 cm ³ n-Lösg.	
Milchsäure	1,64	» = 18,2	»
Aepfelsäure und Bernsteinsäure ¹⁾		8,05	»
Gerbsäure	0,69	» = 2,24	»
Gesamt-Stickstoff	0,170	»	
Ammoniak-Stickstoff	0,023	»	
entsprechend Ammonium (NH ₄)	0,0296	» = 1,65	»
Eiweiss-Stickstoff	0,147	»	
entsprechend Eiweiss (N · 6,25)	0,919	»	
Schweflige Säure, gesamte	0,0758	»	
» », freie	0,0014	» = 0,044	»
» », gebundene	0,0744	»	
entsprechend aldehydschweflige Säure	0,146	» = 1,16	»
Sulfatrest (SO ₄ ''), im Weine bestimmt	1,68	» = 35,0	»
Chlor (Cl'), im Weine bestimmt	0,045	» = 1,27	»
Asche (Mittel aus 7 Bestimmungen)	2,008	»	
Aschenalkalität		1,90	»
entsprechend Alkalitätszahl	1,06		
Aschenalkalität nach Farnsteiner		0,0	»
Aschenbestandteile:			
Kalium (K ⁺)	0,4815	» = 12,35	»
Natrium (Na ⁺)	0,0753	» = 3,75	»
Kalzium (Ca ⁺⁺)	0,1108	» = 5,54	»
Magnesium (Mg ⁺⁺)	0,0412	» = 3,39	»
Eisen (Fe ⁺⁺⁺)	0,0663	» = 3,55	»
Aluminium (Al ⁺⁺⁺)	0,0032	» = 0,35	»
Sulfatrest (SO ₄ '')	0,9805	» = 20,43	»
Phosphatrest (PO ₄ '')	0,2137	» = 6,75	»
Silikatrest (SiO ₃ '')	0,0247	» = 0,65	»
Chlor (Cl')	Spuren		
Karbonatrest (CO ₃ '')	nicht vorhanden.		

III. Physikalische Untersuchung.

Spezifisches Gewicht des Weines bei 15°	0,9958 2
» » » alkoholischen Destillates	0,9867 6
» » » der Extraktlösung	1,0091 1

¹⁾ Der Wert für Aepfelsäure und Bernsteinsäure ist auffallend gering. Wir haben aber keinen Grund an der Richtigkeit der Bestimmung zu zweifeln, da gleichzeitig an normalen Weinen ausgeführte Bestimmungen durchaus brauchbare Werte lieferten.

daraus Alkohol in Vol.-%	9,86
» » in g im l	78,3
» Extrakt in g im l	21,8
Relative innere Reibung des Weines bei 25°, bezogen auf Wasser als Einheit ¹⁾	1,46 = η
Koeffizient der absoluten inneren Reibung ¹⁾	0,0130 Dyne pro cm ²
Rohrzuckerinversionskonstante bei 76,0° ²⁾	0,00935 = k
daraus Wasserstoffionenkonzentration	2,45 Millimole im l



¹⁾ Siehe *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., S. 1067.

²⁾ Siehe *Th. Paul* und *A. Günther*, a. a. O., oder *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., S. 1069.

Leitfähigkeitstiteration mit $\frac{n}{4}$ -Barytlauge: ¹⁾

$\frac{n}{4}$ -Baryt- lauge cm ³	a mm	$\frac{a}{b}$	$\frac{n}{4}$ -Baryt- lauge cm ³	a mm	$\frac{a}{b}$
0	484,5	0,9399	9	322	0,4749
0,5	466	0,8727	12	357,5	0,5564
1	447,5	0,8100	17	410,5	0,6964
2	412	0,7007	20	440	0,7857
3	380	0,6129	20,5	443	0,7953
4	352	0,5432	21	447	0,8083
5	329	0,4903	21,25	449	0,8149
6	310,5	0,4504	22	447,5	0,8100
6,5	303	0,4347	23,5	445	0,8018
7	299	0,4265	26	457,5	0,8433
7,5	302,5	0,4337	28	483,5	0,9361
8	309	0,4472	30	510,5	1,043

Daraus berechnet sich: ²⁾

Sulfatrest (SO ₄ ''), im Weine bestimmt . . .	1,71 g im l
Titrierbare Säure	7,96 g im l

Diese auf chemischem und auf physikalischem Wege gewonnenen Untersuchungsergebnisse sollen im folgenden einer eingehenden *Diskussion* unterzogen werden.

