

Ein Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Säuren des Weines : Bilanzierung von Weinen und Obstweinen

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **13 (1922)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984073>

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 EIDG. GESUNDHEITSAMT
TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10. — per Jahrgang. — Suisse fr. 10. — par année.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XIII

1922

HEFT 1/2

Ein Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Säuren des Weines.
Bilanzierung von Weinen und Obstweinen.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Schüttelt man die verdünnte wässrige Lösung einer Säure, wie z. B. Bernsteinsäure, mit einer bestimmten Menge Aether, so verteilt sich die Säure bei einer bestimmten Temperatur nach dem Verteilungssatz in ganz bestimmter Weise auf die beiden Lösungen.¹⁾ Wenn wir den Verteilungskoeffizienten kennen, so können wir aus der in den Aether übergegangenen Säuremenge einen Rückschluss auf die ursprünglich in der wässrigen Lösung befindliche Säuremenge ziehen.

Es schien uns nicht aussichtslos, auf dieses Verhalten eine Bestimmung der einzelnen Säuren des Weines zu gründen.

Die verschiedenen für uns in Betracht fallenden Säuren verhalten sich in Bezug auf ihren Verteilungskoeffizienten sehr verschieden. So fand man in einigen Vorversuchen beim Schütteln der verdünnten wässrigen Lösungen mit der 6fachen Aethermenge folgende prozentuale Mengen in der Aetherschicht:

Weinsäure	2,4 %
Aepfelsäure	9,1 %
Milchsäure	37,6 %
Milchsäurelacton	64,4 %
Bernsteinsäure	51,7 %

Die Unterschiede in der Verteilung der verschiedenen Säuren sind so gross, dass sie wohl als Grundlage für eine Trennung dienen können.

¹⁾ Vergl. *Ostwald-Luther*, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl., S. 261.

Die Essigsäure kommt für uns nicht in Betracht, da wir sie mit Wasserdampf abdestillieren und den Destillationsrückstand zu unserer Säuretrennung benutzen. Die Weinsäure geht nur zum kleinsten Teil in den Aether. Wir bestimmen diese Säure besonders nach der bewährten Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches und können daraus den geringen Anteil berechnen, welcher sich im Aetherauszug vorfindet. Es bleiben uns somit noch drei übrige Säuren: Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Milchsäure. Anfangs glaubte ich auch auf Milchsäureanhydrid Rücksicht nehmen zu sollen; da *Baragiola* und *Schuppli*²⁾ in ihrer Arbeit über die *Möslinger'sche* Milchsäurebestimmung eine 10 Minuten lange Verseifung mit Barytlauge vornehmen, um das eventuell vorhandene Lacton in die Säure überzuführen. Es stellte sich dann später heraus, dass Lacton nicht in irgendwie in Betracht fallenden Mengen im Weine vorkommt, ja, dass leider durch die Verseifung des Aetherauszuges ein gewisser Fehler entstanden war, welcher einem Teil unserer Analysen anhaftet.

Man ging so vor, dass man im Aetherauszug den Aether abdestillierte, den Rückstand titrierte, das vermeintliche Lacton, in Wirklichkeit Phosphatide und andere esterartige Verbindungen, verseifte, die überschüssige Lauge zurücktitrierte und die Natriumsalze mit Silbernitrat fällte. Dabei scheiden sich die Silbersalze der Weinsäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure aus, während das Silberlactat in Lösung bleibt. Durch Titration der Silbersalze bestimmen wir deren Gesamtmenge, durch Abzug derselben von der Säuremenge des Aetherextraktes erhalten wir die Milchsäure, welche somit bestimmt ist. Durch Subtraktion der Weinsäure von der Summe der als Silbersalze bestimmten Säuren bleiben Aepfelsäure und Bernsteinsäure übrig. Wenn wir die Summe der 4 Säuren kennen, so lässt sich die Aepfelsäure und die Bernsteinsäure nun mit Hilfe ihrer Verteilungskoeffizienten leicht berechnen.

Hiermit ist das Prinzip unserer Methode in groben Zügen dargelegt. Bis die Methode ausführbar war, mussten aber noch eine Reihe von Fragen abgeklärt werden, welche in 2 Gruppen geschieden werden können, 1. in die Bestimmung der Summe der 4 einzeln zu bestimmenden Säuren, 2. in die Ausarbeitung der Aetherextraktion und die Bestimmung der Silbersalze.

Vor allem musste man die Summe der 4 zu bestimmenden Säuren kennen. Titrieren wir einen Wein mit Natronlauge unter Tüpfeln mit Azolithminpapier, so wird der Anteil der 4 Säuren titriert, welcher in freiem Zustande vorliegt, ferner wird die Essigsäure neutralisiert, bis zu einem gewissen Grade werden es auch die gerbsäureartigen, schwachen Säuren und die Phosphorsäure. Um den an Basen gebundenen Anteil der organischen Säuren kennen zu lernen, bestimmen wir die Alkalität der Asche und das Ammonium.

Um die Summe der Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Milchsäure zu erfahren, müssen wir also von dem durch Titration erhaltenen

²⁾ Z. U. N. G. 1914, 27, 841.

Wert den Anteil abziehen, welcher durch die Phosphorsäure und die Gerbsäuren bewirkt wird, sowie auch die flüchtige Säure und zum Rest den Wert der Aschenalkalität und des Ammoniums addieren. Wir müssen also auch die Phosphorsäure und die Gerbsäure bestimmen und untersuchen, ein wie grosser Anteil davon bei der Säuretitration mitbestimmt wird.

Die Alkalität der Asche bestimmen wir nach dem früher von uns beschriebenen Verfahren³⁾ durch Lösen der Asche in überschüssiger Salzsäure, aufkochen und zurücktitrieren unter Verwendung verschiedener Indikatoren nach einander, Methylorange und Phenolphthalein. Nach der letzteren Titration wird CaCl_2 zugesetzt und die dadurch entfärbte Lösung wieder auf rot titriert. Wir bezeichnen die 3 Alkalitäten als a (mit Methylorange), b (mit Phenolphthalein) und c (mit Phenolphthalein und CaCl_2).

Die Verschiedenheit der 3 Werte wird durch die Gegenwart von Phosphaten bedingt. Methylorange schlägt um, wenn $\frac{1}{3}$ der Phosphorsäure neutralisiert ist, Phenolphthalein, wenn $\frac{2}{3}$ neutralisiert sind, vorausgesetzt, dass keine Calciumsalze zugegen sind. In Gegenwart von Calciumsalzen findet der Umschlag später statt, da sich dann bei der Titration tertiäres Calciumphosphat bildet. Wir bezeichnen die 3 Alkalitätswerte mit a , b und c . Unsere Titration mit CaCl_2 zusatz (c) gestattet uns, auch das letzte H-Jon der Phosphorsäure zu titrieren, indem die Phosphorsäure ganz in Tricalciumphosphat übergeht. Somit gibt die Alkalität c die Carbonat- bzw. Carbonat + Oxydmenge der Asche an; sie entspricht der *Farnsteiner'schen* oder wahren Alkalität.

Die Phosphorsäure kommt im Wein nach *Baragiola* als KH_2PO_4 vor. Demnach erhalten wir die Menge der an Alkali gebundenen organischen Säuren, wenn wir von der wahren Alkalität $\frac{2}{3}$ der Phosphorsäure abziehen. Dann kommen wir aber gerade zu der Alkalität a . Die Alkalität a gibt uns also die Menge der gebundenen organischen Säuren an. Die Phosphorsäure können wir aus diesen beiden Alkalitäten leicht berechnen, wie früher (l. c.) gezeigt wurde. Es ist $\text{PO}_4 = 3 \frac{(a-c)}{2}$.

Wenn wir nun den Wein direkt auf die gleiche Weise titrieren könnten, wie die in Säure gelöste Weinasche, so würde uns die Differenz $3 \frac{(a-c)}{2}$ ebenfalls die PO_4 anzeigen, falls ausser Phosphorsäure keine titrierbaren Säuren in dem Intervall zwischen dem Methylorange- und dem Phenolphthaleinumschlag zur Geltung kämen. Nun sind aber schwache Säuren vorhanden, welche beim Methylorangeumschlag erst zum kleinen Teil neutralisiert sind und weiter Lauge verbrauchen bis zur Rotfärbung des Phenolphthaleins, ja, die sich auch nach Zusatz von CaCl_2 weiter titrieren lassen ganz analog der Phosphorsäure. Diese gerbsäureartigen Verbindungen haben somit eine ähnliche Säurestärke wie Phosphorsäure bzw. wie primäres und sekundäres Phosphat. Diese schwachen Säuren können wir theoretisch fassen, wenn wir von der Differenz der Weintitrationen mit den beiden genannten Indikatoren die Differenz der Aschenalkalitätstitrationen $a-b$ abziehen.

³⁾ Diese Mitteilungen, 1916, 7, 81.

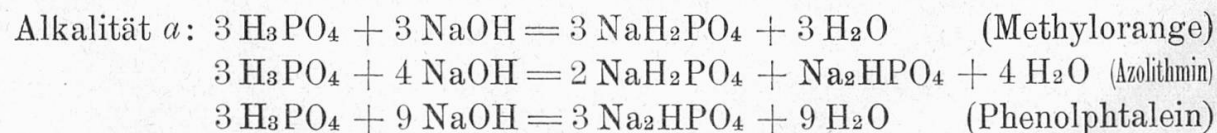
Nun können wir aber eine Titration mit Methylorange im Wein selbstverständlich nicht vornehmen; der Umschlag wäre nicht sichtbar. Wir verwenden deshalb Azolithmin, welches bei einem ähnlichen Punkt umschlägt. Mit Phenolphthalein lässt sich bei Weisswein und Obstwein ein Umschlag sehen, bei Rotwein unter günstigen Verhältnissen auch. Die Farbe des Rotweins geht bei der Titration zuerst in schiefergrau, dann in grün über und von grün in rot liesse sich der Umschlag schon feststellen. Nun aber absorbiert der nahezu neutralisierte Rotwein energisch den zugesetzten Indikator, so dass man eventuell vergebens auf den Umschlag wartet, weil längst kein verfügbarer Indikator mehr da ist.

Bei Weisswein und besonders bei Obstwein macht sich ein anderer Uebelstand geltend. Etwas bevor der eigentliche Farbumschlag eintritt, färbt sich der Wein allmählich orangerot. Diese Färbung kann leicht für den Umschlag gehalten werden, wodurch man unter Umständen zu wenig weit titriert. Da diese Färbung auf Oxydationserscheinungen zurückzuführen ist, hängt sie auch von der Schnelligkeit der Titration ab.

Diesen Schwierigkeiten bei der Phenolphthaleintitration konnte so begegnet werden, dass wir auf Phenolphthaleinpapier tüpfeln und zwar bis die erste, einen Augenblick deutlich sichtbare und dann gleich verschwindende Rotfärbung beim Aufbringen eines grossen Tropfens auf das Indikatorpapier eintritt. Mit Azolithmin tüpfeln wir auf die erste, auf neutralem Papier sichtbare, leichte bläuliche Färbung, also nicht etwa auf ein ausgesprochenes Blau. Bei phosphat- und gerbstoffreichen Weinen kann zwischen dem ersten bläulichen Ton und dem deutlich ausgesprochenen Blau eine Differenz von mehreren $\text{cm}^3 \frac{10}{10}$ Lauge auf 25 cm^3 Wein liegen.

Wir müssen nun untersuchen, wie viel Lauge die Phosphorsäure, die schwachen Säuren und der Weinfarbstoff bis zum Umschlag mit Azolithmin, wie viel sie von da an bis zum Phenolphthaleinumschlag verbrauchen.

Titrationsversuche mit primärem Kaliumphosphat zeigten uns, dass der Azolithminumschlag hier etwas später erfolgt, als derjenige mit Methylorange, nämlich wenn $\frac{1}{3}$ des zweiten H-Jons der Phosphorsäure neutralisiert ist. Wir haben also folgende Neutralisationspunkte:



Der Methylorangeumschlag von Phosphatlösungen erfolgt, wenn $\frac{3}{9}$, der Azolithminumschlag, wenn $\frac{4}{9}$ der H-Jonen der Phosphorsäure neutralisiert sind, wenn also $\frac{1}{9}$ der PO_4 mehr titriert ist, als mit Methylorange. Wir müssten somit $\frac{1}{9}$ der Phosphorsäure von der Alkalität a abziehen, um den hypothetischen Azolithminumschlag der Alkalität zu erhalten. Der Ausdruck $a - \frac{1}{9} \text{ PO}_4 - b$ gibt die Phosphorsäure an, welche zwischen dem Azolithmin- und dem Phenolphthaleinumschlag bei der Säuretitration zur Geltung kommt. Wenn wir unter A den Laugenverbrauch des Weines bei der Säuretitration

mit Phenolphthalein, unter B denjenigen mit Azolithmin verstehen, entspricht der Ausdruck $(A-B) - \left((a-b) - \frac{1}{9} PO_4 \right)$ der Differenz der Säuretitration mit den beiden Indikatoren nach Abzug der Phosphorsäure. Diese Differenz entspricht der Hauptmenge der schwachen gerbsäureartigen Säuren, aber nicht ihrer Gesamtmenge, denn diese Säuren verbrauchen z. T. schon vor dem Azolithminumschlag etwas Lauge.

Die schwachen Säuren können wir nicht in ihrer Gesamtheit isolieren. Wir wissen aber, dass sie zum Teil aus Gerbstoffen bestehen und haben deshalb eine gewisse Berechtigung, zu ihrer Berechnung die Zahlen zu verwenden, welche uns Gerbsäure lieferte.

Wir arbeiteten mit Gerbsäure von *Kahlbaum*, einem ums Jahr 1910 gekauften, anscheinend sehr reinen Produkt. Man titrierte je 0,2 g mit den beiden Indikatoren und fand auf 1 g berechnet mit

$$\begin{array}{l} \text{Phenolphthalein } A = 3,45 \text{ cm}^3 \text{ n-NaOH} \\ \text{Azolithmin } \quad B = 0,95 \text{ » } \quad \text{»} \end{array}$$

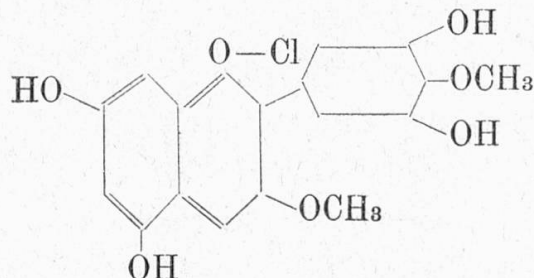
Somit ist $A-B = 2,5$. Wir müssten diese Differenz mit 1,38 oder rund mit 1,4 multiplizieren, um die Zahl 3,45, also A, den gesamten Laugenverbrauch der Gerbsäure mit Phenolphthalein, zu finden. In einer Formel ausgedrückt lautet dies: $1,4(A-B) = A$.

Der oben berechnete Ausdruck $(A-B) - \left((a-b) - \frac{1}{9} PO_4 \right)$ muss somit mit 1,4 multipliziert werden, um den Laugenverbrauch der schwachen Säuren zwischen dem Azolithmin- und dem Phenolphthaleinumschlag zu finden. Somit sind die schwachen Säuren in g im Liter

$$\text{Sw. S.} = 1,4 \left[(A-B) - \left((a-b) - \frac{1}{9} PO_4 \right) \right].$$

Jeder cm^3 n-Lauge entspricht 0,29 g schwacher Säure, als Gerbsäure berechnet. Diese Gleichung gilt für Weisswein und Obstwein. Bei Rotwein müssen wir uns das Verhalten des Rotweinfarbstoffs, des Oenins, näher ansehen.

Oenin ist nach *Willstätter* das Glycosid des Oenidins, welches letzterem, als Chlorid geschrieben folgende Formel zukommt:



Das Oenidin ist im Oenin mit 1 Molekül Traubenzucker verbunden. Das Oenin ist ein Phenopyriliumsalz. Im Wein findet es sich selbstverständlich nicht als Chlorid, sondern wohl hauptsächlich als Tartrat, in stark gegipsten Weinen wahrscheinlich auch als Sulfat vor. Es bildet nach *Willstätter* ein blaues Alkalisalz durch Besetzung der einen Hydroxylgruppe durch Alkali. Die Oxoniumgruppe ist darin unverändert erhalten. Durch überschüssiges Alkali wird die Verbindung aber rasch zerstört.

Zur Isolierung extrahiert *Willstätter* die Häute dunkelblauer Trauben mit kaltem Eisessig, fällt mit Aether, reinigt über das Pikrat und führt dieses in das Chlorid über. Ich verfuhr analog.

Die mit viel Wasser gewaschenen Häute blauer Trauben wurden bei 37° getrocknet und in der Kälte 3 Mal mit wenig Eisessig ausgezogen, indem man sie jeweilen 24 Stunden mit dem Lösungsmittel in Berührung liess. Die Lösung wurde filtriert und mit dem 4fachen Volumen Aether gefällt, der Niederschlag auszentrifugiert, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Dann löste man ihn in wenig Wasser, filtrierte, fällte das Filtrat mit Pikrinsäure und saugte das Oeninpikrat ab. Das Pikrat erfordert theoretisch ungefähr 5 % HCl zur Zersetzung. Man löste es in wenig 95 % igem Alkohol, setzte die doppelte theoretische Menge Salzsäure hinzu, fällte das Chlorid mit viel Aether, saugte es ab, löste es noch 2 Mal in Alkohol und fällte mit Aether. Zum Schluss wurde bei 37° getrocknet.

Auch aus dickem Coupierwein kann Oenin gewonnen werden. Man geht am besten so vor. Der Wein wird auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens abdestilliert, um den Alkohol, welcher das Oeninsalz leicht löst, zu entfernen. Der Rückstand wird mit wenig HCl versetzt, mit der berechneten Menge NaCl gesättigt und mit wenig Aether geschüttelt. An der Trennungsschicht der beiden Flüssigkeitsschichten scheidet sich der Farbstoff grossenteils ab. Man filtriert durch aufgeschwemmtes Filtrierpapier, wäscht mit wenig Wasser nach und reinigt wie oben über das Pikrat.

Der reine Farbstoff, in etwas Alkohol gelöst und mit Wasser verdünnt, schlägt mit einem Tropfen Natronlauge nach rein blau um. Man erhält die Farbe der blauen Trauben. Unreine Präparate geben grüne Färbungen mit Alkali.

Das Oenin ist einerseits das Salz einer Oxoniumbase, andererseits ist es eine schwache Säure, da es zur Salzbildung mit Alkali befähigt ist. Es tritt somit bei unsern Säuretitrationen auch als schwache Säure auf, ähnlich wie Gerbsäure.

Man führte einige Titrationsversuche mit Oeninchlorid aus und erhielt folgende Resultate.

