

der Überschuss von Jodat zurückbestimmt. Andrews¹⁾ (1907) erhielt nach der Methode von Bugarszky ausgezeichnete Resultate. Ich fand jedoch, dass grössere Mengen Chlorid stören, wegen der grossen Säurekonzentration. Nimmt man weniger Schwefelsäure, so wird das Resultat besser. Zur Bromidlösung fügt man 25 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodat, 5 *ccm* n-Schwefelsäure und 20 *ccm* Wasser. Dann kocht man über einer kleinen Flamme, bis das Brom verschwunden ist. Wenn das Volumen etwa 15 *ccm* geworden ist und noch Brom da ist, fügt man wieder 30 *ccm* Wasser hinzu. Das Kochen geschieht am besten in einem kleinen Kjeldahl-Kolben wegen des starken Stossens der Flüssigkeit. Nach der Abkühlung wird die Flüssigkeit in einen Erlenmeyer übergespült und das übrige Jodat jodometrisch zurückbestimmt. 1 *ccm* gebundenes Jodat entspricht $\frac{5}{6}$ *ccm* 0,1 mol. Bromid. Bei den folgenden Versuchen wurde von 10 *ccm* 0,1 mol. Bromid ausgegangen. Die berechnete Titerzahl ist 12,00 *ccm* 0,1 n.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Beiträge zur chemischen Analyse des Weines²⁾.

Von

W. Fresenius und L. Grünhut.

21. Bestimmung des Gerbstoffs und Farbstoffs.

Zunächst geben wir eine kurze kritische Übersicht über die seither vorgeschlagenen Methoden der Gerbstoffbestimmung im Wein.

Da ist zunächst das Verfahren von J. Nessler und M. Barth³⁾. Es beruht auf der Messung des Volums eines Ferritannatniederschlages, der unter gewissen, immer gleichen Bedingungen in 10 *ccm* entgeistetem Wein hervorgerufen wird. Eine derartige Arbeitsweise entspricht unseren heutigen Ansprüchen nicht mehr; auch der eine ihrer Urheber⁴⁾ sagte später von ihr, er sei damit «selbst unzufrieden» und meint dann weiter, jenes Verfahren müsse «ganz ausser Betracht bleiben und ausscheiden».

Barth hat es deshalb durch ein anderes ersetzt, bei dem die Menge des Ferritannatniederschlages nicht gemessen, sondern auf Grund

¹⁾ Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 688 (1907).

²⁾ Fortsetzung von S. 359.

³⁾ Diese Ztschrft. **23**, 320 (1884).

⁴⁾ M. Barth, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **2**, 106 (1899).

eines kolorimetrischen Vergleichs geschätzt wird. Aber auch in dieser Form vermag die Methode nicht zu befriedigen, da sie nicht nur stark subjektiven Einflüssen unterliegt, sondern auch grundsätzliche Bedenken erregt. Dazu gehört, dass Weine mit mehr als 0,5 g Gerbstoff in 1 Liter, also z. B. nahezu alle Rotweine, nur nach vorheriger Verdünnung untersucht werden können. Dadurch wächst die ohnedies nicht geringe Unsicherheit des Verfahrens stark an, weil das gefundene Ergebnis, und damit auch die Fehler seiner Ermittlung, entsprechend dem Verdünnungsgrade zu multiplizieren sind. Und andererseits können Weine mit weniger als 0,5 g Gerbstoff in 1 Liter nicht direkt mit der Tannin-Typlösung verglichen werden; sie sind vielmehr im Vergleich mit einem entsprechend verdünnten Traubenkernauszug kolorimetrisch abzuschätzen, der seinerseits im konzentrierteren Zustande mit der Typlösung verglichen worden ist. Damit tragen die Ergebnisse die Unsicherheit zweier Farbenvergleichen.

Beide Methoden fanden keine weitgehende Anwendung, soweit Gerbstoffbestimmungen von anderen Autoren als von Barth selbst ausgeführt wurden, bediente man sich vielmehr zumeist des maßanalytischen Verfahrens, das C. Neubauer¹⁾ im Anschluss an J. Löwenthals²⁾ Vorschrift zur Untersuchung von Gerbmaterialeien ausgearbeitet hatte, und das auf einer nebeneinander hergehenden Oxydation von Gerbstoff und Indigo mit Kaliumpermanganat beruht. Erst in neuerer Zeit sind daneben gewichtsanalytische Arbeitsweisen aufgetaucht, so diejenige von Ruoss³⁾, bei der der Gerbstoff als Ferritannat von angeblich konstanter Zusammensetzung ausgefällt, dieses durch Glühen in Ferrioxyd übergeführt und als solches zur Wägung gebracht wird, und die von L. Kràmszky⁴⁾, bei der ein mit ammoniakalischer Zinksulfatlösung hervorgebrachter Niederschlag gewogen, dann geglüht und wieder gewogen wird, und bei der die Differenz dieser beiden Wägungen dem Gerbstoffgehalt entsprechen soll.