In erster Linie muss versucht werden, eine *Bilanz der Asche* aufzustellen, um die sonderbaren Werte für die nach dem amtlichen Verfahren und nach *K. Farnsteiner* bestimmten Alkalitäten erklären zu können. Dabei fragt es sich zunächst, in welcher Bindungsform die Phosphorsäure bei der Bilanzierung in Rechnung zu setzen ist. Nach *K. Farnsteiner* ³⁾ können in den Aschen selbst Di- oder Monophosphate oder gar freie Orthophosphorsäure nicht vorkommen, sondern es finden sich an ihrer Stelle Pyro- oder Metaphosphate. Es bleibt somit zu entscheiden, ob die Phosphorsäure als Tri-, Pyro- oder Metaphosphat in Rechnung zu stellen ist. In der Asche

¹⁾ Nach *P. Dutoit* und *M. Duboux*. — Siehe auch *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., S. 1072.

²⁾ Die Leitfähigkeitstiteration mit Barytlauge musste an einer besonders entnommenen Probe des Weines ausgeführt werden. Inzwischen hatte sich der Wein etwas verändert und zeigte an Stelle von 7,39 titrierbarer Säure wie früher, 7,93 g im l. Mit diesem direkt titrierten Werte stimmt der durch Leitfähigkeitstiteration ermittelte Gehalt an titrierbarer Säure von 7,96 g im l gut überein. Dem Gehalt an Sulfatrest (SO₄''), der gewichtsanalytisch zu 1,68 g im l bestimmt wurde, steht der durch Leitfähigkeitstiteration ermittelte von 1,71 g im l in guter Uebereinstimmung gegenüber.

³⁾ *K. Farnsteiner*, Untersuchungen über ein Verfahren zur Bestimmung des wahren Alkalitätswertes der Aschen, Z. U. N. G.: 1907, Bd. 13, S. 305—338.

normaler Weine kommen nach *W. I. Baragiola* und *P. Huber*¹⁾ und nach *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*²⁾ nur Orthophosphate vor, weil beim Veraschen aus den im Weine einzig und allein vorkommenden primären anorganischen Phosphaten³⁾ und aus den organophosphorsauren Verbindungen mit den aus den Salzen der organischen Säuren gebildeten Karbonaten tertiäre Phosphate entstehen müssen. Eine Bildung von Meta- und Pyrophosphat ist dagegen bei der stark alkalischen Reaktion der normalen Wein- asche nicht anzunehmen. In dem hier untersuchten Falle liegen die Verhältnisse aber ganz anders als gewöhnlich; wir versuchten deshalb zunächst qualitativ nachzuweisen, ob tertiäre Orthophosphate, Pyro- oder Metaphosphate in der Asche vorhanden seien.

Wir führten eine qualitative Prüfung nach *F. P. Treadwell*⁴⁾ aus, indem wir die Asche mit wenig konzentrierter Sodalösung versetzten, kochten und filtrierten. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure neutralisiert und mit einem Ueberschuss von Silbernitratlösung versetzt, mit Wasser verdünnt, erwärmt, der Niederschlag abfiltriert und in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise mit verdünntem Ammoniak überschichtet. Eine trübe weissliche Zone liess auf die Anwesenheit von Meta- oder Pyrophosphorsäure schliessen, während der leicht gelbliche Stich immerhin auf Spuren von Orthophosphat deuten konnte. Zur Entscheidung, ob in der Hauptsache Meta- oder aber Pyrophosphate vorhanden seien, wurde die neutrale Aschenlösung mit Magnesiumsalz versetzt. Eine weisse Fällung, welche im Ueberschuss des Magnesiumsalzes löslich war, beim Kochen wieder entstand und beim Abkühlen nicht mehr verschwand, liess auf die Anwesenheit von Pyrophosphorsäure schliessen. Ein Versuch, durch das Verhalten der Aschenlösung gegen Eiweiss auch die Anwesenheit von Metaphosphorsäure festzustellen, war nicht schlüssig genug. Zusammenfassend glauben wir, in der Asche hauptsächlich die Anwesenheit von Pyrophosphaten, vielleicht auch von Metaphosphaten, annehmen zu müssen, während die in der Aschenlösung nachgewiesenen Spuren von Orthophosphaten wohl erst nachträglich aus Pyro- oder Metaphosphaten entstanden sein mögen, sodass die Asche selbst wahrscheinlich frei von Orthophosphaten ist.

Im folgenden stellen wir die Bilanz der Asche auf, je unter der Annahme, die Phosphorsäure sei darin als Pyrophosphat, als Metaphosphat oder als tertiäres Orthophosphat vorhanden.

¹⁾ *W. I. Baragiola* und *P. Huber*, Die Beurteilung der Weine auf Grund niedriger Aschenalkalitätszahlen, *Mitteilgn. a. d. Geb. d. Lebensmittel-Unters. u. Hyg.*, 1910, Bd. 1, S. 158—169.

²⁾ *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., S. 1046.

³⁾ Ebenda, S. 1046.

⁴⁾ *F. P. Treadwell*, *Lehrbuch der analytischen Chemie*, 1907, Bd. 1, S. 388 ff. und S. 312 ff.

Aschenbilanzen.