Der Umschlag durch Tüpfeln auf Azolithminpapier ist wegen der Färbung der Lösung etwas schwer zu sehen. Er erfolgt ein wenig früher als der deutlicher sichtbare Farbenumschlag der Lösung selbst nach blau hin, den man am besten durch Tüpfeln auf Filtrierpapier feststellen kann. Auch der Phenolphthaleinumschlag ist nicht ganz leicht zu sehen in etwas konzentrierten Lösungen. Man fand folgende Zahlen, auf 1 g Oeninchlorid umgerechnet:

Umschlag auf Azolithminpapier . . .	2,44	cm ³	n-NaOH
» » Filtrierpapier . . .	2,87	»	»
» » Phenolphthaleinpapier .	7,86	»	»

Theoretisch würde 1 g Oeninchlorid 1,89 cm³ n-NaOH verlangen. Mit Azolithmin brauchte man somit das 1,3fache, mit Phenolphthalein das 4fache,

somit 1,3 bzw. 4 Moleküle NaOH bis zum Umschlag. Es scheint somit dem Farbumschlag mit Phenolphthalein die Neutralisation sämtlicher Phenolhydroxyle vorauszugehen.

Wir bestimmen das Oenin in den Rotweinen kolorimetrisch durch Vergleichung mit Oeninchloridlösung in verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure. Der Wein wird ebenfalls mit der entsprechenden Menge Salzsäure versetzt. Da der Wein in der Regel eine gelbliche Färbung hat, wird die Oeninlösung durch Pikrinsäurezusatz auf dieselbe Nuance gebracht.

Unsere Berechnungsformel der schwachen Säuren erhält nun durch die Gegenwart des Oenins eine Erweiterung. Wir müssen die dem Oeningehalt entsprechende NaOH-menge subtrahieren und zwar die NaOH-menge, welche zwischen dem Umschlag der beiden Indikatoren verbraucht wird, also $7,86 - 2,44 = 5,02$ oder $5,0 \text{ cm}^3$ für jedes g Oenin. Wir erhalten so:

$$\text{Sw. S.} = \left[(A - B) - \left((a - b) - \frac{1}{9} \text{PO}_4 \right) - \ddot{o} \right] \text{ wobei } \ddot{o} = \text{cm}^3 \text{ n-Oenin im Liter.}$$

Bei der Berechnung der schwachen Säuren haben wir einen Umstand unberücksichtigt gelassen. Wir haben angenommen, dass die Phosphorsäure der Asche derjenigen des Weines genau entspreche. Dies ist nun nicht ganz der Fall, da ein kleiner Teil davon als organische Phosphorsäure zugegen ist, die sich jedenfalls anders verhält, als die anorganische Säure. Ihre Menge ist aber so unbedeutend, dass sie keine wesentliche Rolle spielt.

Da wir nun die Menge der Phosphorsäure und der schwachen Säuren berechnen können und auch wissen, ein wie grosser Anteil davon bei der Titration mit Azolithmin mittitriert wird, ist es uns auch möglich, die Summe der übrigen, der stärkern titrierbaren Säuren festzustellen.

Dabei muss die Phosphorsäure auf das primäre Phosphat zurückgeführt werden; das geschieht, indem wir von der Azolithmintitration der Phosphorsäure $\frac{1}{9}$ abziehen.

Von den schwachen Säuren werden $\frac{\text{Sw. S.}}{1,4}$ zwischen der Azolithmin- und der Phenolphthaleintitration titriert, somit $\text{Sw. S.} - \frac{\text{Sw. S.}}{1,4}$ bis zum Azolithminumschlag. Dieser Ausdruck ist daher ebenfalls abzuziehen. Von Oenin sind $2,44$ oder rund $2,4 \text{ cm}^3 \text{ n}$ für jedes g zu subtrahieren. Somit haben wir für die titrierbaren stärkern organischen Säuren:

$$\text{bei Weisswein und Most } T_s = B - \left[\frac{1}{9} \text{PO}_4 + \left(\text{SwS} - \frac{\text{SwS}}{1,4} \right) \right]$$

$$\text{bei Rotwein } T_s = B - \left[\frac{1}{9} \text{PO}_4 + \left(\text{SwS} - \frac{\text{SwS}}{1,4} \right) + 2,4 \ddot{o} \right]$$

Addieren wir zu den titrierbaren stärkern organischen Säuren die gebundenen organischen Säuren, d. h. den Betrag der Alkalität a und des Ammoniums, so erhalten wir die gesamten stärkern organischen Säuren.

Wenn wir von den gesamten stärkern organischen Säuren die flüchtigen Säuren (Eg) abziehen, so bleiben die nicht flüchtigen organischen Säuren, Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Milchsäure. Wir bezeichnen sie mit S. Es ist somit $S = T_s + a + \text{NH}_4 - \text{Eg}$.

Befassen wir uns nun wieder mit der Aetherextraktion, deren Prinzip wir weiter oben auseinandergesetzt haben.

Zuerst dachte man daran, die Ausschüttelungen im Scheidetrichter vorzunehmen und mehrere Extraktionen hinter einander folgen zu lassen. Man hätte dann wohl aus dem Säureverbrauch der einzelnen Auszüge die einzelnen Säuren berechnen können, da von den leichtest extrahierbaren Säuren jedes folgende Mal bedeutend weniger mehr vorhanden gewesen wäre, als von den schwerer extrahierbaren.

Diesem Verfahren stellten sich aber praktische Schwierigkeiten in den Weg. Oefters entsteht zwischen der wässrigen und der ätherischen Schicht eine blasige Zwischenschicht, welche eine exakte Trennung verunmöglicht. Man müsste also einen aliquoten Teil der Aetherlösung verwenden und andererseits mit einem aliquoten Teil der wässrigen Schicht die zweite Extraktion vornehmen. Bei der dritten und vierten Extraktion würden sich diese aliquoten Teile stets verkleinern. Das müsste zu lästigen und zeitraubenden Rechnereien führen.

Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, dass die Temperatur bei der Ausschüttelung ziemlich genau berücksichtigt werden muss. So ergab eine Extraktion von 10 cm³ n/5-Bernsteinsäure mit 40 cm³ trockenem Aether

bei 8,5° einen Auszug, entsprechend 5,87 cm³ n/10 NaOH

» 18,5° » » » 5,23 » » »

Im Scheidetrichter lässt sich aber nicht gut bei bestimmter Temperatur arbeiten. Das Einstellen in ein Wasserbad ist gefährlich, weil durch eine Undichtheit des Glasstöpsels eine Diffusion stattfinden könnte. Man entschloss sich daher, die Ausschüttelung in Stöpselzylindern vorzunehmen und zwar bei einer Temperatur von 18° und nicht mehr als eine Extraktion vorzunehmen. Es wurden Vorversuche mit trockenem und mit feuchtem, über Wasser aufbewahrtem Aether vorgenommen. Letzterer eignet sich nicht, weil an Wasser übersättigte Lösungen entstehen können. Es ist daher trockener, über CaCl₂ aufbewahrter Aether anzuwenden. Nach dem Ausschütteln ist ein längeres Lagern bei der Versuchstemperatur nötig, um eine vollständige Klärung der Aetherschicht zu erzielen und zwar sind die Stöpselzylinder dabei nicht senkrecht, sondern möglichst schräg zu stellen, damit die Schichthöhe der fallenden Flüssigkeitströpfchen verringert wird. Ein Absetzen von 15 Minuten genügt zur vollständigen Trennung nicht immer; man liess daher stets 40 Minuten stehen.

Man musste sich nun für ein bestimmtes Verhältnis zwischen Extraktionsgut und Extraktionsmittel entschliessen. Damit die extrahierten Mengen nicht zu klein ausfallen, wählte man die 6fache Aethermenge, 150 cm³ Aether auf 25 cm³ Flüssigkeit. Dem entsprechend werden 200 cm³ fassende Schüttelzylinder verwendet.

Es war nun vorauszusehen, dass die an reinen Lösungen organischer Säuren aufgefundenen Verteilungskoeffizienten für den Wein bzw. seinen

Wasserdampfdestillationsrückstand nicht ohne weiteres Gültigkeit haben. Finden sich darin doch neben den Säuren noch Salze und eine bedeutende Menge Glycerin als Hauptbestandteile. Die gebundenen organischen Säuren müssen vor der Extraktion durch die berechnete Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Der Vorsicht halber wird man gerne einen gewissen Ueberschuss an Schwefelsäure verwenden. Es war deshalb notwendig, den Einfluss von Mineralsalzen und von Schwefelsäure auf die Extraktion zu studieren.

Man verwendete vorerst eine Säuremischung, wie sie etwa in Wein vorkommen kann. 25 cm³ der Lösung enthielten:

11,85 cm ³	$\frac{n}{10}$	Weinsäure
9,38 »	»	Aepfelsäure
14,73 »	»	Milchsäure und 2,34 cm ³ Lacton
2,34 »	»	Bernsteinsäure.

Tabelle 1.

Nr.	Zusätze	$\frac{n}{10}$ Säure im Extrakt von 100 cm ³	Differenz
1.	0	4,9	—
2.	0,05 g K ₂ SO ₄ 0,05 g Na ₂ HPO ₄	4,6	— 0,3
3.	0,05 g K ₂ SO ₄ 0,05 g Na ₂ HPO ₄ + 0,05 cm ³ conc. H ₂ SO ₄ = ca. 8,3 cm ³ n	5,2	+ 0,3
4.	25 cm ³ $\frac{n}{10}$ H ₂ SO ₄ ohne organische Säuren	0,05	—

Durch den Salzzusatz wurde die Säure im Extrakt vermindert. Daran ist nur das basische Phosphat schuld, K₂SO₄ hat, wie wir weiter unten sehen werden, eine gegenteilige Wirkung. Der Schwefelsäurezusatz bewirkt eine starke Vermehrung. Diese Säure selber geht dabei nicht in merkbarer Weise in den Aether, wie Versuch 4 zeigt.

Bei einer weitem Versuchsreihe wurden je 10 cm³ Milchsäurelösung, entsprechend 18,45 cm³ $\frac{n}{10}$, nach nahezu vollständiger Sättigung mit Salzen mit 60 cm³ Aether extrahiert und je 50 cm³ der Aetherlösung abdestilliert und titriert.

Tabelle 2.

Nr.	Zusätze	$\frac{n}{10}$ Säure im Extrakt	Differenz
1.	Ohne Zusatz	5,63	—
2.	3,5 g KCl	6,15	+ 0,52
3.	3,5 g NaCl	7,90	+ 2,27
4.	1 g Na ₂ SO ₄	5,88	+ 0,25
5.	1 cm ³ conc. H ₂ SO ₄	7,05	+ 1,42

Die verschiedenen Salze wirken recht verschieden. Herr Prof. *Ephraim* machte mich darauf aufmerksam, dass die Wirkung der Säuren und Salze darauf beruht, dass sie die Dissociation der organischen Säuren zurückdrängen. Dadurch wird die Menge der Neutalmoleküle vermehrt und nur diese sind es, die in den Aether gehen, nicht aber die Ionen.

Es wurden nun Versuche mit einem sogenannten Kunstwein vorgenommen. Um sich einigermaßen an natürliche Verhältnisse anzulehnen, nahm man als Muster die Analyse eines Weines von *Baragiola* und *Schuppli*⁴⁾ und stellte sich vor, der Wein sei mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand mit H_2SO_4 neutralisiert worden. Der Wein sollte im Liter 0,8 g KH_2PO_4 , 1,0 g K_2SO_4 , 0,13 g Na_2SO_4 , 0,5 g CaSO_4 , 0,86 g MgSO_4 und 10 g Glycerin enthalten. Man löste diese Stoffe aber in 200 cm³ auf. Etwas CaSO_4 blieb ungelöst. 10 cm³ der Lösung, auf 25 cm³ gebracht, entspricht 50 cm³ zur Hälfte abdestilliertem Wein. Unser Wein enthält noch keine organischen Säuren. Man muss sie erst noch zusetzen. Der Einfachheit halber arbeitete ich im Folgenden nur mit Milchsäure. Je 15 cm³ Milchsäurelösung, entsprechend 27,85 cm³ n und 10 cm³ der Kunstweinslösung, bezw. Wasser wurden verwendet.

Tabelle 3.

Nr.	Mischung	$\frac{n}{10}$ Säure im Extrakt
1.	15 cm ³ Milchsäure + 10 cm ³ Wasser	6,45
2.	15 » » + 10 » Kunstwein	5,98
3.	15 » » + 10 » Kunstwein, enthaltend 0,1 cm ³ concen- trierte H_2SO_4	6,73
4.	15 cm ³ Milchsäure + 10 cm ³ Kunstwein, enthaltend 0,1 cm ³ concen- trierte H_2SO_4 + 3,2 g K_2SO_4	7,15
5.	15 cm ³ Milchsäure + 10 cm ³ Kunstwein, enthaltend 1 cm ³ concen- trierte H_2SO_4	7,65
6.	15 cm ³ Milchsäure + 10 cm ³ Kunstwein, enthaltend 1 cm ³ concen- trierte H_2SO_4 + 3,2 g K_2SO_4	7,85
7.	15 cm ³ Milchsäure + 10 cm ³ Wasser, enthaltend 1 cm ³ concen- trierte H_2SO_4 + 3,2 g K_2SO_4	7,82

Die Bestandteile des Kunstweins, d. h. seine Phosphate, geben auch hier gegenüber Wasser eine Erniedrigung, Schwefelsäure bereits in der Menge von 0,1 cm³ eine Erhöhung von 0,75 cm³; ein weiterer Zusatz von 0,9 cm³ H_2SO_4 erhöht den Wert noch um 0,9 cm³. Der Zusatz von K_2SO_4 erhöht bei dem niedrigeren Schwefelsäuregehalt den Wert um 0,4, beim Höheren um 0,2 cm³. Dies zeigt uns, dass der Einfluss der Mineralsalze gering wird, wenn einmal auf andere Weise, durch H_2SO_4 -Zusatz, für sehr günstige Extraktionsbedingungen gesorgt ist. Deutlich geht dies auch aus der Vergleichung der Versuche 6 und 7 hervor. Bei Gegenwart von 1 cm³ conc. H_2SO_4 und 3,2 g K_2SO_4 spielt es kaum mehr eine Rolle, ob noch Bestand-

⁴⁾ Z. U. N. G. 1920, 39, 313.

teile des Kunstweins zugegen sind. Die Differenz macht nur $0,03 \text{ cm}^3$ aus. Daraus sehen wir, dass auch das Glyzerin des Kunstweins, dessen Einfluss wir nicht besonders geprüft haben, ohne Bedeutung wird, sobald genügend Neutralsalz und H_2SO_4 zugegen ist.

In einer weitem Versuchsreihe wurde mit bedeutend geringern Schwefelsäuremengen gearbeitet. Man sättigte auch hier stets mit K_2SO_4 und verwendete dieselbe Milchsäurelösung, wie im vorhergehenden Versuch.

Auf je 15 cm^3 Milchsäurelösung kommen:

Tabelle 4.

Nr.	Zusatz	$\frac{n}{10}$ Säure auf 100 cm^3 Aether
1.	10 cm^3 Kunstwein	5,98
2.	$9,75 \text{ »}$ » + $0,25 \text{ cm}^3$ n- H_2SO_4 + $3,2 \text{ g}$ K_2SO_4	6,38
3.	$9,5 \text{ »}$ » + $0,5 \text{ »}$ » + $3,2 \text{ g}$ »	6,55
4.	$9,0 \text{ »}$ » + $1,0 \text{ »}$ » + $3,2 \text{ g}$ »	6,73
5.	$8,0 \text{ »}$ » + $2,0 \text{ »}$ » + $3,2 \text{ g}$ »	6,80
6.	$9,9 \text{ »}$ » + $0,1 \text{ »}$ conc. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 4,4 \text{ cm}^3$ n + $3,2 \text{ g}$ K_2SO_4	7,15
7.	$9,0 \text{ »}$ » + $1,0 \text{ »}$ » » = $44,0 \text{ »}$ n + $3,2 \text{ g}$ »	7,85

Mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure steigt die Menge an extrahierter Säure. Man muss sich somit für einen gewissen Zusatz entschliessen. Derselbe muss so sein, dass eine Kleinigkeit zu wenig oder zu viel möglichst wenig ausmacht. Wenn wir unsere Werte in eine Kurve eintragen, ist dieselbe anfangs gebogen und bildet dann zwischen 1 und $4,4 \text{ cm}^3$ Schwefelsäure eine schwach ansteigende Gerade. Wir wählen den Säurezusatz von 2 cm^3 n- H_2SO_4 auf 25 cm^3 Flüssigkeit.

Als Salzzusatz wurde K_2SO_4 wieder verworfen, da es sich zeigte, dass es die Weinsäure teilweise als saures Tartrat ausscheidet, wodurch leicht unkonstante Mengen von diesen Säuren in den Aether gehen können. Man verwendet deshalb Na_2SO_4 . Die Löslichkeit dieses Salzes beträgt etwa 5% . Man nimmt je $1,25 \text{ g}$ wasserfreies Na_2SO_4 und 2 cm^3 n- H_2SO_4 auf 25 cm^3 bzw. $1,5 \text{ g}$ Na_2SO_4 und $2,4 \text{ cm}^3$ n- H_2SO_4 auf 30 cm^3 Weindestillationsrückstand. Unsere Säuren, mit diesen Zusätzen ausgeäthert, ergaben:

Weinsäure	$1,67 \%$
Aepfelsäure	$7,11 \%$
Milchsäure	$37,6 \%$
Bernsteinsäure	$48,5 \%$

Da wir jeweilen nicht die ganze Aetherlösung für unsere Titrationsen verwenden, sondern einen aliquoten, möglichst grossen Teil, müssen wir die Volumenänderung kennen, welche die Aetherlösung beim Ausschütteln mit dem konzentrierten, mit Na_2SO_4 und H_2SO_4 versetzten Wein erleidet.

Man schüttelte zu diesem Zweck 20 cm^3 mit den genannten Zusätzen versehenen Kunstwein bei 18° in einer Röse'schen Fuselröhre mit 120 cm^3

Aether und las nach vollständiger Trennung der Schichten das Volumen der wässrigen Lösung ab. Es war um $0,23 \text{ cm}^3$ gestiegen; somit würden 25 cm^3 um $0,29 \text{ cm}^3$ gestiegen sein und die Aetherlösung sich um dasselbe Volumen vermindert haben unter der sehr wahrscheinlich zutreffenden Voraussetzung, dass keine Kontraktion oder Ausdehnung des Aethers stattgefunden hat. Die Differenz ist so klein, dass wir, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, das Aethervolumen auch nach dem Ausschütteln als 150 cm^3 annehmen können.