I. Phosphorsäure als Pyrophosphat (P_2O_7''').

Ionen	g im l	% der Asche	cm ³ n-Lösung
K·	0,4815	23,98	+ 12,35
Na·	0,0753	3,75	+ 3,27
Ca··	0,1108	5,52	+ 5,54
Mg··	0,0412	2,05	+ 3,39
Fe···	0,0663	3,30	+ 3,55
Al···	0,0032	0,16	+ 0,35
SO ₄ ''	0,9805	48,83	— 20,43
P ₂ O ₇ '''	0,1957	9,75	— 4,50
SiO ₃ ''	0,0247	1,23	— 0,65
O'' (berechnet)	0,0230	1,15	— 2,87
Summe	2,0022	99,72	+ 28,45 — 28,45
Fehler	0,0058	0,28	
	2,0080	100,00	

II. Phosphorsäure als Metaphosphat (PO₃').

Ionen	g im l	% der Asche	cm ³ n-Lösung
K·	0,4815	23,98	+ 12,35
Na·	0,0753	3,75	+ 3,27
Ca··	0,1108	5,52	+ 5,54
Mg··	0,0412	2,05	+ 3,39
Fe···	0,0663	3,30	+ 3,55
Al···	0,0032	0,16	+ 0,35
SO ₄ ''	0,9805	48,83	— 20,43
PO ₃ '	0,1777	8,85	— 2,25
SiO ₃ ''	0,0247	1,23	— 0,65
O'' (berechnet)	0,0409	2,04	— 5,12
Summe	2,0021	99,71	+ 28,45 — 28,45
Fehler	0,0059	0,29	
	2,0080	100,00	

III. Phosphorsäure als Orthophosphat (PO_4''').

Ionen	g im l	% der Asche	cm ³ n-Lösung
K·	0,4815	23,98	+ 12,35
Na·	0,0753	3,75	+ 3,27
Ca·	0,1108	5,52	+ 5,54
Mg··	0,0412	2,05	+ 3,39
Fe···	0,0663	3,30	+ 3,55
Al···	0,0032	0,16	+ 0,35
SO ₄ ''	0,9805	48,83	— 20,43
PO ₄ '''	0,2137	10,64	— 6,75
SiO ₃ ''	0,0247	1,23	— 0,65
O'' (berechnet)	0,0041	0,21	— 0,62
Summe	2,0013	99,67	+ 28,45 — 28,45
Fehler	0,0067	0,33	
	2,0080	100,00	

C. von der Heide und W. I. Baragiola¹⁾ haben an der Asche eines Moselweines gezeigt, dass die Summe der Kationen vermindert um die Summe der Anionen, ausser den folgenden ($\text{CO}_3'' + \text{SiO}_3'' + \text{O}''$), die *Farnsteiner*-sche Alkalität ergeben sollte. C. von der Heide hat seither, durch Bilanzierung einer grösseren Anzahl von Weinaschenanalysen gefunden,²⁾ dass man die *Farnsteiner*'sche Alkalität, für praktische Zwecke genügend genau, einfacher unmittelbar aus der Summe der Anionen ($\text{CO}_3'' + \text{O}''$) berechnen kann. Gegenüber der zuerst angegebenen Berechnungsweise bedeutet dies insofern eine Vereinfachung, als man auf die Menge des vorhandenen Silikat- und Phosphatrestes, die bei der Bestimmung nach *Farnsteiner* ohnehin ausschalten, keine Rücksicht mehr nimmt. Würde man diese vereinfachte Berechnungsweise auf den vorliegenden Fall anwenden, so müsste, da die Asche hier nachgewiesenermassen kohlenstofffrei ist, die *Farnsteiner*'sche Alkalität einfach gleich der Menge der berechneten Kubikzentimeter O''-n-Lösung sein. Sie müsste also betragen:

	Berechnete <i>Farnsteiner</i> 'sche Alkalität
nach Bilanz I (Pyrophosphat) . .	= 2,87 cm ³ n-Lösung
nach Bilanz II (Metaphosphat) . .	= 5,12 »
nach Bilanz III (Orthophosphat) . .	= 0,62 »

In Wirklichkeit wurde sie aber zu Null gefunden und stimmt also mit keinem der berechneten Werte überein; allenfalls, innerhalb einer etwas

¹⁾ C. von der Heide und W. I. Baragiola, a. a. O., S. 1044—1045.

²⁾ Laut persönlicher Mitteilung.

weiten Fehlergrenze, höchstens noch mit dem aus der dritten Bilanz, unter der Annahme der Anwesenheit von Orthophosphaten in der Asche berechneten Werte.

Während also die qualitative Analyse der Asche auf Pyro- und Metaphosphate schliessen lässt, würde die Bilanzierung der Asche eher auf Orthophosphate deuten. Dieser scheinbare Widerspruch findet aber seine Erklärung in folgendem Umstande.

Die Asche des vorliegenden Weines ist sehr reich an Eisen; beim Glühen bildet sich in ihr Eisenoxyd neben Thonerde. Diese geglühten Oxyde gehen bei der Alkalitätsbestimmung nur teilweise wieder in Lösung und deshalb muss bei der Bestimmung der *Farnsteiner'schen* Alkalität ein geringerer Wert gefunden werden, als er sich aus dem berechneten Gehalt der Asche an Sauerstoff ergibt. In der Tat bleibt bei der Bestimmung der Aschenalkalität ein braunes Pulver ungelöst zurück. Während die Gesamtasche 3,30 % Fe^{+++} enthält, ergibt die Eisenbestimmung in der Lösung, wie sie nach längerem Kochen der Asche mit Schwefelsäure erhalten wird, nur einen Gehalt an Fe^{+++} von 1,8 % der Asche. Etwa die Hälfte des Eisens und wohl auch ein Teil des Aluminiums bleiben also, selbst nach längerem Kochen, ungelöst zurück. Dass der Rückstand wirklich aus Oxyden besteht, ergibt sich aus dem negativen Ausfall seiner qualitativen Prüfung auf die in Betracht kommenden Anionen, Sulfatrest und Phosphatrest. Es sei noch erwähnt, dass der Rückstand unter der Lupe sich als Gemenge von braunen Körnern, dem Eisenoxyd, und von einem weissen Pulver, der Thonerde, erweist.

Der Widerspruch, dass die qualitative Analyse der Asche auf Pyro- und Metaphosphate schliessen lässt, während die Bilanzierung der Asche eher auf Orthophosphate deuten würde, ist also nur ein scheinbarer. Wenn man von einer anderen Ueberlegung ausgeht, ergibt sich sogar, dass tatsächlich auch die Bilanzierung der Asche auf Pyro- und Metaphosphate schliessen lässt. Würde man nämlich aus den Beziehungen von gefundener *Farnsteiner'schen* Alkalität und Aschenbilanz schliessen wollen, dass die Phosphorsäure als Orthophosphat vorliege, so müsste die Asche fast oxydfrei sein. Nun ist aber im Gegenteil erwiesen worden, dass Eisen und wohl auch Aluminium in ihr zum grossen Teil als Oxyde vorhanden sind. Es sei nun angeführt, dass zur Ueberführung in Oxyd

0,0663 g Eisen	brauchen	0,0284 g Sauerstoff
0,0032 g Aluminium	»	0,0028 g »
	zusammen	0,0312 g Sauerstoff

d. h., unter der als richtig erwiesenen Voraussetzung, Eisen und Aluminium lägen in der Asche hauptsächlich als Oxyde vor, muss in ihr die Gegenwart von etwa 0,03 g Sauerstoff angenommen werden, was nach den obigen Bilanzen bei der Annahme eines Gemenges von Pyro- und Metaphosphat in der Tat zutrifft.

Dass die nach dem üblichen Verfahren ermittelte Alkalität nicht ebenfalls gleich Null, sondern zu $1,90 \text{ cm}^3 \text{ n-Lösung}$ für 1 l gefunden wurde, ist wohl dem störenden Einflusse der Phosphate zuzuschreiben, der bei dem *Farnsteiner'schen* Verfahren bekanntlich ausgeschaltet wird.

Dem Vorschlage *K. Farnsteiners*¹⁾ folgend, haben wir auch hier an Stelle des immer noch üblichen Ausdruckes « *Mineralstoffe* » die Bezeichnung « *Asche* » für den Verbrennungsrückstand des Weines angewandt. Bekanntlich sagen auch die neuen « Anträge betreffend Revision des Abschnittes Wein » im Schweizerischen Lebensmittelbuch: « Weinasche ist der nach dem vollständigen Verbrennen des Weines verbleibende Rückstand. Er besteht aus den Mineralstoffen des Weines und aus der an diese gebundenen Kohlensäure, die beim Verbrennen der organischen Stoffe entsteht. » Der zweite Satz bringt eine auf praktische Bedürfnisse zugeschnittene Begriffsbestimmung für « *Asche* », beziehungsweise « *Mineralstoffe* », nach welcher also:

$$\begin{aligned} \text{Asche} &= \text{Mineralstoffe} + \text{Kohlensäure} \\ \text{Mineralstoffe} &= \text{Asche} - \text{Kohlensäure}. \end{aligned}$$