Wir werden uns nun der Trennung der Bernsteinsäure, Weinsäure, Aepfelsäure und Milchsäure zu. Wie erwähnt, fällen wir den neutralisierten Aetherauszug mit Silbernitrat, wobei sich bernsteinsaures, weinsaures und äpfelsaures Silber ausscheiden, das milchsaure aber in Lösung bleibt. Wir trennen die ausgeschiedenen Silbersalze ab, zersetzen sie durch überschüssige $\frac{n}{20}$ -NaCl-Lösung und titrieren den Ueberschuss mit $\frac{n}{20}$ -AgNO₃ nach Moor zurück. Die quantitative Fällung der Säuren ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Alle drei Silbersalze sind in Wasser etwas löslich. So lösten sich nach kurzem Schütteln der frisch gefällten und mit Alkohol ausgewaschenen Silbersalze mit 100 cm^3 Wasser

$$\begin{aligned} 0,0040 \text{ g Bernsteinsäure} &= 1,35 \text{ cm}^3 \frac{n}{20} \\ 0,0424 \text{ g Aepfelsäure} &. = 12,65 \text{ cm}^3 \frac{n}{20} \\ 0,0609 \text{ g Weinsäure} &. = 16,25 \text{ cm}^3 \frac{n}{20} \end{aligned}$$

Durch einen grossen Ueberschuss von AgNO₃ lässt sich die Löslichkeit der Salze herabsetzen. Man erhält dann aber etwas zu hohe Resultate für die Bernsteinsäure, vermutlich infolge der Bildung eines Doppelsalzes, ohne dass aber für die beiden andern Säuren ganz richtige Werte erzielt werden.

Da wir die Absicht hatten, unsere bisherigen Ergebnisse an einem bestimmten Kunstwein nachzuprüfen, wurde vorderhand auf ein Mengenverhältnis der Säuren Rücksicht genommen, wie es etwa im Aetherauszug dieses Kunstweins vorlag. Man kam nach manchen Versuchen zu folgender Arbeitsweise.

Die $\frac{n}{10}$ Lösung der Natriumsalze der Säuren wurde mit dem halben Volumen $\frac{n}{5}$ -AgNO₃-Lösung gefällt und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen zentrifugiert. Der Niederschlag wurde in wenig Wasser aufgeschwemmt, nach einer weitem halben Stunde nochmals zentrifugiert, das Waschwasser abgegossen. Die zurückbleibenden Silbersalze wurden mit $\frac{n}{20}$ -NaCl-Lösung zersetzt und das überschüssige NaCl mit $\frac{n}{20}$ -AgNO₃ nach *Mohr* zurücktitriert.

Eine Mischung der Säuren, welche auf 10 cm^3 $0,24 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -Weinsäure, $0,70 \text{ cm}^3$ Aepfelsäure und $2,0 \text{ cm}^3$ Bernsteinsäure, insgesamt also $2,94 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -Säure enthielt, verbrauchte, nachdem der Silberniederschlag mit 2 cm^3 Wasser ausgewaschen worden war, $2,98 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -NaCl, nach dem Auswaschen des Niederschlages mit 3 cm^3 Wasser $2,90 \text{ cm}^3$. Der wahre Wert liegt zwischen drin. Man wusch daher stets mit $2,5 \text{ cm}^3$ Wasser aus.

Das richtige Resultat ist bedingt durch Kompensation mehrerer Fehler, die zwar an und für sich nicht gross, aber auch nicht ganz belanglos sind,

der Löslichkeit der Silbersalze, der Zurückhaltung von etwas AgNO_3 im ungenügend ausgewaschenen Niederschlag und des etwas zu hohen Wertes des bernsteinsauren Silbers. Bei wesentlich anderer Mischung der 3 Säuren ist das Resultat natürlich weniger richtig.

Die Zersetzung der Silbersalze bedarf noch einiger Worte. Die Silbersalze sind häufig dunkel gefärbt durch kleine Mengen von reduzierenden Körpern, die durch den Aether mit aufgenommen worden sind. Beim Schütteln mit Na-Cl-Lösung bleibt das AgCl oft in kolloidaler Lösung. Es genügt nun in der Regel ein kleiner Zusatz reinen (chlorfreien) Natriumnitrats, um die schönste flockige Fällung und eine für die Titration genügend helle Lösung zu erhalten. Man giesst die Lösung ab oder zentrifugiert, wäscht den Silberniederschlag mit etwas Wasser nach und titriert.

Mit der Bestimmung der Silbersalze haben wir nun alle nötigen Daten, um unsere Säuren zu berechnen.

Um die Aetherextraktion auszuführen, füllen wir den Dampfdestillationsrückstand von 50 cm^3 Wein nach Zusatz der berechneten Menge H_2SO_4 und Na_2SO_4 auf 30 cm^3 auf und schütteln davon 25 cm^3 , entsprechend $\frac{5}{6} \cdot 50 \text{ cm}^3$ Wein mit 150 cm^3 Aether aus. Von der Aetherlösung verwenden wir $120 \text{ cm}^3 = \frac{4}{5}$ der Aethermenge entsprechend $\frac{4}{5} \cdot \frac{5}{6} \cdot 50 = \frac{100}{3} \text{ cm}^3$ Wein zur Bestimmung der Säuren, des Lactons und der Silbersalze.

Wir nennen die Säuren des Aetherextraktes S_E , den Lactongehalt L_E und die aus den Säuren erhaltenen Silbersalze Ag_E , ersteres beides in $\text{cm}^3 \frac{n}{10}$, letzteres in $\text{cm}^3 \frac{n}{20}$ ausgedrückt. Durch Multiplikation mit 3, im letzteren Falle mit 1,5, werden die Werte auf $\text{cm}^3 n$ im Extrakt von 1 Liter Wein umgerechnet und mit S_E , L_E und Ag_E bezeichnet.

Aus L_E berechnet man, da vom Lacton 73,8 % in den Aether übergehen, die $\text{cm}^3 n$ -Lacton im Liter Wein (L) nach der Formel

$$L = \frac{L_E}{0,738}$$

Durch Multiplikation der cm^3 Lacton mit 0,072 ergeben sich g Lacton im Liter.

Die $\text{cm}^3 n$ -Milchsäure im Extrakt von 1 Liter (m_E) findet man nach der Formel

$$m_E = S_E - Ag_E$$

Daraus berechnen sich die $\text{cm}^3 n$ -Milchsäure im Liter Wein (m) nach der Formel

$$m = \frac{m_E}{0,376}$$

und die g Milchsäure im Liter durch Multiplikation von m mit 0,09.

Wir haben weiter oben die Gesamtsumme der 4 Säuren, als $\text{cm}^3 n$ im Liter ausgedrückt, mit S bezeichnet. Wenn wir ferner die $\text{cm}^3 n$ -Weinsäure mit w , Aepfelsäure mit a , Milchsäure mit m und Bernsteinsäure mit b bezeichnen, können wir folgende Gleichungen aufstellen:

$$w + a + m + b = S \quad (1)$$

$$a + b = S - (w + m) \quad (2)$$

Unter Berücksichtigung unserer Extraktionswerte (siehe S. 11) ergibt sich

$$0,0711 a + 0,485 b = Ag_E - 0,0167 w \quad (3)$$

Diese Gleichung mit 14,1 multipliziert gibt

$$a + 6,84 b = 14,1 (Ag_E - 0,0167 w) \quad (4)$$

$$- a \quad - b = - S + w + m \quad - (2)$$

$$5,84 b = 14,1 (Ag_E - 0,0167 w) + w + m - S \quad (5)$$

Somit sind die cm^3 n-Bernsteinsäure im Liter Wein:

$$b = 14,1 (Ag_E - 0,0167 w) + w + m - S \quad (6)$$

5,84

Die g Bernsteinsäure im Liter findet man durch Multiplikation von b mit 0,059.

Schliesslich ergeben sich die cm^3 n-Aepfelsäure im Liter Wein nach der Formel

$$a = S - (w + m + b)$$

und die g Aepfelsäure im Liter durch Multiplikation von a mit 0,067.

Bei Obstweinen, also bei Abwesenheit von Weinsäure, vereinfachen sich die beiden letzten Formeln etwas. Sie lauten dann

$$b = \frac{14,1 Ag_E + m - S}{5,84} \quad \text{und} \quad a = S - (m + b)$$

Die Methode wurde nun an einem Kunstwein geprüft. Man stellte ihn nach dem Muster des erwähnten Weines von *Baragiola* und *Schuppli* her, ohne sich aber pedantisch an jene Zusammensetzung zu halten. Man löste zum Liter

Alkohol abs.	70 cm^3
Glycerin	6 g
Dextrin	2 g
Invertzucker	1 g
Gerbsäure	0,2 g = 0,7 cm^3 n
KH_2PO_4	0,7 g = 15,45 cm^3 n PO_4
K_2SO_4	0,7 g
$MgSO_4$	0,4 g
NH_4Cl	0,2 g = 3,74 cm^3 n
$CaCO_3$	0,2 g = 4,0 cm^3 n
NaOH	10,0 cm^3 n
Weinsäure	2,625 g = 35,0 cm^3 n
Aepfelsäure	1,675 g = 25,0 cm^3 n
Milchsäure	3,6414 g = 40,46 cm^3 n
Lacton	0,6414 g = 8,80 cm^3 n
Bernsteinsäure	0,59 g = 10,0 cm^3 n
Essigsäure	0,48 g = 8,0 cm^3 n

Man löste zuerst KH_2PO_4 , K_2SO_4 , NH_4Cl , $MgSO_4$, Glycerin, Dextrin, Invertzucker und Gerbsäure hinter einander in Wasser, verdünnte auf ca. 500 cm^3 , setzte dann die Milchsäure und den Alkohol hinzu, dann das in

der Essigsäure gelöste CaCO_3 und schliesslich die Mischung von Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Natronlauge und füllte rasch zur Marke auf.

Bei der Analyse dieses Kunstweines war ein anderer, als der beschriebene Weg zur Bestimmung der schwachen Säuren versucht worden. Daher steht uns nur die Säuretitation mit Phenolphthalein zur Verfügung, die übrigens hier nicht durch Tüpfeln, sondern durch Beobachtung des Farbumschlags der Lösung ausgeführt worden war. Wir müssen also daraus den Azolithminumschlag berechnen durch Subtraktion von $a - \frac{1}{9} \text{PO}_4$ für die Phosphorsäure und von $\frac{\text{SwS}}{1,4}$ für den Gerbstoff.

Wir finden: Alkalität $a = 13,66$

$b = 7,56$

$c = 3,46$. Somit $\text{PO}_4 = 15,3 \text{ cm}^3 \text{ n}$ im Liter.

Titrierbare Säure mit Phenolphthalein $A = 110,1$

mit Azolithmin (ber.) $B = 105,2$

Daraus ergibt sich für die schwachen Säuren der Wert von $0,7 \text{ cm}^3 \text{ n}$

für die titrierbaren stärkern organischen Säuren . . . $103,3 \text{ cm}^3 \text{ n}$

Dazu addiert Alkalität a $13,66$

Ammonium (nicht bestimmt) $3,74$

Gesamte stärkere organische Säuren $120,70$

Abzüglich der Essigsäure $9,5$

Nichtflüchtige stärkere organische Säuren $S = 111,2 \text{ cm}^3 \text{ n i. L.}$

Durch Addition der 4 dem Kunstwein zugesetzten Säuren berechnet sich $S = 110,96$.

Bei der Ausschüttelung mit Aether wurde etwas Tierkohle zugesetzt, da es sich zeigte, dass die mit in den Aether gehende Gerbsäure die Titration störte.

Man fand folgende Werte:

$S_e = 8,07$ $S_E = 23,24$

$L_e = 2,42$ $L_E = 6,97$

$Ag_e = 2,53$ $Ag_E = 7,29$

Daraus erhalten wir folgende Werte für Lakton und Säuren. Wir setzen die berechneten Werte, d. h. die wirklich vorhandenen Gehalte gleich daneben.

Tabelle 5.

	Berechnet		Gefunden		
	$\text{cm}^3 \text{ n im L.}$	g im L.	$\text{cm}^3 \text{ n im L.}$	g im L.	Differenz in g im Liter
Weinsäure	35,0	2,63	34,9	2,62	— 0,01
Aepfelsäure	25,0	1,68	25,5	1,71	+ 0,03
Milchsäure	40,5	3,64	40,7	3,67	+ 0,03
Lakton	8,8	0,63	9,4	0,68	+ 0,05
Bernsteinsäure	10,0	0,59	10,1	0,59	0
Essigsäure	8,0	0,48	9,5	0,58	+ 0,10

Die Werte stimmen befriedigend.

Wie erwähnt, wurde beim Ausschütteln mit Aether etwas Tierkohle zugesetzt, um die Gerbsäure zurückzuhalten. Es zeigte sich, dass dies nicht nur bei diesem Kunstwein, sondern überhaupt bei Weinen und Obstweinen notwendig ist. Unterlässt man es, so wird die Titration der Säure und ganz besonders des Lactons im Extrakt leicht etwas unscharf, da etwas vor dem Neutralisationspunkt eine orangerote Färbung auftritt. Auch fallen die Silbersalze ohne Tierkohlezusatz meist dunkelbraun bis schwarz aus und bieten dann bei der Titration Schwierigkeiten, da man für die Rücktitration keine genügend hellen Lösungen erhält.

Der Einfluss der Tierkohle musste nun näher untersucht werden. Man suchte eine carbonatfreie und möglichst phosphatarmer Kohle zu verwenden, um nicht einen Teil der zugesetzten Schwefelsäure zu neutralisieren. Unser Produkt, welches von der Firma *Auer & Co.* in Zürich unter der Bezeichnung «Carbo animalis purum pro analysi» geliefert worden ist, entsprach diesen Forderungen.

Man schüttelte nun 2 verschieden konzentrierte Lösungen unserer 4 Säuren ohne und mit Tierkohlezusatz mit Aether aus und erhielt folgende Resultate:

1. Lösung: 2,6 g Weinsäure, 0,30 g Bernsteinsäure, 1,70 g Aepfelsäure ca. 5 g Milchsäure im Liter.

	Säure im Extrakt	Lakton im Extrakt
ohne Tierkohle	11,4	2,9
mit 1 g »	11,4	2,85

2. Lösung: Lösung 1, ca. auf das 4fache verdünnt.

	Säure im Extrakt	Lakton im Extrakt
ohne Tierkohle	4,5	—
mit 1 g »	4,5	—

Weniger günstig verliefen die Versuche mit Wein und Obstwein. Man fand hier mit steigendem Kohlezusatz sinkende Säuremengen im Extrakt. Man wählte in der Regel Zusätze von 0,25 und 0,5 g Tierkohle. Mit 0,25 g erhielt man stets Lösungen, die sich trotz einer leichten Färbung scharf titrieren liessen und meist hellbraune, manchmal auch nahezu weisse, gut zu behandelnde Silbersalze gaben; mit 0,5 g fielen die Lösungen farblos und die Silbersalze meist ganz weiss aus. Gelegentlich dunkelten sie später nach.

Im folgenden seien die Differenzen, die bei einer Anzahl von Obstweinen und Weinen mit verschiedenen Tierkohlezusätzen erhalten wurden, wiedergegeben und ebenso die aus den gewonnenen Zahlen berechneten Gehalte an den einzelnen Säuren.

Wir wählen aus den vielen uns zur Verfügung stehenden Analysen drei Obstweine mit steigendem Aepfelsäuregehalt, einen Weisswein und einen Rotwein.

Tabelle 6.

Tierkohle	S _E	L _E	Ag _E	Lakton g im L.	Milch- säure g im L.	Bernstein- säure g im L.	Aepfel- säure g im L.
1. Obstwein.							
0	26,25	4,13	7,85	0,40	4,32	0,78	1,32
0,25 g	27,75	3,00	7,59	0,29	4,63	0,79	1,02
0,5 g	26,55	3,51	7,44	0,34	4,38	0,74	1,33
2. Obstwein.							
0	27,36	3,02	10,08	0,28	3,95	0,47	5,85
0,25 g	25,63	2,88	10,85	0,28	3,38	0,47	6,22
0,5 g	24,19	4,46	11,16	0,43	3,00	0,52	6,50
3. Obstwein.							
0	19,20	2,76	—	0,27	—	—	—
0,5 g	17,19	2,76	16,25	0,27	0,22	0,64	10,37
1 g	15,84	2,71	15,77	0,26	0,02	0,55	10,62
1,5 g	15,29	2,78	14,02	0,27	0,29	0,34	10,66
4. Weisswein.							
0	16,42	3,31	7,17	0,32	2,12	0,71	0,99
0,25 g	15,98	3,31	7,80	0,32	1,88	0,77	1,02
0,5 g	15,78	3,31	7,55	0,32	1,89	0,73	1,05
5. Rotwein.							
0,25 g	17,86	4,18	14,26	0,42	0,83	1,48	1,74
0,5 g	17,42	4,03	14,20	0,39	0,74	1,45	1,84

Bei dem Rotwein fehlt das Resultat ohne Tierkohle, weil die Titration wegen der Färbung des Aetherextraktes unmöglich war, ebenso bei dem Obstwein Nr. 3 der Silberwert ohne Tierkohlezusatz. Ueberhaupt sind die ohne Tierkohle erhaltenen Werte etwas unsicher.

Mit steigendem Zusatz von Kohle wird immer mehr absorbiert. Das zeigt sich am deutlichsten bei der Gesamtsäure des Aetherextraktes, S_E, weniger deutlich beim Silberwert, Ag_E. Hier findet in einem Falle (Nr. 2) sogar ein Ansteigen statt. Die Titrationsen wurden hier durch Bildung kolloidalen Silbers erschwert.

Die Endresultate werden nicht so sehr beeinflusst, dass sie etwa unbrauchbar würden. Welche unserer Säuren hauptsächlich absorbiert werden, ist nicht leicht zu sagen. Die Aepfelsäure nimmt mit steigendem Kohlenzusatz überall zu. Dies rührt natürlich von unserer indirekten Berechnungsweise her, bei welcher diese Säure aus der Differenz berechnet wird.

Später, als die Verseifung des vermeintlichen Laktens fortgelassen wurde, erhielt man speziell für Ag_E befriedigendere Resultate, so bei einem Obstwein folgende Zahlen:

Tierkohle	S _E	Ag _E
0	28,50	6,68
0,125 g	26,88	6,68
0,25 g	26,76	6,75
0,5 g	26,70	6,75

Es sind im Wein und Obstwein esterartige Verbindungen vorhanden, welche direkt durch AgNO_3 nicht fällbar sind, wohl aber nach der Verseifung. Wird die Verseifung weggelassen, so stören sie weiter nicht.

Am wahrscheinlichsten sind die Säurewerte mit geringem Tierkohlenzusatz. Der Zusatz muss so bemessen sein, dass er die färbenden Stoffe genügend entfernt, um eine scharfe Titration zu ermöglichen. Bei Weisswein und Obstwein genügen dazu 0,25—0,3, bei Rotwein 0,4—0,5 g.

Man dachte auch daran, den Wein ohne Tierkohle auszuschütteln und erst den Aetherauszug damit zu versetzen. Der Obstwein Nr. 3 wurde so behandelt. Man schüttelte den Aetherauszug 5 Minuten lang mit 0,1 g Tierkohle und mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat, um die Ausscheidung von Flüssigkeitströpfchen beim nachherigen Filtrieren zu verhindern. Man filtrierte und verarbeitete das Filtrat in gewohnter Weise. Man fand:

0,23 g Lakton, 0,20 g Milchsäure, 0,22 g Bernsteinsäure und, aus der Differenz berechnet, 10,79 g Aepfelsäure.

Die starke Absorption, die sich besonders bei der Bernsteinsäure bemerkbar macht, zeigt, dass dieser Weg ungangbar ist.

Bei unserm Obstwein Nr. 3 ist das Verhältnis von Lakton zu Milchsäure auffällig und unwahrscheinlich. Während sonst das Lakton nur einen Bruchteil der Milchsäure ausmacht, beträgt es hier mehr, als die Milchsäure selber. Das Lakton ist überhaupt trotz dem stark wechselnden Milchsäuregehalt der verschiedenen Weine und Moste ziemlich konstant. Das führte uns auf den Gedanken, das, was wir als Lakton bestimmen, könnte irgend ein Ester sein. Sind Ester der stärkern Säuren vorhanden, so müssen die Gehalte an diesen Säuren zunehmen, wenn wir den Wein vor der Verarbeitung verseifen. Dann muss auch die Verseifung des Aetherextraktes kein Lakton mehr ergeben. Ist der gesuchte Körper aber Lakton, so muss nur die Milchsäure zunehmen, Lakton darf aber nach der Verseifung des Extraktes nicht mehr nachweisbar sein.

50 cm³ Obstwein Nr. 3 erforderten zur Neutralisation 6,95 cm³ n-NaOH. Man setzte 32 cm³ $\frac{n}{4}$, also einen ziemlichen Ueberschuss hinzu, erhitzte $\frac{1}{4}$ Stunde im siedenden Wasserbade, säuerte dann mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure an und destillierte die flüchtige Säure im Wasserdampf ab. Dann setzte man die berechnete Menge H_2SO_4 und Na_2SO_4 unter Berücksichtigung der schon zugesetzten NaOH und H_2SO_4 hinzu und führte die Aetherextraktion aus. Man fand:

	Essig- säure	Lakton	Milch- säure	Bernstein- säure	Aepfelsäure
Im unverseiften Most	0,17	0,27	0,22	0,64	10,37 g i. L.
Im verseiften Most .	0,16	0,20	0,15	0,62	10,43 g i. L.

Es wurde also an flüchtiger Säure, Milchsäure und Bernsteinsäure überall etwas weniger im verseiften Most gefunden. Die Differenzen liegen noch innerhalb der Versuchsfehlergrenze. Es sind also keine Ester der genannten

Säuren in irgendwie beträchtlicher Menge vorhanden. Das dürfen wir wohl annehmen, obschon unsere Verseifungsdauer etwas kurz bemessen war. Dies Resultat wurde bei einem ausserordentlich stark sauern Obstwein, der Ende April, also ca. 7 Monate nach der Kelterung, analysiert worden war, gefunden. Es dürfte wohl für Weine und Obstweine ganz allgemein zutreffen.

Unaufgeklärt bleibt hier der Umstand, dass das Lakton bei der Verseifung des Weines nicht verschwunden ist. Man konnte sich fragen, ob es vielleicht erst während der Analyse entstanden sei. Ueberhaupt müssen wir wissen, in welchem Grade eine Umwandlung der Milchsäure in ihr Anhydrid, oder des Anhydrids in die Säure im Verlaufe der verschiedenen Operationen unserer Analyse stattfinden kann.

Um den Einfluss der Wasserdampfdestillation zu prüfen, destillierte man eine Mischung von Milchsäure mit Weinsäure, welche in 50 cm^3 $23,85 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Milchsäure, $5,84 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Lakton und $13,2 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Weinsäure enthielt, mit Wasserdampf wie bei der Bestimmung der flüchtigen Säure. Die Säure des Rückstandes hatte um $0,45 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ zugenommen. Das Destillat verbrauchte $0,6 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ NaOH, ein blinder Versuch mit reinem Wasser $0,2 \text{ cm}^3$. Somit hatte sich die Milchsäure um $0,85 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ vermehrt, wovon $0,4 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ überdestilliert waren. Vom Lakton sind $14,5\%$ verseift worden.

Versuche über das Verhalten der ätherischen Auszüge wurden mit einem spanischen Weisswein vorgenommen.

1. Nach dem Ausschütteln und 40 Minuten langem Absitzen wird der Aether abdestilliert. Sobald der letzte Rest übergegangen ist, wird der Kolben gekühlt und der Destillationsrückstand titriert. Der Laugenverbrauch vor und nach der Verseifung beträgt:

$$S_e = 5,14 \quad L_e = 1,65 \quad \text{Summe} = 6,79.$$

2. Man arbeitet wie bei 1, lässt den abgekühlten Destillationsrückstand aber vor der Titration $\frac{1}{2}$ Stunde stehen.

$$S_e = 4,99 \quad L_e = 1,83 \quad \text{Summe} = 6,82.$$

3. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhitzt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade, kühlt und titriert.

$$S_e = 4,34 \quad L_e = 2,60 \quad \text{Summe} = 6,94.$$

Diese Versuche zeigen uns, dass schon durch Stehenlassen in ätherischer Lösung, noch viel mehr aber durch Erhitzen des Destillationsrückstandes Milchsäure anhydriert wird.

Folgende Versuche mit einem Apfelwein bestätigen dies. Hier hatte man den Aetherdestillationsrückstand wägen wollen, um eine Bilanz der Aetherextraktstoffe aufzustellen. Bei 3 Parallelversuchen arbeitete man ohne, mit 0,25 und mit 0,5 Tierkohle. Die Aetherlösungen wurden in 50 cm^3 Kölbchen in kleinen Portionen abdestilliert, die Kölbchen dann kürzere Zeit in einen Wasserdampftrockenschrank gebracht und gewogen.

Aus äussern Gründen erhitzte man die 3 Kölbchen verschieden lange Zeit. Man erhielt folgende Werte:

Erhitzungs- dauer	Lakton, als Milch- säure ber.	Milch- säure	Summe
Ca. 15 Minuten	0,37	2,86	3,23
Ca. 20 Minuten	0,46	2,81	3,27
Ca. 30 Minuten	0,68	2,44	3,12

Es ist demnach notwendig, sobald der Aether überdestilliert ist, den Kolben zu kühlen und den Rückstand zu titrieren. Der Vorsicht halber wurde die Destillation zudem stets in einem feuchten Kolben vorgenommen.

4. Um mögliche Veränderungen während der Dampfdestillation zu vermeiden, wurde diesmal der bei den Versuchen 1—3 verwendete Wein im Vacuum zum Syrup verdampft. Der Rückstand wurde unter Zusatz der berechneten Menge H_2SO_4 und Na_2SO_4 in der nötigen Menge Wasser gelöst. Ein kleiner Verlust liess sich nicht vermeiden, da der verwendete Destillationsapparat sehr geräumig und die zum Lösen zur Verfügung stehende Wassermenge sehr gering war. Die Aetherlösung wurde einerseits direkt destilliert, andererseits vor der Destillation 2 Stunden stehen gelassen. Man fand:

Sofort destilliert	$S_e = 5,09$	$L_e = 1,36$	Summe = 6,47
Nach 2 Stunden destilliert .	$S_e = 5,06$	$L_e = 1,40$	Summe = 6,46

Das Verhältnis von Säure zu Lakton ist hier etwas verschoben. Dies rührt offenbar daher, dass ein wenig Essigsäure im syrupösen Weindestillationsrückstand geblieben ist. Die Vacuumdestillation ist also ungeeignet für unsere Zwecke. Das 2 Stunden lange Stehen des Aetherausuges hat das Verhältnis von Lakton zur Säure nicht merkbar geändert. Die Aetherlösung hält somit im Gegensatz zum Destillationsrückstand ein längeres Stehenlassen aus.

Eine Laktonbildung ist also während des Analysenganges bei unsorgfältigem Arbeiten nicht ausgeschlossen, kann aber leicht vermieden werden.

Bei frühern Versuchen wurde die Verseifung während 10 Minuten vorgenommen mit meist $2-3 \text{ cm}^3$ überschüssiger $\frac{N}{10}$ -NaOH. Als nun eine zweite Verseifung angeschlossen wurde, erhielt man höhere Zahlen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

S_e	L_e , 10 Min. verseift	L_e , weitere 30 Min. verseift	Summe L_e
5,14	1,55	0,10	1,65
4,99	1,47	0,36	1,83
4,34	1,65	0,95	2,60

Es sind dies die oben erwähnten Versuche, bei welchen durch Stehenlassen bzw. Erhitzen des Aetherdestillationsrückstandes eine Erhöhung des Laktone erzielt worden war. Je höher der Laktongehalt, desto grösser ist der bei nur 10 Minuten langem Erhitzen entstandene Fehler:

Nach diesen Versuchen glaubte man in Zukunft stets $\frac{1}{2}$ Stunde verseifen zu müssen. Man behandelte so einen spanischen Weisswein und erhielt einen ausserordentlich hohen Laktonwert. Darauf liess man zur Kontrolle

die Verseifung weg und nun stimmten plötzlich die Werte für die übrigen Säuren durchaus nicht mehr mit den Werten des verseiften Weines. Man erhielt folgende Zahlen:

	S_E	L_E	Ag_E	m_E	L	m	b	a
Unverseift	15,6	—	7,17	8,46	—	21,15	11,38	15,68 cm ³ n i. L.
Verseift	15,96	8,55	13,62	2,34	11,56	5,85	24,04	» » » »

Durch die $\frac{1}{2}$ stündige Verseifung des Aetherextraktes ist der Silberwert von 7,14 auf 13,57 hinaufgeschneilt. Dadurch hat sich die Differenz $S_E - Ag_E = m_E$ stark verringert, der Milchsäuregehalt ist stark herabgedrückt. Durch die Erhöhung von Ag_E ist auch die Bernsteinsäure verdoppelt worden. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass durch die Verseifung Säuren entstanden sind, welche schwer lösliche Silbersalze geben. Ob neben diesen Säuren noch Milchsäure entstanden ist, ob also Lakton zugegen ist, sollte der folgende Versuch zeigen.

200 cm³ unseres spanischen Weissweines wurden auf ein kleines Volumen abdestilliert, auf 25 cm³ gebracht und mit 150 cm³ Aether extrahiert. Der Aether wird abdestilliert, der Rückstand mit $\frac{n}{4}$ Lauge titriert, wozu 11,95 cm³ nötig sind. Man bringt die neutralisierte Lösung auf 25 cm³ und extrahiert sie mit 150 cm³ Aether. Nun sollte man nur noch Lakton bezw. Ester im Extrakt haben. Der Aetherdestillationsrückstand verbraucht auch nur 0,1 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH bis zum Umschlag mit Phenolphthalein. Man verseift ihn, stellt die schwer löslichen Silbersalze dar und titriert sie.

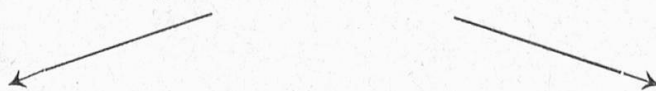
Die mit Aether extrahierte Lösung der Natriumsalze wird nochmals mit 150 cm³ Aether ausgezogen, der Aether abdestilliert, der Rückstand verseift und die schwer löslichen Silbersalze gefällt und titriert.

Da wir wissen, wie viel % des Laktons bei jeder Extraktion durch die 6fache Aethermenge aufgenommen wird, können wir berechnen, wie viel Lakton im höchsten Falle in unserm Wein vorhanden ist. Als Extraktionsfaktor des Laktons wurde bei Abwesenheit von H₂SO₄ und Na₂SO₄ 64,4 gefunden.

Wir geben unsere Werte in cm³ n im Liter an.

Extraktion des Weines.

Berechnete Laktonmenge im Extrakt = 64,4% des Gesamtlaktons.



1. Extraktion des Extraktes.

Ber. Laktonmenge: $64,4 \cdot 0,644 = 41,47\%$

Die Verseifung ergibt:

2,425 cm³ n-NaOH

1,45 cm³ n unlösliche Ag-Salze

0,975 cm³ n lösliche Ag-Salze

2. Extraktion des Extraktes.

Ber. Laktonmenge: $(64,4 - 41,47) \cdot 0,644 = 8,32\%$

Die Verseifung ergibt:

1,625 cm³ n-NaOH

0,785 cm³ n unlösliche Ag-Salze

0,84 cm³ n lösliche Ag-Salze

Eventuell vorhandenes Lakton muss in den löslichen Silbersalzen stecken. Wenn wir einerseits die berechneten Prozentgehalte, andererseits die gefun-

denen löslichen Silbersalze von einander subtrahieren, finden wir: $41,47 - 8,32 = 33,15\%$, Lakton entspricht $0,975 - 0,84 = 0,135 \text{ cm}^3 \text{ n}$ oder das gesamte Lakton entspricht $0,40 \text{ cm}^3 \text{ n}$. Somit können im Liter unseres Weines höchstens $0,4 \text{ cm}^3 \text{ n}$ oder $0,03 \text{ g}$ Lakton vorhanden sein. Es ist aber wahrscheinlich, dass es sich auch hier nicht um Lakton, sondern um andere Säuren handelt. Das Ausgangsmaterial war zu knapp, um den Versuch durch fortgesetzte Extraktionen noch weiter zu führen. Man hätte dabei jedenfalls die obere mögliche Grenze für den Laktongehalt noch weiter herabdrücken können. Unser Resultat zeigt uns jedoch zur Genüge, dass Lakton nicht in irgendwie beträchtlichen Mengen im Wein vorkommt, dass wir also nicht darauf Rücksicht zu nehmen haben. In Zukunft wird die Verseifung weggelassen. Natürlich sind alle unsere unter Verseifung erhaltenen Resultate fehlerhaft, aber längst nicht in dem Masse, wie es nach der weiter oben gegebenen Zusammenstellung der Zahlen ohne und mit Verseifung den Anschein haben könnte. Früher wurde ja stets nur 10 Minuten lang verseift und da hatten ja die vermeintlichen Laktongehalte nirgends den hohen Wert erreicht, wie bei unserm spanischen Weisswein bei $\frac{1}{2}$ stündiger Verseifung.

Die Ester wurden nun noch einer Untersuchung unterworfen.

200 cm^3 unseres spanischen Weissweines werden auf 20 cm^3 abdestilliert, der Rückstand wird 4 Mal mit der 6fachen Menge Aether ausgeschüttelt. Der Destillationsrückstand der Aetherlösung scheidet beim Versetzen mit Wasser einen fettigen Körper ab. Man neutralisiert mit $\frac{n}{4}$ NaOH, setzt $0,25 \text{ g}$ Tierkohle zu und extrahiert wieder 4 Mal mit dem 6fachen Volumen Aether. Man destilliert den Aether ab, verseift den Rückstand durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen mit $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ KOH, wovon $3,55 \text{ cm}^3$ verbraucht werden. Dieser Verseifungswert ist bedeutend geringer, als er nach dem vorherigen Versuch zu erwarten war. Somit musste die Tierkohle einen beträchtlichen Teil der Ester absorbiert haben.

Ein Teil unserer neutralisierten Lösung wird verdampft, verascht, die Asche wird in HNO_3 gelöst und mit Ammonmolybdat geprüft. Eine positive Reaktion zeigt Phosphorsäure an.

Ein anderer Teil der Lösung wird auf Weinsäure geprüft, indem man ihn analog der Vorschrift der Weinsäurebestimmung des Schweizerischen Lebensmittelbuches behandelt. Es tritt selbst nach einigen Tagen keine Spur einer Ausscheidung von Weinstein auf. Es ist somit auch nicht wahrscheinlich, dass etwa Ester der Aepfelsäure, Bernsteinsäure oder Milchsäure vorkommen, jedenfalls nicht in Mengen, die bei unserer Bestimmung quantitativ irgendwie in Betracht fallen.

Man untersuchte nun das Filtrat der Silberfällung von 3 Bestimmungen von spanischem Weisswein. Die Bestimmungen waren ohne Verseifung vorgenommen worden, somit mussten sich die gesuchten Ester in diesem Filtrate vorfinden. Man schüttelte es 5 Mal mit ungefähr derselben Menge Aether aus, trocknete die Aetherlösung mit Na_2SO_4 und destillierte den Aether ab. Der Rückstand bestand aus einem wachsartigen Körper. Man trennte ihn

in einen wasserunlöslichen und einen wasserlöslichen Anteil, konstatierte, dass beide bei der Verseifung etwas NaOH verbrauchten, veraschte beide und fand in beiden Fällen Phosphorsäure in der Asche.

Der wachsartige Anteil dürfte ein Phosphatid sein, der wässrige Anteil vielleicht eine Glycerinphosphorsäure, vielleicht auch ein anderer Phosphorsäureester. Die käufliche Glycerinphosphorsäure geht nur sehr wenig in den Aether.

Man prüfte nun Gerbsäure auf ihr Verhalten nach der Verseifung.

25 cm³ einer Lösung, enthaltend 0,06 g Gerbsäure «Kahlbaum», wurde unter Zusatz von H₂SO₄ und Na₂SO₄ mit 150 cm³ Aether extrahiert. Je 50 cm³ Aetherlösung wurden vor und nach dem Verseifen titriert und in das Silbersalz übergeführt.

1. Vor der Verseifung. Das Silbersalz ist schwarz, enthält kolloidales Silber und ist nicht scharf zu titrieren. Man findet $S_e = 0,68 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$, $Ag_e = 0,25 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$.

2. Nach der Verseifung. Man verseift den Destillationsrückstand während $\frac{1}{2}$ Stunde mit 15 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH. Das Silbersalz ist gelb gefärbt und lässt sich ziemlich gut titrieren. Man findet Verseifungswert = 5,3 cm³ $\frac{n}{10}$, $Ag_e = 3,85 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$.

Die Gerbstoffe verbrauchen somit nach der Verseifung erheblich Lauge, täuschen also Lakton vor. Ferner bilden sie viel unlösliches Silbersalz, wodurch Bernsteinsäure vorgetäuscht wird.

Auch die aldehydschweflige Säure wurde geprüft. Sie geht zu ca. 17% in den Aether, gibt direkt kein unlösliches Silbersalz, wohl aber nach der Verseifung.

Unsere Tabelle Nr. 7 (S. 24/25) gibt alle diejenigen Analysen wieder, welche bei 10 Minuten langer Verseifung des Aetherextraktes ausgeführt worden sind. Der Verseifungswert ist als Lakton berechnet, obgleich es sich ja gezeigt hatte, dass es sich nicht um diese Verbindung handeln kann.

Bei der $\frac{1}{2}$ stündigen Verseifung des spanischen Weissweins hatte sich ergeben, dass einem Laktongehalt von 10,56 eine Erhöhung von Ag_E um 6,46 entsprach. Wenn wir annehmen, dass dies Verhältnis allgemein zutrifft, so würde jedes cm³ Lakton 0,61 Ag_E entsprechen. Die Laktonwerte schwanken bei unsern Weinen zwischen 1,44—5,58, im Mittel betragen sie 4,05. Dies würde eine Erhöhung von Ag_E um 0,88—3,40, im Mittel 2,47 ausmachen.