Es ist dies nicht völlig im Sinne des *K. Farnsteiner'schen* Vorschlags, denn dieser sagt: « Die Bezeichnung « *Asche* » drückt alle Veränderungen und Umsetzungen aus, welche bei der Veraschung vor sich gegangen sind, wie Verflüchtigung von Chlor, Schwefelsäure, Bildung von Pyrophosphaten aus Diphosphaten usw. » Nach dem neuen Vorschlag für das Schweizerische Lebensmittelbuch dagegen nehmen wir der Einfachheit halber an, dass *alle* Mineralstoffe unverändert, beziehungsweise oxydiert, in der Asche zurückbleiben; ausser diesen enthält die Asche nur noch Kohlensäure. Es bestehen also die Mineralstoffe eines normalen Weines aus der Summe der folgenden Ionen: $[\text{K}^{\cdot} + \text{Na}^{\cdot} + \text{Ca}^{\cdot\cdot} + \text{Mg}^{\cdot\cdot} + \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} + \text{Al}^{\cdot\cdot} + (\text{Mn}^{\cdot\cdot} + \dots)] + [\text{SO}_4^{\prime\prime} + \text{PO}_4^{\prime\prime\prime} + \text{Cl}^{\prime} + (\text{SiO}_3^{\prime\prime} + \dots)] + [\text{O}^{\prime\prime}]$, d. h. die Mineralstoffe stellen die Summe der in der Asche bestimmbaren Kationen und Anionen und des berechneten Sauerstoffes dar. Normalerweise wird beim vorsichtigen Veraschen auch tatsächlich selbst von den leichter flüchtigen Mineralbestandteilen, wie Chlor, Schwefelsäure, fast die Gesamtmenge in der Asche zurückbleiben, so dass die Differenz (Asche — Kohlensäure) uns wirklich ein praktisch brauchbares Bild des Mineralstoffgehaltes gibt. Jedenfalls ist in normalen Weinen der Wert für den Mineralstoffgehalt allgemein geringer als das Aschengewicht. Anders dagegen beim vorliegenden Weine. Seine Asche enthält keine Kohlensäure; es würden also zunächst einmal bei Anwendung der obigen Begriffsbestimmungen die Werte für Asche und Mineralstoffe einander gleich werden. Doch bei der Veraschung sind, wie weiterhin zu erörtern sein wird, noch tiefergehende Aenderungen vor sich gegangen. Wir wollen von dem für das Gewicht praktisch geringfügigen Unterschied, dass die Asche normaler Weine Orthophosphat, hier dagegen Pyro- und

¹⁾ *K. Farnsteiner*, a. a. O., S. 317.

Metaphosphat enthält, ganz absehen. Aber ein wesentlicher Teil der Schwefelsäure und dann das ganze Chlor haben sich bei der Veraschung verflüchtigt und diese Weinbestandteile, die wir sonst zu den Mineralstoffen zu zählen gewohnt sind, werden also hier in der Asche nicht mitgewogen. Das Gewicht der Mineralstoffe des Weines ist hier somit tatsächlich grösser als dasjenige der Asche. So ergibt sich also, unter Zugrundelegung der für das neue Schweizerische Lebensmittelbuch wie oben erwähnt vorgeschlagenen Begriffsbestimmungen für « Asche » und « Mineralstoffe », dass bei normalen Weinen der Gehalt an Mineralstoffen kleiner als das Aschengewicht ist, während bei Weinen, die primäre Sulfate oder freie Schwefelsäure enthalten, der Gehalt an Mineralstoffen gleich oder grösser als das Aschengewicht ist.

Ueber die wesentliche Zusammensetzung der Asche des vorliegenden Weines bestehen wohl keine Zweifel mehr. Es fragt sich weiterhin, welche *Vorgänge bei der Veraschung* sich abgespielt haben können und welches die *wahrscheinliche Zusammensetzung des Weines* selbst ist.

Bei der Bestimmung aus der Asche wurden 0,9805 g Sulfatrest, entsprechend 20,43 cm³ n-Lösung im Liter gefunden. Bei der Bestimmung aus dem Weine selbst dagegen 1,68 g oder 35,0 cm³ n-Lösung im Liter. Es gehen somit bei der Veraschung 0,7 g Sulfatrest verloren. Wenn man die Veraschung des im Porzellanschiffchen vorgetrockneten Extraktes im Verbrennungsrohre vornimmt, die entweichenden Dämpfe in Wasser auffängt und in der Vorlage die Schwefelsäure bestimmt, so findet man auch auf diesem Wege den Verlust bestätigt. Die Tatsache eines solchen Verlustes wird von der älteren Schule ohne weiteres als durch Abrauchen der freien Schwefelsäure oder durch Umwandlung des primären Kaliumsulfates in Pyrosulfat und dessen Zerfall in sekundäres Kaliumsulfat und Schwefeltrioxyd bedingt, angesehen. Diese ältere Schule kennt eben, neben sekundärem Kaliumsulfat, das Schwefelsäure nicht abgibt, nur diese zwei Bindungsmöglichkeiten der Schwefelsäure im Weine, die ihren Verlust beim Veraschen möglich erscheinen lassen. In Wirklichkeit finden sich im normalen Weine die sekundären Sulfate aller Basen, im Verhältnis der Mengen und der Dissoziation der letzteren und im Verhältnis zur Löslichkeit des Salzes. Im vorliegenden Falle also hätten wir zunächst die sekundären Sulfate der folgenden in der Asche bestimmten Metalle: des Kaliums, Natriums, Magnesiums, Eisens, Aluminiums und in geringen Mengen auch das schwer lösliche Kalziumsulfat; dann ferner aber noch Ammoniumsulfat. Die sekundären Sulfate des Ammoniums und des Eisens geben aber in der Hitze Schwefelsäure ab. Der Verlust an Schwefelsäure beim Veraschen lässt also für sich allein auf die Anwesenheit von freier oder halbgebundener Schwefelsäure nicht schliessen.

Einen Beweis für die Anwesenheit von freier Schwefelsäure oder von primärem Sulfat im vorliegenden Weine können wir aber eher in dem Umstande erblicken, dass sich trotz vorsichtigster Verbrennung in der Asche

nur Spuren von Chloriden nachweisen lassen, während im ursprünglichen Weine immerhin 0,045 g Chlor im Liter bestimmt worden waren. Die freie Schwefelsäure oder die primären Sulfate haben die Salzsäure beim Veraschen freigemacht und vertrieben. Umgekehrt ist aus dem Umstande, dass man bei vorsichtigem Arbeiten in der Asche normaler Weine meistens das gesamte Chlor wiederfindet, zu schliessen, dass freie Schwefelsäure und primäre Sulfate gewöhnlich im Weine nicht vorkommen.

In ähnlicher Weise haben die freie Schwefelsäure oder die primären Sulfate bei der Veraschung des Weines die sämtlichen organischen Säuren — soweit das nicht schon zuvor der Fall war — in Freiheit gesetzt und diese wurden vollständig verbrannt, so dass eine karbonatfreie Asche sich ergab, die überhaupt keine wahre Alkalität nach *K. Farnsteiner* zeigte. Umgekehrt ist aus dem Umstande, dass man in der Asche normaler Weine stets Kohlensäure und dementsprechend auch eine meist beträchtliche Alkalität findet, zu schliessen, dass unter gewöhnlichen Umständen freie Schwefelsäure und primäre Sulfate im Weine nicht vorkommen.

Die Frage, ob im vorliegenden Weine neben den sicher vorhandenen primären Sulfaten auch wirklich freie Schwefelsäure vorkommt, wagen wir nicht endgiltig zu entscheiden. Eine Bilanzierung der Säuren nach dem von *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* ¹⁾ angegebenen Verfahren ist bei diesem Weine nicht in gleicher Weise wie sonst möglich, da zweifellos schon in der titrierbaren Säure die primären Sulfate und etwa vorhandene freie Schwefelsäure auftreten, wodurch die Berechnung sich sehr verwickelt oder gar unmöglich gestaltet. Immerhin sei darauf hingewiesen, dass in der Asche eine Basenmenge entsprechend insgesamt 28,45 cm³ n-Lösung im Liter gefunden wurde. Auch wenn man dazu noch das Ammonium im Betrag von 1,65 cm³ n-Lösung rechnet — von den nicht bestimmbar organischen Basen müssen wir natürlich absehen — finden wir im ganzen doch nur 30,1 cm³ n-Lösung Basen, gegenüber allein 35,0 cm³ n-Lösung Sulfatrest, wozu an anorganischen Säureresten noch kommen: 2,12 cm³ n-Lösung der im Weine im allgemeinen als einbasisch zu betrachtenden ²⁾ Phosphorsäure (H₂PO₄) und 1,27 cm³ n-Lösung Chlor. Im ganzen sind also schon 38,4 cm³ n-Lösung starker anorganischer Säurereste abzusättigen. Zieht man dazu dann noch die Gesamtsumme der organischen Säuren, die nach beistehender Zusammenstellung:

1 Liter Wein enthält	g	cm ³ n-Lösung
Weinsäure	1,92	25,6
Milchsäure	1,64	18,2
Aepfel- und Bernsteinsäure	—	8,05
Essigsäure	1,16	19,4
Gerbsäure	0,69	2,24
Aldehydschweflige Säure	0,146	1,16
Gesamte organische Säuren	—	74,6

¹⁾ *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., S. 1030.

²⁾ *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., S. 1032. — Immerhin erscheint es uns nicht unmöglich, dass im vorliegenden Weine, der so viel Schwefelsäure enthält, die Phosphorsäure wenigstens teilweise ganz frei vorkomme.

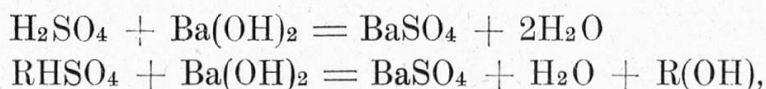
74,6 cm³ n-Lösung ausmacht, in Rechnung, so können wir — ohne eine eigentliche Bilanz aufstellen zu wollen — doch mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuten, dass in einem solchen Falle ausser primären Sulfaten auch etwas freie Schwefelsäure vorkommen muss. Bestimmend für diese Auffassung erscheint uns der Umstand, dass nach den Forderungen der physikalischen Chemie in normalen Weinen neben halbgebundener immer auch freie Weinsäure angenommen werden muss. Im vorliegenden Falle können die genau gleichen Beweisführungen auch auf die Bindungszustände der Schwefelsäure übertragen werden.