Wir haben bei einem Obstwein, Nr. 5 unserer Tabelle, berechnet, wie gross der dadurch entstandene Fehler ist. Wir haben g im L.

	S_E	L_E	Ag_E	m_E	m	b	a	m	b	a
Gefunden .	27,75	3,0	7,59	20,16	50,40	13,25	16,35	4,54	0,78	1,10
Korrigiert .	27,75	—	5,12	22,63	56,57	8,35	15,08	5,09	0,49	1,01

Der vermeintliche Laktongehalt hat also die Milchsäure wesentlich erniedrigt, die Bernsteinsäure wesentlich und die Aepfelsäure ein wenig erhöht

Tabelle 7.

	1. Obstwein Apfel Waldhölfler		2. Obstwein Apfel Verschiedene Sorten		3. Obstwein Apfel, Garten- und Rosenäpfel		4. Obstwein gemischt, ² / ₃ Nägeliäpfel ¹ / ₃ Wasserbirnen		5. Obstwein Birnen Halbmöstler	
	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.
Bilanz der Extraktstoffe.										
Carbonatfreie Asche	1,68	—	1,57	—	1,75	—	1,63	—	1,81	—
Direkt reduz. Zucker	2,46	—	1,80	—	1,95	—	1,17	—	1,86	—
Uebrige Kohlenhydrate abzüglich Zucker des Oenins	—	—	0	—	0	—	0,27	—	—	—
Glycerin	—	—	3,02	—	2,84	—	3,60	—	2,91	—
Protein	—	—	0,13	—	0,12	—	0,11	—	0,12	—
Ammonium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
¹ / ₂ Essigsäure	0,08	—	0,22	—	0,22	—	0,19	—	0,81	—
Weinsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Äpfelsäure	10,62	154,73	6,22	92,91	4,63	69,04	1,77	26,48	1,02	15,2
Bernsteinsäure	0,55	10,88	0,47	8,78	0,71	12,04	0,81	13,65	0,79	13,4
Milchsäure	0,20	2,39	3,38	37,51	3,05	33,88	4,58	50,87	4,63	51,4
Lakton	0,27	3,74	0,28	3,9	0,37	5,11	0,20	2,83	0,29	4,06
Schwache organ. Säuren Oenin, säurefrei	1,05	3,64	0,90	3,09	0,80	2,76	1,74	6,00	0,99	3,31
Summe der Extraktstoffe	—	—	17,99	—	16,44	—	16,11	—	15,23	—
Gefundener Extrakt	29,0	—	25,7	—	26,2	—	22,8	—	25,4	—
Differenz	—	—	-7,71	—	-9,76	—	-6,69	—	-10,17	—
Weitere Bestimmungen.										
Spezifisches Gewicht	1,0034		1,0028		1,0028		1,0017		1,0028	
Alkohol	6,16 Vol.0/0		5,70 Vol.0/0		5,70 Vol.0/0		5,55 Vol.0/0		5,63 g. i. L.	
Asche	2,64	—	2,60	—	2,77	—	2,68	—	2,76	—
Aschenalkalität:										
a) (Methylorange)	—	36,2	—	39,1	—	37,8	—	39,2	—	36,8
b) (Phenolphthalein)	—	33,5	—	35,5	—	35,0	—	36,2	—	33,0
c) (CaCl ₂)	—	32,16	—	34,2	—	33,9	—	35,1	—	31,5
Phosphorsäure (aus Al- kalität)	—	6,06	—	7,35	—	5,85	—	6,15	—	7,95
Flüchtige Säure	0,17	2,8	0,43	6,8	0,44	7,4	0,37	6,2	1,61	26,9
Gesamtsäure:										
A (Phenolphthalein)	—	138,0	—	113,5	—	90,12	—	67,0	—	71,8
B (Azolithmin)	—	134,0	—	108,5	—	86,00	—	60,4	—	77,2
Titrierbare stärkere or- ganische Säuren	—	132,9	—	106,8	—	84,56	—	58,0	—	70,09
Gesamte stärkere orga- nische Säuren	—	168,1	—	145,9	—	122,36	—	97,2	—	106,89
Nichtflüchtige stärkere org. Säuren (Weinsäure, Äpfelsäure, Bernstein- säure, Milchsäure)	—	166,7	—	139,2	—	114,96	—	91,0	—	80,0

6. Obswein Apfel und Birnen		7. Weisswein La Côte		8. Weisswein Boudry		9. Rotwein Priorato		10. Rotwein Alicante		11. Rotwein Americano		19. Rotwein Mâcon	
g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.	g. i. L.	cm ³ n. i. L.
1,59	—	1,54	—	1,37	—	2,12	—	2,10	—	1,28	—	1,78	—
0,45	—	1,00	—	1,00	—	1,18	—	1,81	—	1,20	—	2,36	—
0,14	—	0,14	—	0,54	—	0,63	—	1,78	—	0	—	0,30	—
4,10	—	5,97	—	6,50	—	6,57	—	10,21	—	3,49	—	5,31	—
0,12	—	1,26	—	0,38	—	2,21	—	1,74	—	0,48	—	0,72	—
—	—	0,01	0,74	0,01	0,74	0,07	3,63	0,01	0,62	0,01	0,5	0,02	0,54
0,54	—	0,33	—	0,15	—	0,98	—	0,42	—	0,27	—	0,38	—
—	—	1,82	24,3	2,66	35,5	2,29	30,58	1,20	16,0	2,34	31,2	2,84	37,9
0,59	8,86	1,02	15,20	3,64	54,37	0,20	2,98	1,39	20,69	3,70	55,24	2,34	34,95
0,82	13,83	0,77	13,02	0,83	14,11	0,81	13,64	0,62	10,48	0,30	5,08	0,93	15,78
4,33	48,14	1,88	20,87	1,22	13,59	2,10	23,37	2,64	29,26	1,83	20,28	1,76	19,51
0,24	3,22	0,32	4,48	0,40	5,54	0,29	4,02	0,40	5,58	0,34	4,75	0,10	1,44
1,74	5,67	0,88	3,05	1,14	3,97	5,30	18,26	4,50	15,53	2,24	7,71	1,11	3,84
—	—	—	—	—	—	1,95	—	1,46	—	0,56	—	0,54	—
14,66	—	16,94	—	19,74	—	26,70	—	30,28	—	18,04	—	20,44	—
17,5	—	16,6	—	20,4	—	26,9	—	31,2	—	20,4	—	23,8	—
-2,84	—	+0,34	—	-0,66	—	-0,20	—	-0,92	—	-2,36	—	-3,36	—
0,9993		0,9923		0,9966		0,9960		0,9953		0,9997		0,9979	
5,78 Vol.‰		9,32 Vol.‰		8,64 Vol.‰		11,77 Vol.‰		14,20 Vol.‰		6,09 Vol.‰		8,89 Vol.‰	
2,59	—	1,76	—	1,64	—	2,84	—	2,85	—	1,98	—	2,15	—
—	35,4	—	15,0	—	17,6	—	30,9	—	32,44	—	27,9	—	21,3
—	33,6	—	8,8	—	11,0	—	26,5	—	26,86	—	24,3	—	15,6
—	33,3	—	5,5	—	9,1	—	24,1	—	24,86	—	23,2	—	14,0
—	3,15	—	14,25	—	12,75	—	11,2	—	11,4	—	6,05	—	10,95
1,07	17,8	0,66	11,0	0,30	5,0	1,97	32,8	0,84	14,0	0,53	8,9	0,76	12,7
—	61,4	—	77,8	—	114,0	—	102,6	—	87,1	—	108,2	—	113,6
—	55,2	—	71,0	—	106,0	—	79,6	—	66,4	—	96,4	—	102,4
—	53,23	—	68,55	—	104,2	—	68,8	—	57,4	—	92,29	—	99,0
—	88,63	—	84,29	—	122,6	—	103,4	—	90,4	—	120,69	—	120,84
—	70,83	—	73,3	—	117,6	—	70,6	—	76,4	—	111,8	—	108,14

Bevor man nun eine neue Serie von Wein- und Obstweinanalysen, diesmal ohne Verseifung des Aetherextraktes, ausführte, suchte man die Bestimmung der Silbersalze zu verbessern. Das bisher geübte Verfahren war, wie erwähnt, noch recht mangelhaft.

Es zeigte sich, dass die Silberniederschläge in Alkohol und auch in AgNO_3 -Lösung bedeutend weniger löslich sind, als in Wasser; man versuchte daher, sie mit diesen Flüssigkeiten auszuwaschen.

Man verwendete in der Regel $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{20}$ Lösungen der Natriumsalze der Säuren. Dazu setzte man 5 cm^3 Wasser, fällte mit $1,5 \text{ cm}^3 n\text{-AgNO}_3$, zentrifugierte nach $\frac{1}{2}$ Stunde, goss die Flüssigkeit ab, schüttelte den Rückstand mit der Waschflüssigkeit, zentrifugierte wieder, zersetzte den Rückstand durch Schütteln mit überschüssigem $\frac{n}{20}$ NaCl und titrierte den Ueberschuss mit $\frac{n}{20}$ AgNO_3 -Lösung zurück. Man erhielt folgende Werte:

Tabelle 8.

	Bernsteinsäure	Weinsäure	Aepfelsäure
Man wäscht mit:			
10 cm^3 95%igem Alkohol	10,32	10,02	9,87
	10,25	10,00	9,87
15 cm^3 50%igem Alkohol	10,17	—	—
10 cm^3 40%igem Alkohol	—	9,87	—
10 cm^3 30%igem Alkohol	—	9,67	—
15 cm^3 20%igem Alkohol	10,04	8,82	—
Man schüttelt kräftig mit:			
15 cm^3 95%igem Alkohol	10,17	—	—
15 cm^3 50%igem Alkohol	10,12	—	—
15 cm^3 20%igem Alkohol	9,82	—	—
Man wäscht mit:			
$10 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}$ AgNO_3	—	9,54	—
$10 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ AgNO_3	—	9,72	—
$10 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}$ AgNO_3 in 20%igem Alkohol .	10,07	9,90	—

Mit sinkendem Gehalt des Waschalkohols nehmen die Werte ab, ebenso bei sinkendem Gehalt der Wasch-Silbernitratlösung. Gleichzeitige Anwesenheit von Alkohol und Silbernitrat wirkt erhöhend gegenüber den einzelnen Komponenten. Bei der Bernsteinsäure sind die Werte in der Regel etwas zu hoch, bei der Aepfelsäure und Weinsäure zu niedrig.

Bei allen diesen Versuchen wirkte der Umstand störend, dass nach dem Zentrifugieren immer ein kleines Häutchen von Silbersalz auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, welches man mit abgiesst. Dadurch entsteht ein Verlust. Auch sind die Lösungen oft etwas trüb, hauptsächlich da, wo besonders stark geschüttelt worden ist. Auch bleibt immer ein kleiner Teil der Flüssigkeit im Reagensglas hängen.

Dem allem suchte man abzuhelfen durch Abnutschen des Niederschlages. Man belegt einen Goochtiegel mit einem passenden Stück Filtrierpapier, benetzt und saugt es gut an und filtriert. Man benützt das Filtrat, um den Rest des im Reagensglas haftenden Niederschlages auf das Filter zu spülen und filtriert die Lösung so oft, bis sie wasserklar durchfließt. Der Niederschlag wird dann, ohne ihn auszuwaschen, in ein Reagensglas gebracht, der Tiegel mit feuchtem Filtrierpapier ausgeputzt, worauf man die Silbersalze mit NaCl-Lösung zersetzt.

Man verdünnte 4, 8 und 12 cm³ der $\frac{n}{20}$ Lösungen mit Wasser auf 15, fällte mit 1,5 cm³ n-AgNO₃ und fand folgende Werte:

Tabelle 9.

cm ³ $\frac{n}{20}$ Lösung	Gefundene Bernsteinsäure	Aepfelsäure
4	4,28	4,11
8	8,22	8,06
12	12,42	12,16

Die Werte sind nicht ganz proportional, was verständlich ist, da die nicht ausgewaschenen Niederschläge überall noch etwas Silbernitrat einschliessen.

Die folgenden Zahlen sind auf analoge Weise erhalten worden, indem man jetzt 2 Mal mit je 5 cm³ 95%igem Alkohol auswäscht. In dem ersten Waschalkohol fand man die unten angegebenen Mengen $\frac{n}{20}$ Ag, in dem zweiten Waschalkohol wurde nichts mehr gefunden, ein Zeichen, dass der Alkohol unsere Silbersalze nicht löst, sondern sie nur von anhaftendem Silbernitrat befreit.

Man erhielt:

Tabelle 10.

cm ³ $\frac{n}{20}$ Lösung	Gefundene Bernsteinsäure	Ag im Alkohol	Gefundene Aepfelsäure	Ag im Alkohol
4	4,0	0,13	3,92	0,15
8	7,93	0,20	7,80	0,15
12	12,00	0,10	11,60	0,15

Eine Verdoppelung der zur Fällung verwendeten Silbernitratmenge führte zu keinen günstigeren Resultaten.

Man blieb deshalb im ganzen bei dem bisher angewendeten Mengenverhältnis zwischen der neutralisierten Säurelösung und dem Silbernitrat. Statt aber wie früher die Lösung in ein Reagensglas zu spülen und mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumen mit n-AgNO₃ zu fällen, versetzen wir sie gleich in dem ursprünglichen Erlenmeyerkolben, in welchem der Aether abdestilliert und die Säure titriert worden ist, mit demselben Volumen einer $\frac{n}{5}$ -Silbernitratlösung.

Man führte so die in der Tabelle 11 (S. 28—31) wiedergegebenen Bestimmungen aus.

Tabelle 11.

	Obstwein		Obstwein		Obstwein		Obstwein		Obstwein	
	g i. L.	cm ³ n. i. L.	g i. L.	cm ³ n. i. L.	g i. L.	cm ³ n. i. L.	g i. L.	cm ³ n. i. L.	g i. L.	cm ³ n. i. L.
Bilanz der Extraktstoffe.										
Carbonatfreie Asche . . .	1,59	—	1,67	—	1,54	—	1,60	—	1,58	—
Direkt reduz. Zucker . . .	0,45	—	0,29	—	0,38	—	0,74	—	0,50	—
Uebrige Kohlenhydrate, abzüglich Zucker des Oenins	0,23	—	0,41	—	0,34	—	0,35	—	0,27	—
Glycerin	3,44	—	2,08	—	2,96	—	4,80	—	4,17	—
Protein	0,15	—	0,11	—	0,13	—	0,10	—	0,14	—
Ammonium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 Essigsäure	0,70	—	0,85	—	0,60	—	0,25	—	0,39	—
Weinsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aepfelsäure	0,53	7,95	0,34	5,06	0,92	13,24	0,54	8,09	0,46	6,8
Bernsteinsäure	0,64	10,78	0,73	12,30	0,63	10,69	0,79	13,42	0,70	11,9
Milchsäure	4,90	54,41	5,07	56,28	5,24	58,19	4,98	55,36	5,34	59,3
Schwache organ. Säuren Oenin, säurefrei	1,18	4,06	0,74	3,23	1,30	4,48	2,21	7,63	1,58	5,43
Summa der Extraktstoffe	13,81	—	12,29	—	14,04	—	16,36	—	15,14	—
Gefundener Extrakt . . .	16,8	—	16,3	—	17,3	—	19,7	—	18,5	—
Differenz	-3,0	—	-3,01	—	-3,26	—	-3,34	—	-3,36	—
Weitere Bestimmungen.										
Spezifisches Gewicht . . .	0,9989		0,9991		0,9995		1,0000		1,0078	
Alkohol	5,55 Vol.0/0		5,48 Vol.0/0		5,55 Vol.0/0		5,70 Vol.0/0		5,55 Vol.0/0	
Asche	2,54	—	2,68	—	2,54	—	2,64	—	2,58	—
Aschenalkalität:										
a) (Methylorange) . . .	—	34,2	—	36,34	—	35,94	—	36,64	—	35,74
b) (Phenolphthalein) . .	—	32,5	—	34,6	—	34,1	—	35,58	—	34,1
c) (CaCl ₂)	—	31,8	—	33,76	—	33,3	—	34,5	—	33,36
Phosphorsäure (aus Al- kalität)	—	3,60	—	3,87	—	3,96	—	3,21	—	3,57
Flüchtige Säure	1,39	23,1	1,69	28,1	1,20	20,0	0,49	8,2	0,78	13,0
Gesamtsäure:										
A (Phenolphthalein) . .	—	67,8	—	70,72	—	73,00	—	56,96	—	62,32
B (Azolithmin)	—	63,6	—	67,00	—	68,4	—	51,00	—	57,2
Titrierbare stärkere or- ganische Säuren	—	62,04	—	65,60	—	66,68	—	48,45	—	55,25
Gesamte stärkere orga- nische Säuren	—	96,24	—	101,94	—	102,62	—	85,09	—	90,99
Nichtflüchtige stärkere org. Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Bernstein- säure, Milchsäure) . . .	—	73,14	—	73,84	—	82,62	—	76,89	—	78,0

Obstwein		Obstwein		Obstwein		Obstwein, $\frac{1}{3}$ Apfel, $\frac{2}{3}$ Welschbergler, Gelbmöstler, Gunter- birnen		Obstwein $\frac{2}{3}$ Weinäpfel $\frac{1}{3}$ Bergler		Obstwein $\frac{1}{3}$ Apfel $\frac{2}{3}$ Birnen	
g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.
1,59	—	1,64	—	1,62	—	1,66	—	1,70	—	1,66	—
0,39	—	0,41	—	0,42	—	1,40	—	4,07	—	0,98	—
0,25	—	0,31	—	0,27	—	0,18	—	3,69	—	0,64	—
3,47	—	3,52	—	2,47	—	3,20	—	2,95	—	4,02	—
0,11	—	0,11	—	0,11	—	0,03	—	0,45	—	0,11	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,63	—	0,51	—	0,73	—	0,55	—	0,43	—	0,21	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,36	5,38	0,51	7,66	0,81	12,03	0,98	18,03	1,60	23,91	2,30	34,40
0,65	10,94	0,70	11,80	0,81	13,56	0,60	8,17	0,33	5,69	0,79	13,38
5,11	56,75	4,72	52,42	4,35	48,30	4,69	50,69	4,91	54,53	3,48	38,64
0,80	2,77	1,29	4,44	0,89	3,08	2,37	8,16	1,24	4,26	1,76	6,08
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13,36	—	13,77	—	12,48	—	15,66	—	21,37	—	15,95	—
17,0	—	17,8	—	17,0	—	22,3	—	28,3	—	26,6	—
-3,64	—	-4,02	—	-4,52	—	-6,64	—	-6,93	—	-10,65	—
0,9989	—	0,9994	—	0,9991	—	1,0020	—	1,0045	—	1,0025	—
5,63 Vol.0/0	—	5,63 Vol.0/0	—	5,53 Vol.0/0	—	5,10 Vol.0/0	—	5,25 Vol.0/0	—	6,24 Vol.0/0	—
2,59	—	2,63	—	2,60	—	2,60	—	2,73	—	2,64	—
—	35,5	—	35,3	—	34,9	—	34,9	—	38,3	—	37,6
—	33,9	—	33,7	—	33,2	—	32,4	—	35,3	—	34,3
—	33,2	—	33,1	—	32,5	—	31,24	—	34,2	—	32,54
—	3,45	—	3,3	—	3,60	—	5,49	—	6,15	—	7,58
1,26	20,95	1,01	16,90	1,45	20,14	1,09	18,2	0,95	15,8	0,41	6,8
—	64,60	—	59,52	—	68,68	—	70,88	—	73,2	—	65,00
—	61,40	—	55,12	—	65,56	—	63,16	—	67,6	—	58,20
—	60,33	—	53,48	—	64,36	—	60,22	—	65,72	—	55,62
—	95,83	—	88,78	—	99,26	—	95,12	—	99,92	—	93,22
—	74,88	—	71,88	—	75,12	—	76,92	—	84,12	—	86,42

Tabelle 11 (Fortsetzung).

	Weisswein Auvornier 1919		Weisswein Boudry, Neuen- burg 1920		Weisswein Auvornier 1920		Weisswein Boudry 1920		Weisswein Neuenburg	
	g i. L.	cm ³ n. i. L.	g i. L.	cm ³ n. i. L.	g i. L.	cm ³ n. i. L.	g i. L.	cm ³ n. i. L.	g i. L.	cm ³ n. i. L.
Bilanz der Extraktstoffe.										
Carbonatfreie Asche	1,75	—	1,57	—	1,89	—	1,31	—	1,61	—
Direkt reduz. Zucker	1,40	—	0,63	—	1,36	—	0,87	—	1,03	—
Uebrige Kohlenhydrate, abzüglich Zucker des Oenins	0,58	—	0,69	—	0,60	—	0,77	—	0,98	—
Glycerin	6,39	—	5,98	—	5,60	—	6,54	—	4,56	—
Protein	1,34	—	0,88	—	1,43	—	1,30	—	0,82	—
Ammonium	0,01	0,46	0,01	0,70	0,01	0,76	0,01	0,8	0,01	0,40
½ Essigsäure	0,20	—	0,20	—	0,18	—	0,26	—	0,28	—
Weinsäure	2,17	30,88	1,72	22,96	2,09	27,84	2,15	28,72	2,15	29,88
Aepfelsäure	2,87	42,91	1,29	19,2	1,45	21,62	1,15	17,09	2,28	34,07
Bernsteinsäure	0,36	6,08	0,44	7,45	0,18	3,08	0,29	4,87	0,50	8,43
Milchsäure	1,19	13,17	3,06	35,15	2,96	32,90	2,94	32,67	4,32	47,96
Schwache organ. Säuren Oenin, säurefrei	1,21	4,84	1,65	5,68	1,31	4,59	1,34	4,63	0,74	2,56
Summe der Extraktstoffe	19,47	—	18,12	—	19,06	—	18,93	—	19,26	—
Gefundener Extrakt	19,4	—	17,5	—	19,0	—	18,2	—	20,9	—
Differenz	+0,07	—	+0,62	—	+0,06	—	+0,73	—	-1,64	—
Weitere Bestimmungen.										
Spezifisches Gewicht	0,9938		0,9944		0,9949		0,9938		0,9999	
Alkohol	10,92 Vol.0/0		9,48 Vol.0/0		9,74 Vol.0/0		10,52 Vol.0/0		6,40 Vol.0/0	
Asche	1,94	—	1,83	—	2,15	—	1,64	—	2,32	—
Aschenalkalität:										
a) (Methylorange)	—	15,84	—	18,1	—	19,96	—	17,70	—	28,5
b) (Phenolphthalein)	—	9,42	—	11,4	—	11,0	—	12,20	—	24,1
c) (CaCl ₂)	—	6,38	—	8,8	—	8,58	—	10,90	—	23,5
Phosphorsäure (aus Al- kalität)	—	14,19	—	13,95	—	17,07	—	10,2	—	7,5
Flüchtige Säure	0,39	6,5	0,40	6,66	0,35	5,8	0,52	8,6	0,55	9,2
Gesamtsäure:										
A (Phenolphthalein)	—	93,8	—	85,0	—	84,28	—	83,48	—	107,6
B (Azolithmin)	—	86,0	—	75,8	—	74,0	—	75,80	—	102,2
Titrierbare stärkere or- ganische Säuren	—	83,24	—	72,62	—	70,73	—	73,45	—	100,64
Gesamte stärkere orga- nische Säuren	—	99,54	—	91,42	—	91,45	—	91,95	—	129,54
Nichtflüchtige stärkere org. Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Bernstein- säure, Milchsäure)	—	93,04	—	84,76	—	85,65	—	83,35	—	120,34

Weisswein Spanier		Rotwein spanischer		Rotwein Auvernier, école de viticulture		Kirschensaft vergohren		Kirschensaft vergohren		Kirschensaft vergohren	
g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.	g i. L.	cm ³ n i. L.
1,91	—	2,19	—	2,20	—	4,61	—	3,52	—	3,18	—
0,74	—	0,70	—	1,24	—	1,15	—	0,89	—	1,66	—
0,89	—	0,86	—	0,42	—	1,68	—	1,60	—	3,42	—
5,49	—	5,39	—	7,30	—	4,66	—	3,83	—	4,00	—
0,65	—	1,12	—	1,49	—	6,30	—	3,45	—	3,02	—
0,01	0,3	0,01	0,80	0,01	1,0	0,17	11,80	0,02	1,12	0,02	1,20
0,67	—	0,68	—	0,24	—	0,61	—	0,22	—	0,10	—
1,50	20,06	1,75	23,3	1,86	24,84	—	—	—	—	—	—
1,10	16,44	0,76	11,36	1,25	18,68	0,70	10,41	0,90	13,42	0,40	6,03
0,74	12,53	0,63	10,67	0,37	6,22	0,73	12,34	1,29	21,85	0,56	9,53
1,76	19,55	1,97	21,86	3,04	33,76	13,28	147,6	10,40	115,51	7,34	81,59
0,90	3,12	3,05	10,53	4,15	14,31	12,37	42,67	6,26	21,59	5,80	20,00
—	—	0,91	—	0,93	—	2,22	—	1,00	—	3,57	—
16,36	—	20,02	—	24,5	—	48,48	—	25,72	—	33,07	—
18,2	—	21,6	—	23,5	—	72,1	—	59,1	—	62,3	—
-1,84	—	-1,58	—	+1,00	—	-23,52	—	-25,72	—	-29,23	—
0,9939		0,9953		1,0098		1,0158		1,0118		1,0132	
10,13 Vol.0%		10,35 Vol.0%		9,57 Vol.0%		8,89 Vol.0%		8,23 Vol.0%		8,00 Vol.0%	
2,34	—	2,64	—	2,56	—	6,50	—	5,47	—	4,97	—
—	18,94	—	19,4	—	21,62	—	86,0	—	78,4	—	68,6
—	15,36	—	16,05	—	14,62	—	71,0	—	68,8	—	59,6
—	14,46	—	14,9	—	11,85	—	63,0	—	65,0	—	56,4
—	6,72	—	6,75	—	14,66	—	34,5	—	20,1	—	18,3
1,34	22,8	1,26	22,6	0,47	7,88	1,22	20,3	0,43	7,15	0,19	3,2
—	80,28	—	89,2	—	95,56	—	163,6	—	115,28	—	85,00
—	73,20	—	75,8	—	76,6	—	113,92	—	89,08	—	50,84
—	71,32	—	69,98	—	68,76	—	92,85	—	78,41	—	30,55
—	91,38	—	89,78	—	91,38	—	190,65	—	157,91	—	100,35
—	68,56	—	67,18	—	83,50	—	170,35	—	150,78	—	97,15

Unsere zahlreichen Versuche der Bernsteinsäure- und Aepfelsäurebestimmung hatten nicht das gewünschte Resultat, Bedingungen zu finden, unter welchen theoretische Werte erhalten würden. Man suchte deshalb Korrekturen für die einzelnen Säuren zu berechnen. Dazu versetzte man Weine und Obstweine mit bestimmten Mengen Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure und Weinsäure und führte die Säuretrennung mit diesen Mischungen durch.

So fand man z. B. durch Versuche mit unserm spanischen Weisswein folgende nötige Korrekturen:

Tabelle 12.

	Korrektur der		
	Milchsäure	Bernstein- säure	Aepfelsäure
Je 1 cm ³ Milchsäure erfordert	—	+ 0,03	— 0,03
Je 1 cm ³ Bernsteinsäure erfordert	+ 0,22	—	— 0,22
Je 1 cm ³ Aepfelsäure erfordert	— 0,02	+ 0,02	—

Auf diese Versuche selbst will ich hier nicht näher eintreten.

Man analysierte eine grössere Anzahl von Weinen und Obstweinen unter Zusatz einzelner Säuren. Da zeigte es sich, dass diese Korrekturen oft nicht recht stimmten. Man gelangte zur Einsicht, dass möglicherweise auch auf das Mischungsverhältnis der einzelnen Säuren Rücksicht zu nehmen sei. Auch zeigen ja unsere Korrekturen, dass auch die Milchsäure, welche ja an und für sich kein schwer lösliches Silbersalz liefert, die Löslichkeit der andern Salze zu beeinflussen scheint.

Man führte nun weitere Bestimmungen mit den einzelnen Säuren in verschiedenem Verhältnis aus. Man fällte $\frac{n}{10}$ Lösungen der Natriumsalze der Säuren mit demselben Volumen $\frac{n}{5}$ AgNO₃-Lösung, saugte nach 1—2 Stunden, oft auch erst am nächsten Tag ab, filtrierte durch einen Goochtiigel und wusch mit 5 cm³ Alkohol von 95% aus. Die Buchstaben b, a, m, w der Tabelle 13 (S. 33) bedeuten Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure, Weinsäure, die Indices geben die angewandte Menge der Säuren in cm³ $\frac{n}{10}$ an.

Bei der Berechnung wurde $b = 2,02$, $a = 1,95$ und $w = 1,60 \frac{n}{20}$ gesetzt.

Die Mischungen von Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure stimmen in der Regel gut, sobald aber Milchsäure dabei ist, erhält man zu hohe Werte und zwar ist diese Erhöhung nicht proportional dem Milchsäurezusatz. Bei der Aepfelsäure (Nr. 6, 12, 25—27) wirkt die Milchsäure weniger erhöhend, als bei der Bernsteinsäure (Nr. 4). Bei Mischungen der Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Milchsäure ist der Einfluss der Milchsäure geringer, als sich aus den Komponenten ergeben würde. Je nach dem Mengenverhältnis der einzelnen Säuren wechselt das Resultat ziemlich erheblich.

Tabelle 13.

Nr.	Angewandt $\frac{n}{10}$	Berechnet $\frac{n}{20}$	Gefunden $\frac{n}{20}$	Differenz $\frac{n}{20}$
1	b ₂	—	4,05	—
2	a ₄	—	7,80	—
3	b ₂ a ₄	11,85	11,80	— 0,05
4	b ₂ m ₆	4,05	4,60	+ 0,55
5	b ₂ w _{0,25}	4,45	4,45	0
6	a ₄ m ₁₂	7,80	8,05	+ 0,25
7	a ₄ w _{0,25}	8,20	8,20	0
8	b ₂ a ₄ m ₁₂	11,85	12,30	+ 0,45
9	b ₂ a ₄ w _{0,25}	12,25	12,25	0
10	b ₂ m ₁₂ w _{0,25}	4,45	4,80	+ 0,35
11	a ₄ m ₁₂ w _{0,25}	8,20	8,45	+ 0,25
12	b ₂ a ₄ m ₁₂ w _{0,25}	12,25	12,70	+ 0,45
13	b a ₄	9,83	9,83	0
14	b ₂ a ₂	7,95	7,95	0
15	b ₂ m ₆	4,05	4,60	+ 0,55
16	b ₂ w _{0,1}	4,20	4,25	+ 0,05
17	a ₄ m ₆	7,80	7,70	— 0,1
18	b ₂ a ₄ m ₆	11,85	12,30	+ 0,45
19	a ₄ m ₁₂ w _{0,1}	7,96	8,35	+ 0,4
20	b ₂ a ₄	11,85	11,85	0
21	b ₂ a ₄ m ₄	11,85	12,22	+ 0,37
22	b ₂ a ₄ m ₈	11,85	12,49	+ 0,64
23	b ₂ a ₄ m ₁₂	11,85	12,22	+ 0,37
24	b ₂ a ₄ m ₁₂ w _{0,25}	12,25	12,72	+ 0,47
25	a ₄ m ₄	7,80	7,94	+ 0,14
26	a ₄ m ₈	7,80	7,97	+ 0,17
27	a ₄ m ₁₂	7,80	8,03	+ 0,23
28	b a ₂ m ₁₂	5,93	6,18	+ 0,25
29	b a ₄ m ₁₂	9,83	10,05	+ 0,22
30	b a ₄ m ₁₂ w _{0,25}	10,23	10,35	+ 0,1
31	b ₄ a	10,03	10,03	0
32	b ₄ a w _{0,5}	10,83	10,85	+ 0,02

Bei der folgenden Reihe werden die Natriumsalze der Säuren überall entweder mit $\frac{n}{10}$ Natriumlactatlösung oder mit Wasser auf 12 cm³ ergänzt und die Fällung mit 12 cm³ $\frac{n}{5}$ AgNO₃ vorgenommen.

Man hat also hier im Gegensatz zum vorigen Versuch stets dasselbe Volumen. Sind weniger Säuren vorhanden, so geht die Fällung in verdünnterer Lösung vor sich (s. Tabelle 14, S. 34).

Ohne Milchsäure erhält man richtige Werte. Die Verdünnung der Lösung schadet nichts, vorausgesetzt, dass das Verhältnis zwischen der Säurelösung und dem Silbernitrat dasselbe ist.

Auch hier haben wir überall durch den Milchsäurezusatz eine Erhöhung des Silberwertes erhalten. Bei gleichem Bernsteinsäuregehalt schadet die Milch-

säure weniger, je mehr Aepfelsäure da ist (Nr. 35, 39, 41). In Gegenwart von Weinsäure ist die durch Milchsäure bewirkte Erhöhung in einem Falle geringer, als ohne (Nr. 37 und 43), im andern ungefähr gleich (Nr. 41 und 45).

Tabelle 14.

Nr.	Angewandt $\frac{n}{10}$	Berechnet $\frac{n}{20}$	Gefunden $\frac{n}{20}$	Differenz $\frac{n}{20}$
33	$b a m_{10}$	3,97	4,17	+ 0,2
34	$b a + 10 aq$	3,97	4,03	+ 0,06
35	$b_2 a m_9$	6,0	6,53	+ 0,53
36	$b_2 a + 9 aq$	6,0	6,00	0
37	$b a_2 m_9$	5,92	6,28	+ 0,36
38	$b a_2 + 9 aq$	5,92	5,92	0
39	$b_2 a_2 m_8$	7,94	8,37	+ 0,43
40	$b_2 a_2 + 8 aq$	7,94	8,00	+ 0,06
41	$b_2 a_4 m_6$	11,84	12,20	+ 0,36
42	$b_2 a_4 + 6 aq$	11,84	11,82	- 0,02
43	$b a_2 w_{0,25} m_{8,75}$	6,32	6,42	+ 0,1
44	$b a_2 w_{0,25} + 8,75 aq$	6,32	6,34	+ 0,02
45	$b_2 a_4 w_{0,25} m_{5,75}$	12,24	12,57	+ 0,33
46	$b_2 a_4 w_{0,25} + 5,75 aq$	12,24	12,27	+ 0,03

Die Verhältnisse sind zu kompliziert, als dass man etwa in jedem Falle die durch die Milchsäure bedingte Erhöhung berechnen und abziehen könnte. Man suchte deshalb die Milchsäure durch doppelte Fällung der Silbersalze unschädlich zu machen.

Der abfiltrierte, aber nicht mit Alkohol gewaschene Niederschlag wird samt dem Filter quantitativ in ein Reagensglas gebracht unter Auswischen des Tiegels mit etwas Filtrierpapier. Dann setzt man einen geringen Ueber-

Tabelle 15.

Nr.	Angewandt $\frac{n}{10}$	Berechnet $\frac{n}{20}$	Gefunden $\frac{n}{20}$	Differenz $\frac{n}{20}$
1	b_5	—	10,37	—
2	a_5	—	9,78	—
3	w_5	—	9,06	—
4	$b_3 a_{0,3}$	6,81	6,84	+ 0,03
5	$b_3 a_{0,3} w_{0,2}$	7,17	7,15	- 0,02
6	$b_3 a_{0,3} w_{0,2} m_2$	7,17	7,17	0
7	$b_3 a_{0,3} w_{0,2} m_{10}$	14,05	7,12	- 0,05
8	$b_3 a_4 m_2$	14,05	14,18	+ 0,13
9	$b_3 a_4 m_{10}$	14,05	14,13	+ 0,08
10	$b_3 a_4 w_{0,3} m_2$	14,59	14,54	- 0,05
11	$b_3 a_4 w_{0,3} m_{10}$	14,59	14,55	- 0,04

schuss an $\frac{n}{10}$ -NaCl-Lösung hinzu, schüttelt nach dem Verschliessen mit einem Kautschukstopfen etwa 100 mal kräftig um, fügt dieselbe Menge $\frac{n}{5}$ -AgNO₃-Lösung dazu, schüttelt einige Male, lässt mindestens eine Stunde stehen und filtriert zum zweiten Male durch den Goochtiegel. Man wäscht mit 5 cm³ Alkohol (95%) aus, zersetzt den Niederschlag in bekannter Weise mit $\frac{n}{20}$ -NaCl-Lösung und titriert den Ueberschuss mit $\frac{n}{20}$ -Silberlösung zurück. Man fand die in Tabelle 15 wiedergegebenen Werte.

Die Berechnungen stützen sich wieder auf die bei den einzelnen Säuren gefundenen Zahlen (Tab. 15, S. 34).