Einen weiteren Einblick in die Zusammensetzung des vorliegenden Weines liefern einige der von uns auf physikochemischem Wege ermittelten Werte. Wir fanden eine Rohrzuckerinversionskonstante bei 76,0° von $k = 0,00935$, der eine *Wasserstoffionenkonzentration* von 2,45 Millimolen im Liter entspricht. Die sauersten von *Th. Paul* und *A. Günther*¹⁾ untersuchten deutschen Weine, ein 1902er Geisenheimer Leideck mit 12,4 g titrierbarer Säure im Liter, dessen $k = 0,00477$ betrug und ein 1905er Obermoseler mit 18,4 g titrierbarer Säure im Liter, dessen $k = 0,00605$ ermittelt wurde, weisen demnach Wasserstoffionenkonzentrationen von nur 1,27 und 1,61 Millimolen im Liter auf. Unser Wein mit einer Wasserstoffionenkonzentration von 2,45 Millimolen im Liter, zeigt einen Gehalt an titrierbarer Säure von nur 7,4 g im Liter. Normale Weine mit einem solchen Säuregehalt haben nach *Th. Paul* und *A. Günther* eine Wasserstoffionenkonzentration von nur etwa 0,6 Millimolen im Liter. Unser Wein hat also einen viermal höheren *Säuregrad* als seinem *Säuregehalt* normalerweise entspricht, d. h. er muss eine überaus stark dissoziierte freie oder halbgebundene Säure aufweisen. Die beiden erwähnten von *Th. Paul* und *A. Günther* untersuchten Weine enthielten ausserdem nur 1,92 und 1,76 g Asche im Liter; unser Wein weist — von den verflüchtigten Anteilen an Chlor und Schwefelsäure abgesehen — einen Aschengehalt von 2,01 g im Liter auf. Durchweg haben aber normalerweise Weine mit höherem Aschengehalt einen niedrigeren *Säuregrad*, so dass in unserem Falle die Stärke der freien Säure auch nach dieser Richtung hin hoch bewertet werden muss. Von den beiden seitens *Th. Paul* und *A. Günther* untersuchten Weinen ist nach den oben angegebenen Analysenwerten für *Säuregehalt* und *Asche*, unter Berücksichtigung der von *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola* aufgestellten Berechnungen über den Bindungszustand der Säuren des Weines, insbesondere der Weinsäure, anzunehmen, dass sie eine sehr beträchtliche Menge an freier Weinsäure und Aepfelsäure enthalten. Dennoch erreicht ihr *Säuregrad* nur die Höhe von 1,27 beziehungsweise 1,61 Millimolen Wasserstoff im Liter. Wenn auch im vorliegenden Weine zufolge seines hohen Gehaltes an Schwefelsäure die Gegenwart von fast nur *freien* und von nur sehr wenig gebundenen organischen Säuren angenommen werden muss, so vermag

¹⁾ *Th. Paul* und *A. Günther*, a. a. O., zweite Abhandlung, S. 5.

doch dieser Gehalt an vorwiegend freien *organischen* Säuren bei der geringen Gesamtmenge an starken organischen Säuren — nur 1,92 g Weinsäure im Liter und sehr wenig Aepfelsäure — die hohe Dissoziationskonstante nicht zu erklären. Wir sind deshalb auch aus diesem Grunde gezwungen, die Gegenwart von andern stark sauren Stoffen, nämlich von primären Sulfaten oder von freier Schwefelsäure anzunehmen. Ohne uns auf sichere Zahlenangaben stützen zu können, glauben wir immerhin, dass primäres Sulfat allein diese starke Erhöhung des Säuregrades nicht zu bewirken vermöchte, sondern dass eher die Gegenwart auch von freier Schwefelsäure anzunehmen sei. Man könnte hier entgegenhalten, dass freie Schwefelsäure die Wasserstoffionenkonzentration des vorliegenden Weines gegenüber derjenigen normaler Erzeugnisse wohl noch stärker erhöhen müsste, als dies hier der Fall war. Aber es ist zu bedenken, dass die Dissoziation dieser freien Schwefelsäure durch die Sulfationen der in grossen Mengen vorhandenen primären Sulfate und durch die Wasserstoffionen aller übrigen Säuren stark zurückgedrängt sein muss.