Diese Resultate sind ziemlich befriedigend; wir begnügen uns mit ihnen. Unsere verwendeten Säurelösungen sind nun aber nicht ganz genau $\frac{n}{10}$. Sie sind hergestellt worden durch Lösen der festen Säuren in $\frac{n}{10}$ NaOH bis zum Farbumschlag mit Phenolphthalein. Durch die Säure hat eine leichte Vermehrung der Flüssigkeit stattgefunden. Auf Grund der spezifischen Gewichte und der Aequivalentgewichte der einzelnen Säuren lässt sich genügend genau berechnen, wie gross der Titrationswert für die genau $\frac{n}{10}$ -Säurelösungen wäre. Man findet:

für 5 cm ³ $\frac{n}{10}$ -Bernsteinsäure	10,41 cm ³ $\frac{n}{20}$ -Ag
» 5 » $\frac{n}{10}$ -Aepfelsäure	9,82 » $\frac{n}{20}$ -Ag
» 5 » $\frac{n}{10}$ -Weinsäure	9,10 » $\frac{n}{20}$ -Ag

Diese Zahlen durch 10 dividiert geben uns die Faktoren an, mit welchen die Säuren multipliziert werden müssen, um ihren wahren Silberwert zu finden. Diese Faktoren bedingen eine Aenderung der Berechnungsformeln für unsere Säuren. Wir hatten bei der Ableitung der Bernsteinsäureformel (s. S. 13) die Gleichung (3)

$$0,711a + 0,485b = Ag_E - 0,0167w.$$

Da nun aber 1 cm³ Aepfelsäure 0,982 cm³ Ag entspricht, 1 cm³ Bernsteinsäure 1,041 Ag und 1 cm³ Weinsäure 0,910 Ag, so korrigiert sich die Gleichung (3) wie folgt:

$$0,0711 \cdot 0,982a + 0,485 \cdot 1,041b = Ag_E - 0,0167 \cdot 0,91w \quad \text{oder}$$

$$0,0698a + 0,505b = Ag_E - 0,0152w \quad (\text{Gl. 3a})$$

Daraus folgt analog unserer frühern Ableitung:

$$b = \frac{14,33 (Ag_E - 0,0152w) + w + m - S}{6,24}$$

Die Formel für die Aepfelsäure bleibt $a = S - (w + m + b)$

Da nun aber der Silberwert, Ag_E , einen gewissen Fehler aufweist, müssen unsere Werte für die Milchsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure korrigiert werden.

Wir beginnen mit der Korrektur der Milchsäure. Sie wird durch alle drei übrigen Säuren bedingt. Der Silberwert von jedem cm³ Bernsteinsäure im Aetherextrakt von 1 Liter, also von b_E ist um 0,041 zu hoch. Jedes cm³ b_E hat daher den Wert von m_E um 0,041 cm³ herabgedrückt und erfordert somit eine Erhöhung von m_E um diesen Betrag.

Tab. 16. Berechnung der Milchsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure

Nr.	Zusatz		S _e	S _E	A _{g_e}	A _{g_E}	m _E	m	b	a	Korrektur für m
	g i. L.	cm ³ n i. L.									
1. Obstwein, Aepfel, Waldhöfler, 1921, Thurgaueräpfel											
1.	—	—	7,55	21,65	14,00	21,00	1,65	4,39	16,60	180,11	+ 0,32
2.	4,24 m	47,08 m	13,72	41,16	14,07	21,11	20,05	53,32	17,24	177,62	+ 0,36
3.	0,1888 b	3,19 b	8,11	24,33	15,37	23,06	1,27	3,38	20,75	180,16	+ 0,55
4.	3,80 a	56,68 a	8,92	26,76	16,75	25,13	1,63	4,34	17,08	236,36	+ 0,16
5.	2,004 w	26,72 w	7,65	22,95	14,26	21,39	1,56	4,15	16,45	180,5	+ 0,21
2. Obstwein, Aepfel, Bernersorten, 1921											
1.	—	—	9,48	28,44	5,45	8,18	20,26	53,88	14,37	13,19	+ 0,75
2.	4,36 m	48,5 m	15,64	46,92	5,53	8,30	38,62	102,87	14,72	12,35	+ 0,76
3.	0,462 b	7,83 b	10,79	37,37	8,18	12,27	20,10	53,46	22,44	13,37	+ 1,19
4.	4,10 a	61,2 a	10,76	32,28	8,14	12,21	20,07	53,38	13,73	75,53	+ 0,41
5.	2,00 w	26,67 w	9,61	28,83	5,57	8,36	20,47	54,44	13,93	13,07	+ 0,62
3. Weisswein, Spanier, 1921											
1.	—	—	5,19	15,57	5,24	7,86	7,71	20,51	11,96	21,89	+ 0,52
2.	4,38 m	48,65 m	11,32	33,96	5,12	7,68	26,28	69,89	11,66	21,46	+ 0,50
3.	0,666 b	11,29 b	7,00	21,00	9,56	14,34	7,34	19,52	24,87	21,26	+ 1,23
4.	3,67 a	54,8 a	6,60	19,80	7,75	11,63	8,17	21,73	12,03	75,40	+ 0,35
5.	1,016 w	13,55 w	5,42	16,26	5,35	8,03	8,23	21,90	12,09	20,37	+ 0,48
4. Rotwein, Boudry, Neuenburg, 1920											
1.	—	—	7,23	21,69	5,40	8,10	13,59	36,14	13,74	9,80	+ 0,67
2.	4,61 m	51,22 m	13,47	40,41	5,50	8,25	32,25	85,77	13,83	11,30	+ 0,67
3.	0,704 b	11,93 b	9,06	27,18	9,70	14,55	12,63	33,59	26,23	11,79	+ 1,35
4.	4,43 a	66,08 a	7,34	22,02	5,55	8,33	13,69	36,73	14,11	74,92	+ 0,47
5.	1,01 w	13,44 w	8,88	26,64	8,55	12,83	13,81	36,41	13,85	9,42	+ 0,63
Erläuterungen zu Tab. 16. Es bedeutet:											
S _e = Gefundene cm ³ $\frac{n}{10}$ -Säure im Aetherextrakt,											
S _E = 3S _e = cm ³ n-Säure im Aetherextrakt von 1 Liter,											
A _{g_e} = Gefundener Silberwert, cm ³ $\frac{n}{20}$ -AgNO ₃ im Aetherextrakt,											
A _{g_E} = 1,5 · A _{g_e} = cm ³ n-AgNO ₃ im Aetherextrakt von 1 Liter,											
m _E = S _E - A _{g_E} = cm ³ n-Milchsäure im Aetherextrakt von 1 Liter,											
m = $\frac{m_E}{0,376}$ = cm ³ n-Milchsäure im Liter,											
b = $\frac{14,33 (A_{gE} - 0,0152 w) + w + m - S}{6,24}$ = cm ³ n-Bernsteinsäure im Liter,											

bei zwei Obstweinen, einem Weisswein und einem Rotwein.

Korrigierte Werte					g im Liter			Differenzen g i. L. für		
m	m _E	Ag _E	b	a	m	b	a	m	b	a
Analysiert 14. November 1921. S = 201,1.										
4,71	1,77	20,61	15,84	180,58	0,42	0,93	12,10	—	—	—
53,68 (6,60)	20,18	20,98	17,03	177,47	4,83 (0,59)	1,01	11,89	+ 0,17	+ 0,08	— 0,11
3,93	1,48	22,85	20,35 (17,16)	180,06	0,35	1,20 (1,01)	12,06	— 0,07	+ 0,08	— 0,04
4,50	1,69	25,07	16,83	236,48 (179,80)	0,41	0,99	15,84 (12,04)	— 0,01	+ 0,06	— 0,06
4,36	1,64	21,28	16,40	180,37	0,39	0,97	12,08	— 0,03	+ 0,04	— 0,02
Analysiert 1. Dezember 1921. S = 81,44.										
54,63	20,54	7,90	13,84	13,01	4,92	0,82	0,87	—	—	—
103,63 (15,13)	38,96	7,96	14,06	12,28	9,33 (4,97)	0,83	0,82	+ 0,05	+ 0,01	— 0,05
54,65	20,55	11,82	21,58 (13,75)	13,10	4,92	1,27 (0,80)	0,88	0	— 0,02	+ 0,01
53,79	20,23	12,01	13,45	75,34 (14,14)	4,84	0,79	5,05 (0,95)	— 0,08	— 0,03	+ 0,08
55,65	20,70	8,15	13,51	12,91	4,95	0,80	0,87	+ 0,03	— 0,02	0
Analysiert 3. Januar 1922. S = 73,7 w = 19,34.										
21,03	7,91	7,66	11,58	21,79	1,89	0,68	1,46	—	—	—
70,39 (21,74)	26,47	7,49	11,30	21,36	6,34 (1,96)	0,67	1,43	+ 0,07	— 0,01	— 0,03
20,75	7,80	13,20	22,44 (11,14)	22,54	1,87	1,32 (0,66)	1,51	— 0,02	— 0,02	+ 0,05
22,08	8,30	11,50	11,78	75,33 (20,53)	1,99	0,70	5,05 (1,38)	+ 0,10	+ 0,02	— 0,08
22,38	8,42	7,84	11,72	20,30	2,01	0,69	1,36	+ 0,12	+ 0,01	— 0,10
Analysiert 5. Dezember 1921. S = 73,7 w = 19,7.										
36,81	13,84	7,85	13,27	9,64	3,31	0,78	0,65	—	—	—
86,44 (35,22)	32,50	7,91	13,18	11,32	7,78 (3,17)	0,78	0,76	— 0,14	0	+ 0,11
34,94	13,14	14,04	25,25 (13,32)	11,50	3,14	1,49 (0,78)	0,77	— 0,17	0	+ 0,12
37,20	13,99	12,65	14,45	74,14 (8,06)	3,34	0,85	4,97 (0,53)	+ 0,03	+ 0,07	— 0,12
37,04	13,92	8,10	13,42	9,76	3,33	0,79	0,62	+ 0,02	+ 0,01	— 0,03
<p>a = S — (w + m + b) = cm³ n-Aepfelsäure im Liter, wobei S = cm³ n-Weinsäure + Milchsäure + Bernsteinsäure + Aepfelsäure im Liter, w = cm³ n-Weinsäure im Liter, Korrektur für m: Für jedes cm³ b: + 0,055, für jedes cm³ a: — 0,0033, für jedes cm³ w: — 0,0036, Korrigiertes m = m + Korrektur für m, » m_E = 0,376 · korrigiertes m, » b und a: Neuberechnete Werte für b und a mit Hilfe der korrigierten Werte für Ag_E und m, Gramm m im Liter = 0,090 m, Gramm b im Liter = 0,059 b, Gramm a im Liter = 0,067 a. Die Gesamtanalysen dieser 4 Weine sind in Tab. 17 zusammengestellt.</p>										

Tab. 17.

	1. Obstwein Apfel Waldhöffler 1921		2. Obstwein Apfel, Berner- sorten 1921		3. Weisswein Spanier 1921		4. Rotwein Boudry Neuenburg 1920	
	g i. L.	cm ³ n.i.L.	g i. L.	cm ³ n.i.L.	g i. L.	cm ³ n.i.L.	g i. L.	cm ³ n.i.L.
Bilanz der Extraktstoffe.								
Carbonatfreie Asche	1,46	—	1,41	—	1,79	—	2,01	—
Direkt reduzierender Zucker	3,83	—	0,73	—	0,51	—	0,37	—
Uebrige Kohlenhydrate, ab- züglich Zucker des Oenins	3,25	—	0,13	—	0,47	—	0,88	—
Glycerin	1,85	—	4,08	—	7,42	—	7,33	—
Protein	0,12	—	0,12	—	0,83	—	0,64	—
Ammonium	—	—	—	—	0	—	0,01	0,5
½ Essigsäure	0,08	—	0,58	—	0,67	—	0,49	—
Weinsäure	—	—	—	—	1,45	19,34	1,48	19,7
Aepfelsäure	12,10	180,58	0,87	13,01	1,46	21,79	0,65	9,24
Bernsteinsäure	0,93	15,84	0,82	13,84	0,68	11,58	0,78	13,76
Milchsäure	0,42	4,75	4,92	54,63	1,89	21,03	3,31	36,81
Schwache Säuren	1,38	4,75	1,01	3,47	1,76	6,06	2,69	9,28
Oenin, säurefrei	—	—	—	—	—	—	0,10	0,50
Summe der Extraktstoffe	25,42	—	14,67	—	18,93	—	20,73	—
Gefundenes Extrakt	38,5	—	20,2	—	19,2	—	22,6	—
Differenz	-13,08	—	-5,53	—	-0,27	—	-1,87	—
Weitere Bestimmungen.								
Spezifisches Gewicht	1,0087		0,9999		0,9940		0,9967	
Alkohol	5,33 Vol. %		6,10 Vol. %		10,52 Vol. %		7,46 Vol. %	
Asche	2,64	—	2,34	—	2,22	—	2,50	—
Aschenalkalität:								
a) (Methylorange)	—	39,42	—	34,6	—	19,5	—	26,3
b) (Phenolphthalein)	—	37,32	—	32,24	—	15,44	—	18,48
c) (CaCl ₂)	—	36,78	—	30,96	—	14,20	—	14,62
Phosphorsäure (a. d. Alkalität)	—	3,96	—	5,46	—	7,9	—	17,52
Flüchtige Säure	0,17	2,8	1,16	19,35	1,33	22,2	0,98	16,3
Gesamtsäure A (Phenolphthalein)	—	170,28	—	72,04	—	86,32	—	90,20
» B (Azolithenin)	—	166,28	—	67,80	—	78,80	—	77,20
Titrierbare stärkere organ. Säuren	—	164,48	—	66,19	—	76,2	—	71,40
Gesamte stärkere organische Säuren	—	203,90	—	100,79	—	95,9	—	98,90
Nicht flüchtige stärkere or- ganische Säuren (Wein- säure, Aepfelsäure, Bern- steinsäure, Milchsäure)	—	201,1	—	81,44	—	73,7	—	81,90

Da $b_E = 0,505$ ist (nach Gl. 3a), so erfordert jedes cm^3 b eine Vermehrung von m_E um $0,505 \cdot 0,041 = 0,0207$ oder, da $m = \frac{m_E}{0,367}$, so ist die Korrektur für m um $\frac{1}{0,376} = 2,66$ mal grösser. Somit beträgt die an der Milchsäure anzubringende Korrektur für jedes cm^3 Bernsteinsäure = $+ 0,055 \text{ cm}^3$.

Auf ganz analoge Weise finden wir, dass jedes cm^3 Aepfelsäure die Korrektur von $0,0698 \cdot - 0,018 \cdot 2,66 = - 0,0033$ und jedes cm^3 Weinsäure diejenige von $0,0152 \cdot - 0,09 \cdot 2,66 = - 0,0036 \text{ cm}^3$ erfordert.

Nachdem wir die Milchsäure korrigiert haben, berechnen wir daraus das korrigierte m_E nach der Gleichung $m_E = 0,376 m$, daraus das korrigierte Ag_E nach der Gleichung $Ag_E = S_E - m_E$ und nun berechnen wir nochmals die Bernsteinsäure und Aepfelsäure nach den oben angegebenen Formeln, indem wir diesmal die korrigierten Werte für Ag_E und m einsetzen.

Man führte nun die Säuretrennung durch doppelte Silberfällung an zwei Obstweinen, einem Weisswein und einem Rotwein aus, nachdem zu diesen Getränken Zusätze der einzelnen Säuren gemacht worden waren. Die beiden Obstweine unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung weitgehend. Der eine, ein ausserordentlich saurer Waldhöfler, hat noch so gut wie keinen Säureabbau erlitten. Der andere Aepfelwein entspricht ungefähr der mittleren Zusammensetzung eines jüngeren Produktes (Tab. 16, S. 36/37).

Nun ist noch über die Bilanz der Extraktivstoffe einiges nachzutragen.

Die Asche wird in kohlenstofffreiem Zustand in Rechnung gesetzt, weil die Kohlensäure im Wein durch organische Säuren ersetzt ist. Die Kohlensäure entspricht der Alkalität c, ausgedrückt in cm^3 n. Durch Multiplikation mit 0,03 erhält man g CO_2 im L., welchen Betrag man von der Asche abzieht.

Zur Bestimmung des direkt reduzierenden Zuckers wurden 50 cm^3 entgeisteter Wein, von der Bestimmung des Extraktes herrührend, neutralisiert, mit Bleiessig versetzt und auf 100 cm^3 aufgefüllt. Nach dem Filtrieren bestimmte ich den Zucker nach meiner titrimetrischen Methode.⁵⁾ Man berechnete ihn als Invertzucker. Andere 25 cm^3 entgeisteter Wein wurden mit 12,5 cm^3 3fach n- H_2SO_4 versetzt, $\frac{3}{4}$ Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt analog der starken Inversion in der soeben genannten Arbeit, nach dem Abkühlen mit 10%iger NaOH neutralisiert und auf 100 cm^3 aufgefüllt; dann wurde wieder der Zucker bestimmt. Die Differenz vor und nach der Inversion, als Invertzucker ausgedrückt, nenne ich « übrige Kohlenhydrate ». Sie bestehen jedenfalls zum grossen Teil aus Pentosanen. Dieser Bestimmung ist an und für sich kein grosser wissenschaftlicher Wert beizulegen. Sie rechtfertigt sich nur in diesem Zusammenhange. Ich führte sie als Ersatz für die Pentosanbestimmung aus, von welcher ich hier absehen musste, einerseits, weil mein Ausgangsmaterial häufig recht beschränkt war,

⁵⁾ Diese Mitteilungen, 1920, 11, 129.

andererseits, weil ich mir die etwas zeitraubende Pentosanbestimmung hier ersparen wollte, da ja die übrige Analyse noch genug zu tun gab.

Das Glycerin wurde nach der Methode des Lebensmittelbuches bestimmt. Zu Doppelbestimmungen reichte Zeit und Material in der Regel nicht aus. Es kann also gelegentlich ein kleiner Fehler unterlaufen sein und die Bilanz merkbar gestört haben.

Die Essigsäure wird zur Hälfte in Rechnung gesetzt, weil ja nur noch die Hälfte davon im Extrakt ist; die andere Hälfte ist in das alkoholische Destillat übergegangen.

Bei der indirekten Extraktbestimmung wurde nicht das berechnete spezifische Gewicht des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Weines verwendet, sondern man benützte dazu das wirklich gefundene spezifische Gewicht des wieder aufgefüllten Destillationsrückstandes, welches laut Lebensmittelbuch nur zur Kontrolle dient. *Paul Huber*⁶⁾ hat schon im Jahre 1906 darauf aufmerksam gemacht, dass dies die richtigere Berechnungsweise ist. Wo Differenzen zwischen den beiden Extrakten auftreten, rühren sie nach *P. Huber* von der im Wein gelösten Kohlensäure her, welche das spezifische Gewicht des Weines erhöht.

Wenn wir nun in unsern Tabellen 7, 11 und 17 die Bilanzen nachsehen, so haben wir folgende Differenzen zwischen den gefundenen Extrakten und den durch Addition der bestimmbareren Einzelbestandteile berechneten.