Besser noch belehrt uns die *Leitfähigkeitstitrationskurve* nach *P. Dutoit* und *M. Duboux*¹⁾. Dieselbe unterscheidet sich in unserem Falle von derjenigen eines normalen Weines vor allem durch die ausserordentliche Länge und Steilheit des ersten absteigenden Astes. Ein solcher langer und steiler erster absteigender Ast deutet zunächst immer auf eine hohe Wasserstoffionenkonzentration, wie eine solche hier ja auch in der Tat durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers festgestellt wurde. Die zugefügte Barytlauge wird sich in erster Linie hauptsächlich mit der eventuell vorhandenen freien Schwefelsäure, dann mit den primären Sulfaten verbinden im Sinne der Gleichungen:



d. h. zunächst wird hauptsächlich die freie Schwefelsäure ausgefällt und an Stelle der stark leitenden Ionen H^+ , HSO_4' , SO_4'' treten die nicht leitenden Molekeln BaSO_4 und H_2O , daher das ausserordentlich steile Abfallen der Leitfähigkeit zu Beginn der Titration. Später wirkt die Barytlauge nach und nach auch auf die primären Sulfate vom allgemeinen Typus RHSO_4 (wo $\text{R} = \text{K}, \text{Na}, \frac{\text{Ca}}{2}$ usw.) und an Stelle der stark leitenden Ionen R^+ , HSO_4' und SO_4'' treten einerseits die nicht leitenden Molekeln BaSO_4 und H_2O , andererseits aber auch Verbindungen vom allgemeinen Typus $\text{R}(\text{OH})$, welche Basen sofort mit den Säuren des Weines leitende Salze geben. Daher haben wir einerseits ein starkes Abfallen der Leitfähigkeit, das aber dadurch gemildert ist, dass andererseits auch leitende Verbindungen sich bilden. So erklärt es sich, dass der erste absteigende Ast eine sehr steile Gerade dar-

¹⁾ *P. Dutoit* und *M. Duboux*, Dosage simultané des sulfates, de l'acidité totale et des matières tannantes dans le vin, Journ. de chim. et pharm., 1908, T. 46, p. 690—694. Weitere Literaturangaben siehe bei *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., S. 1072.

stellt, die nach unten in eine immer stärker gewölbte Kurve übergeht. Eben der Umstand, dass nicht ein nahezu gradliniges Abfallen mit mässiger Neigung beim ersten Aste der Leitfähigkeitskurve beobachtet wird, wie sonst gewöhnlich, sondern zunächst dieses sehr steile, dann das etwas flachere Absteigen spricht mit für die Wahrscheinlichkeit, dass hier neben primären Sulfaten auch freie Schwefelsäure anzunehmen sei.

Vom *lebensmittelpolizeilichen Standpunkte* aus ist noch hinzuzufügen, dass eine sichere Erklärung, wie die viele Schwefelsäure und das Eisen in den Wein hineingelangen, nicht gefunden werden konnte. Merkwürdigerweise ist nach Mitteilung der Direktion des Innern des Kantons Bern die Angelegenheit durch Richterspruch dahin erledigt worden, dass der Wirt freigesprochen und die Untersuchung gegen die liefernde Weinhandlung nicht durchgeführt wurde, weil seit der Lieferung des Weines fast ein Jahr verstrichen war. So konnte überhaupt nicht versucht werden, den Fall aufzuklären. Es wurde lediglich dem Wirte der weitere Ausschank des Weines verboten, dieser mit Essigsprit vergällt, aber zur Essigbereitung freigegeben.

Wir fassen zum *Schlusse* den Inhalt unserer Arbeit in seinen Hauptzügen folgendermassen zusammen:

1. Es wird dargelegt, wie die neueren physikochemischen Anschauungen vermuten lassen, dass die Schwefelsäure im Weine in Form sekundärer Sulfate vorliegt und wie physikochemische Messungen und Berechnungen dies bestätigen.

2. Den modernen Forschungen gegenüber werden die älteren Anschauungen über den Schwefelsäuregehalt des Weines zusammengestellt und es wird gezeigt, dass die Versuche, auf rein analytischem Wege die Frage nach dem Bindungszustande der Schwefelsäure im Weine zu beantworten, erfolglos sein müssen.

3. An einem verfälschten Weine, der sicher primäre Sulfate und wahrscheinlich freie Schwefelsäure enthält, wird gezeigt, dass seine Eigenschaften von denjenigen normaler Weine völlig abweichen,

- a) indem die Untersuchung und Bilanzierung der Weinasche ergibt, dass diese kohlenstofffrei statt kohlenstoffhaltig ist; dass sie pyro- und metaphosphathaltig statt orthophosphathaltig ist; dass sie chlorfrei statt chlorhaltig ist; dass ihr Gewicht geringer, anstatt, wie sonst, höher als der Mineralstoffgehalt ist;
- b) indem die Wasserstoffionenkonzentration des Weines ganz ausserordentlich hoch ist;
- c) indem die Leitfähigkeitstitrationskurve abnorm ist;
- d) indem im speziellen Falle die Asche zufolge ihres hohen Eisengehaltes auch keine wahre Alkalität nach *K. Farnsteiner* zeigt.

Damit wird ein weiterer Beweis aus dem Gegenteil geliefert, dass normale Weine primäre Sulfate und freie Schwefelsäure nicht enthalten.