	Weisswein	Rotwein	Obstwein	Kirschwein
Differenzen: Minimum	+ 0,06	— 0,20	— 2,84	— 23,52
Maximum	— 1,84	— 2,36 (— 3,36)	— 13,08	— 29,23
Mittel	— 0,29	— 0,98	— 6,00	— 24,16

Bei den Weissweinen stimmt die Bilanz in der Regel ziemlich gut. Von 9 Weinen weisen nur 2 Differenzen von mehr als 1 g im L. auf. Bei den Rotweinen sind die Differenzen etwas grösser. Der Wein mit dem grössten Defizit, — 3,36, wurde mir als auf Obstweinzusatz verdächtig zugesandt. Wir schalten diesen Wert bei der Berechnung des Mittels aus. Der Wein mit der nächstgrössten Differenz, — 2,36, ist ein aus amerikanischen Reben gewonnener Tessiner. Diese Weine pflegen sich in manchen Reaktionen ähnlich wie Obstweine zu verhalten. Auch die Menge der unbestimmbaren Bestandteile ist ein solches Merkmal. Die übrigen Rotweine zeigen Differenzen von — 0,20 bis — 1,84. Sie stimmen also im ganzen ordentlich. Die Obstweine weisen alle negative Bilanzen auf. Bei jüngeren und saureren Obstweinen pflegt das Defizit grösser zu sein, als bei weitgehend abgebauten, glanzhell filtrierten Produkten. Auf den grossen Gehalt der Obstweine an unbestimmbaren Extraktstoffen hat bereits *Baragiola*⁷⁾ aufmerksam gemacht. Bei Beginn der vorliegenden Arbeit wurde eine gewisse Hoffnung auf die Bilanzierung gesetzt. Man hoffte, dass sich vielleicht Obstweinzusatz in Wein

⁶⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 1906, 427.

⁷⁾ Z. U. N. G. 1918, 36, 225.

auf diese Weise nachweisen und eventuell auch der Grössenordnung nach abschätzen lassen werde. Nun sehen wir, dass dieser Nachweis nur in denjenigen Fällen möglich ist, wo ein Obstwein mit verhältnismässig viel unbestimmbaren Extraktstoffen verwendet worden ist. Immerhin wird ein etwas grosses Defizit bei Weinen immer Verdacht erwecken oder einen vorhandenen Verdacht verstärken müssen.

Beschreibung des Analysenganges.

Man verwende nur genau geeichte Messgeräte, für die Säure im Aetherextrakt und besonders für die Silbertitration am besten Masspipetten, bei welchen die $\frac{1}{100}$ cm³ noch geschätzt werden können.

Nötige Reagentien.

Genau eingestellte $\frac{n}{10}$ -HCl.

$\frac{n}{10}$ -NaOH, welche mit Methylorange auf die $\frac{n}{10}$ -HCl eingestellt ist. Ausserdem bestimme man den Titer gegen Phenolphthalein.

3fach n-H₂SO₄.

$\frac{n}{5}$, $\frac{n}{10}$ und $\frac{n}{20}$ -AgNO₃; die letztere Lösung wird peinlich genau auf die $\frac{n}{10}$ -HCl eingestellt, indem man die Salzsäure zuerst mit der Natronlauge neutralisiert und dann nach *Mohr* mit der Silberlösung titriert. Bei der $\frac{n}{5}$ und $\frac{n}{10}$ -Silberlösung ist die höchste Genauigkeit in der Einstellung nicht so sehr erforderlich.

$\frac{n}{10}$ und $\frac{n}{20}$ -NaCl, wovon letztere Lösung genau auf die $\frac{n}{20}$ -AgNO₃ einzustellen ist.

10 %ige Kaliumchromatlösung, chlorfrei.

Natriumnitrat, chlorfrei.

Oeninchlorid, falls der Rotweinfarbstoff bestimmt werden soll.

1. *Bestimmung der Aschenalkalität.*⁷⁾ 50 cm³ Wein werden in einer Platinschale auf einem mit ca. 5 cm hohem Schutzblech zur Abhaltung der Flammengase versehenen Wasserbad eingedampft, möglichst rasch verkohlt, die Kohle wird mit Wasser ausgezogen und möglichst rasch verbrannt, der wässrige Auszug wird in die Schale gegeben, zur Trockne verdampft, die Schale kurz geglüht und die Asche gewogen. Nun löst man die Asche in der Kälte unter Umrühren in 15—20, bei Obstwein in 25 cm³ $\frac{n}{10}$ -HCl, spült die Lösung mit wenig Wasser in einen 150—200 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben, erhitzt zum Sieden und kocht ganz schwach während ungefähr einer Minute. Nun kühlt man ab, setzt 1—2 Tropfen Methylorangeflösung zu und titriert mit $\frac{n}{10}$ -NaOH zurück, bis zum deutlichen Umschlag nach gelb (nicht nur nach orange-gelb). Zum Vergleich benützt man Brunnenwasser, welchem dieselbe Menge Indikator zugesetzt worden ist. Ist der Umschlag erfolgt, so setzt man einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert auf deutliches rot. Nun fügt man 3 cm³ CaCl₂-Lösung (1 : 2) zu, wobei die rote Farbe verschwindet, titriert wieder, diesmal auf starkes rot und nimmt den Ueberschuss mit $\frac{n}{10}$ -HCl sorg-

⁷⁾ Vergl.: *Th. von Fellenberg*, Bestimmung der Mineralstoffalkalität in Lebensmitteln, diese Mitteilungen 1916, 7, 81.

fältig zurück, so dass nur noch eine schwache Rosafärbung bleibt. Man zieht nun die zur Rücktitration verbrauchte Natronlauge von der angewendeten Salzsäure ab, wobei man bei der 2. und 3. Titration den Phenolphthaleintiter der Lauge berücksichtigt. Durch Multiplikation mit 2 erhält man cm^3 n im Liter. Die 3 gewonnenen Werte sind die Aschenalkalitäten a (mit Methylorange), b (mit Phenolphthalein) und c (mit CaCl_2 -zusatz).

Nun ist $\frac{3(a-c)}{2} = \text{PO}_4$, als cm^3 n im Liter. Durch Multiplikation mit 0,03168 kann man die cm^3 n in g im Liter umrechnen. Diese Zahl haben wir indessen für unsere Berechnungen nicht nötig.

Ferner ist $c = \text{CO}_3$, als cm^3 n im Liter. $0,03 c = \text{g CO}_3$ im Liter. Durch Subtraktion dieses Wertes von der Asche erhält man die karbonatfreie Asche.

2. *Titrierbare Säure.* 25 cm^3 Wein werden in einem hohen, 200 cm^3 fassenden Becherglas zum beginnenden Sieden erhitzt, abgekühlt und unter Tüpfeln mit neutralem Azolithminpapier mit $\frac{n}{10}$ -NaOH neutralisiert, bis der erste, leichte Farbenumschlag eintritt. Bei dicken Rotweinen ist auch die Rückseite des Indikatorpapiere zu beobachten. Durch Multiplikation der cm^3 $\frac{n}{10}$ -NaOH mit 4 erhält man die auf Azolithmin titrierbare Säure in cm^3 n im Liter = B.

Nach der Neutralisation gegen Azolithmin setzt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert weiter unter Tüpfeln auf Phenolphthaleinpapier, bis ein grosser Tropfen der Lösung einen einige Sekunden bleibenden rötlichen Fleck erzeugt. Der erhaltene Wert wird unter Benützung des Phenolphthaleintiters korrigiert und mit 4 multipliziert. Man erhält so die auf Phenolphthalein titrierbare Säure in cm^3 n im Liter = A.

3. *Oenin.* Man löst ca. 0,01 g Oeninchlorid in 3 cm^3 Alkohol von 95 %, setzt 3 cm^3 n-HCl zu und verdünnt mit Wasser auf die Farbstärke des mit ca. $\frac{1}{10}$ seines Volumens mit n-HCl versetzten Weines. Man sorgt dafür, dass Wein und Farblösung ungefähr denselben Alkohol- und HCl-Gehalt haben. Die Vergleichung der Färbungen erfolgt in gleich weiten Reagensgläsern. Ist der Wein gelblicher gefärbt als die Farblösung, so setzt man letzterer etwas verdünnte Pikrinsäure zu bis zur Erzielung desselben Farbtones.

Der Oeningehalt als g Oeninchlorid im Liter ist $Oe = \frac{g \cdot V_w \cdot 1000}{V_o \cdot W}$ wobei

V_w = Volumen des verdünnten Weines,

V_o = Volumen der Oeninchloridlösung,

g = Gewicht des verwendeten Oenins in g,

w = verwendete cm^3 Wein.

Durch Multiplikation des Oeninchlorids mit 0,933 erhält man das säurefreie Oenin, durch Multiplikation mit 5,0 die cm^3 n-Oenin (\ddot{o}).

Es entspricht 1 g Oeninchlorid = 3,34 g Traubenzucker.

4. *Die schwachen organischen Säuren* (Gerbsäuren), (Sw) ergeben sich als cm^3 n im Liter aus der Formel

$$Sw = 1,4 [(A-B) - ((a-b) - \frac{1}{9} \text{PO}_4) - \ddot{o}], \text{ wobei}$$

A = mit Phenolphthalein titrierbare Säure,
 B = mit Azolithmin titrierbare Säure,
 a, b, c = die entsprechenden Aschenalkalitäten,
 ö = cm³ n-Oenin im Liter.

5. Die titrierbaren, stärkern organischen Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure) als cm³ n im Liter sind

$$T_s = B - \left[\frac{1}{9} PO_4 + \left(S_w - \frac{S_w}{1,4} \right) + 2,4 \ddot{o} \right]$$

Bei Weisswein und Obstwein, wo kein Oenin vorhanden ist oder bei Rotweinen, bei welchen man es nicht besonders bestimmt, sondern unter den Begriff der schwachen organischen Säuren fallen lässt, vereinfachen sich die Formeln und lauten dann

$$S_w = 1,4 [(A - B) - ((a - b) - \frac{1}{9} PO_4)] \text{ und}$$

$$T_s = B - \left[\frac{1}{9} PO_4 + \left(S_w - \frac{S_w}{1,4} \right) \right]$$

Durch Addition der Alkalität a und des Ammoniums zu den titrierbaren stärkern organischen Säuren erhält man die gesamten stärkern organischen Säuren. Durch Subtraktion der flüchtigen Säuren davon resultieren die nicht flüchtigen stärkern organischen Säuren (S). Es sind dies die Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Milchsäure. Man hat also

$$S = T_s + a + NH_4 - Eg, \text{ wobei } Eg = \text{flüchtige Säure.}$$

6. Trennung der nicht flüchtigen, stärkern organischen Säuren.

Die Weinsäure wird besonders bestimmt nach der Vorschrift des schweizerischen Lebensmittelbuches.

50 cm³ Wein werden auf die Hälfte abdestilliert und unter Konstanthaltung des Volumens im Wasserdampfstrom weiter destilliert, bis 200 cm³ übergegangen sind. Gegen Schluss der Destillation sorgt man dafür, dass das Volumen sich auf mindestens 20 cm³ verringert. Man löst nun im Rückstand 1,5 g wasserfreies Na₂SO₄, spült die Lösung mit sehr wenig Wasser sorgfältig in ein 30 cm³ fassendes Messkölbchen und setzt so viel 3fach normale Schwefelsäure hinzu, dass die gebundenen Säuren in Freiheit gesetzt werden und noch ein Ueberschuss von 2,4 cm³ n-H₂SO₄ vorhanden ist. Dazu sind $\frac{1}{3} \left(\frac{a}{20} + 2,4 \right)$ cm³ 3fach n-H₂SO₄ nötig.

Man füllt nun genau zur Marke auf, pipettiert 25 cm³ der Flüssigkeit in einen 200 cm³ fassenden Schüttelzylinder, setzt bei Weisswein und Most 0,25—0,3, bei Rotwein 0,4—0,5 g gereinigte, möglichst phosphat- und karbonatfreie Tierkohle, am besten «Carbo animalis purum pro analysi» der Firma Auer & Co. in Zürich zu, sowie 150 cm³ mit CaCl₂ getrockneten, alkohol- und säurefreien Aether, stellt den Zylinder während ungefähr 10 Minuten in ein auf 18° temperiertes Wasserbad, schüttelt 300 Mal kräftig um, bringt den Zylinder wieder in das Wasserbad zurück und lässt ihn während 40 Minuten darin. Dabei wird er möglichst schräg gestellt, um die Fallhöhe der

Flüssigkeitstropfen tunlichst zu verringern. Nach Ablauf der genannten Zeit pipettiert man 120 cm^3 der Aetherlösung in einen genügend grossen Erlenmeyerkolben. Wenn die Pipetten nicht bis in den Zylinder hinunterreichen, verlängert man sie mit Hilfe eines durch Gummischlauch befestigten Glasröhrchens. Die Aetherlösung wird mit einigen Splitterchen eines Tontellers und 1–2 Tropfen Wasser versetzt und sorgfältig abdestilliert. Sobald der letzte Aether übergegangen ist, nimmt man den Kolben vom Wasserbade, legt ihn einen Augenblick wagrecht auf den Tisch, damit auch der noch vorhandene Aetherdampf ausfliesst, kühlt mit kaltem Wasser ab und titriert unter Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung mit $\frac{n}{10}$ -NaOH bis zur deutlich sichtbaren Rotfärbung. Der gefundene Wert wird mit Hilfe des Phenolphthaleintiters korrigiert. Wir nennen ihn S_e , Säure im ätherischen Extrakt. Durch Multiplikation mit 3 erhalten wir die cm^3 n-Säure im Extrakt von 1 Liter Wein = S_E .

Wir setzen nun zu der titrierten Lösung dasselbe Volumen $\frac{n}{5}$ -AgNO₃-Lösung, schwenken um, bedecken den Kolben und lassen ihn mindestens eine Stunde, nach Umständen auch über Nacht stehen. Dann filtriert man durch einen Goochtiiegel, dessen Siebboden mit einem feuchten, gut angesaugten und angedrückten Stück Filtrierpapier von passender Grösse bedeckt ist. Das Filtrat wird zu wiederholten Malen zurückgegossen und der Erlenmeyerkolben damit unter Zuhilfenahme eines mit Gummischlauch verkappten Glasstabes gründlich von den letzten Spuren des Silberniederschlages gereinigt. Das Filtrat muss zum Schluss wasserklar sein. Man sauge den Niederschlag ja nicht trocken, da er sonst schwer zersetzbar wird.

Der Goochtiiegel wird nun aussen abgewischt und sein Inhalt in ein Reagensglas gebracht. Die Wandungen des Tiegels wischt man mit etwas Filtrierpapier aus und bringt dieses ebenfalls in das Reagensglas. Man setzt nun eine genügende Menge $\frac{n}{10}$ -NaCl-Lösung zu, um die Silbersalze zu zersetzen. $S_e \text{ cm}^3$ genügen in allen Fällen, bei milchsäurereichen Weinen auch bedeutend geringere Mengen. Das Reagensglas wird mit einem Gummistopfen verschlossen, mindestens 100 Mal kräftig geschüttelt, mit der gleichen Menge $\frac{n}{5}$ -AgNO₃, wie $\frac{n}{10}$ -NaCl verwendet worden war, versetzt, noch einige Male geschüttelt und wieder mindestens eine Stunde stehen gelassen. Dann filtriert man nochmals durch den Goochtiiegel ab, indem man wieder das Reagensglas mit dem Filtrat gründlich nachspült und nachwischt und wäscht zum Schluss mit 5 cm^3 95 %igem Alkohol nach. Ein Trockensaugen des Niederschlages ist wieder peinlich zu vermeiden. Man bringt den Tiegelinhalt wieder in ein Reagensglas, schüttelt 100 Mal mit einer genügenden Menge, höchstens $2 \cdot S_e \text{ cm}^3$, $\frac{n}{20}$ -NaCl-Lösung, filtriert durch einen Wattebausch, wäscht 3 Mal mit Wasser nach, indem man jedesmal den aus Filtrierpapier und AgCl bestehenden Rückstand mit einem Spatel auspresst. Das Filtrat muss hell gefärbt sein. Reduziertes Silber bleibt im Rückstand. Sollte aber das Filtrat einmal durch kolloidales Silber bräunlich gefärbt sein, was vorkommen kann, wenn die verwendete Menge Tierkohle für den betreffenden Wein etwas zu

gering war, so setzt man eine Messerspitze chlorfreies NaNO_3 hinzu, schüttelt kräftig, zentrifugiert die Lösung und giesst sie vom entstandenen Niederschlag ab. Die Lösung wird nun mit einem Tropfen 10 % iger Kaliumchromatlösung versetzt und mit $\frac{n}{20}$ - AgNO_3 sorgfältig zurücktitriert.

Die verbrauchten cm^3 $\frac{n}{20}$ - NaCl nennen wir Ag_E , Silberniederschlag im ätherischen Extrakt. Durch Multiplikation mit 1,5 erhalten wir Ag_E unlösliches Silbersalz im ätherischen Extrakt von 1 Liter Wein.

Wir haben nun die nötigen Daten zur Berechnung der einzelnen Säuren. Wie die Berechnung geschieht, ist schon genügend ausgeführt worden. Ich verweise auf die Tabelle 16 und die Erläuterungen zu dieser Tabelle S. 36.

Ueber den Phytin Gehalt in Nahrungsmitteln.

Von Dr. E. ARBENZ.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Bei der wichtigen Rolle, welche die organischen Phosphorsäureverbindungen im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel spielen, erweckte die Reindarstellung einer an Inosit gebundenen Phosphorsäure durch *M. S. Posternak*¹⁾ im Jahre 1903 grosses Interesse.

Vor *Posternak* hatte *W. Palladin*²⁾ diesen Körper, allerdings noch unrein, unter den Händen. Er erhielt aus dem Samen von schwarzem Senf bei der Extraktion mit 10%iger Kochsalzlösung eine Verbindung, die sich bei 80° ausschied und in der Kälte wieder in Lösung ging. Die Substanz war N-frei und ergab eine P- und Ca-Mg-reiche Asche. Die Lösung in Salpetersäure lieferte mit Molybdänlösung keine Phosphorsäurereaktion, worauf er in der neuen Verbindung eine mit einem organischen Körper gepaarte Phosphorsäure vermutete. Ganz unabhängig davon hat *Posternak* zuerst im Laboratorium von Schulze und Winterstein und nachher im Institut Pasteur in Paris nach einem ganz abweichenden Verfahren aus Pflanzensamen eine Substanz dargestellt, deren Identität mit dem Hauptbestandteil des von *Palladin* gefundenen und nachher von *E. Schulze* und *E. Winterstein*³⁾ weiter untersuchten Präparates kaum in Zweifel gezogen werden kann. *Posternak* fand als einziges, organisches Spaltungsprodukt Inosit, betrachtete die Verbindung als Anhydrooxymethylendiphosphorsäure und nahm an, dass beim Zerfall derselben die CH(OH) -Gruppen sich zum Inosit kondensieren. Andererseits fand *Winter-*

¹⁾ C. r. d. l'Acad. des Sciences, 137, 337 (1903).

²⁾ Ztschr. f. Biologie, 1894, 199.

³⁾ Ztschr. f. physiol. Chem., 1896/97, 22, 90.