Beide Verfahren gehören zu denen, deren Einführung in die Weinanalyse mehrfach ernstlich erwogen wurde; wir versuchen deshalb im folgenden, auch unsererseits zu einem Urteil über sie zu gelangen. In dieser Beziehung ist zunächst ganz allgemein hervorzuheben, dass Vor-

1) Ann. d. Önologie 4, 2 (1872).

2) Journ. f. prakt. Chem. 81, 150 (1860).

3) Diese Ztschrft. 41, 717 (1902).

4) Diese Ztschrft. 44, 756 (1905).

schläge auf mehr oder minder verwandter Grundlage in grosser Anzahl auch für die Bestimmung des Gerbstoffgehaltes in Gerbmaterialeen gemacht wurden, sich aber dort in die Praxis nicht einzubürgern vermochten. Man ist trotz ihrer auch auf jenem Arbeitsgebiet bei der Indigo-Permanganat-Titrierung geblieben, neben der von jeher nur noch die mittlerweile besonders stark in den Vordergrund gerückte Hautpulvermethode anerkannt wurde. Die etwaige Eignung der zuletzt genannten für die Weinanalyse werden wir weiter unten noch erörtern.

Eröffnen somit die allgemeinen Erfahrungen verwandter Arbeitsgebiete den in Rede stehenden Verfahren von Ruoss und von Krámszky keine grossen Aussichten, so liegen insbesondere gegen das erstere auch bemerkenswerte theoretische Bedenken vor. Bei ihm werden je 50 *ccm* Wein der Analyse zugeführt und das Gewicht des erhaltenen Ferrioxides ist mit 4,024 zu multiplizieren, um den entsprechenden Gerbstoffgehalt zu geben. Demnach gelangen bei Weissweinen nur etwa 3 bis 5 *mg*, bei Rotweinen 20 bis 30 *mg* Ferrioxyd zur Wägung, Mengen also, die viel zu gering sind, um ein einigermaßen genaues Ergebnis zu verbürgen. Eine sehr wesentliche Erhöhung der zur Analyse zu verwendenden Weinmenge, die allein in dieser Beziehung Besserung bringen könnte, erscheint aus praktischen Gründen unzweckmäßig.

Die Methode von Krámszky stützt sich zwar nicht auf die Feststellung so kleiner Gewichtsmengen, immerhin sind es auch dort bei normalen Weissweinen nur Gewichte von 3 bis 15 *mg*, bei Rotweinen solche von 50 bis 100 *mg*, ausnahmsweise auch 250 *mg*, die zu ermitteln sind, und zwar noch nicht einmal direkt, sondern als Differenz zweier Wägungen. Demgegenüber erhält man nach Neubauer Ausschläge, die einem Verbrauch von 1 bis 15 und mehr *ccm* Kaliumpermanganatlösung entsprechen, arbeitet also mit viel grösseren absoluten Differenzen und demnach unter günstigeren Bedingungen.

Krámszky führt zu Gunsten seines Verfahrens gegenüber dem von Neubauer an, dass man nach ihm nur den Gerbstoff bestimme, nach jenem aber Gerbstoff und Farbstoff zusammen. Bei den 16 von ihm analysierten Rotweinen fand er nämlich nach seiner Methode 0,20 bis 0,80 *g*, im Mittel 0,44 *g* in 1 Liter weniger als nach Neubauer. Diese Differenz soll nach ihm dem Farbstoffgehalt der betreffenden Weinproben entsprechen. Das steht nicht ganz im Einklang mit Neubauers eigenen Versuchen, die er bei der Ausarbeitung seiner Methode anstellte und bei denen er an einer Lösung möglichst rein

dargestellten Rotweinfarbstoffes von der Farbe «tief gefärbten» Rotweines einen Kaliumpermanganatverbrauch fand, der einem Gerbstoffwert von 0,23 g in 1 Liter entsprach. Als Resultat einer direkten Ermittlung ist dieser Wert, der wohl nahezu einen Maximalwert darstellt — bezog er sich doch auf tief gefärbten Wein —, geeignet, Kràmszkys Ansicht zu entkräften und den von Neubauer ausgesprochenen Satz zu stützen, «dass die in den Rotweinen vorhandenen Pigmente dem Gewichte nach sehr gering sind und nur verhältnismäßig kleine Mengen von Chamaeleon, im Vergleich mit dem Gerbstoffgehalt, zur Oxydation verlangen. Man wird sich dem wahren Gerbstoffgehalt der Rotweine sehr nähern, wenn man bei der Bestimmung des Farb- und Gerbstoffs von dem gefundenen Tannin 0,1 bis 0,2 g in 1 Liter für den Farbstoff in Abzug bringt».

So möchten wir, insbesondere da wir auf Grund jahrzehntelanger Erfahrung mit Neubauers Verfahren der abfälligen Kritik desselben durch M. Barth¹⁾ jede Berechtigung absprechen müssen, dasselbe als einziges zur Aufnahme in die amtliche Anweisung empfehlen. Wir begründen in der Folge einige Vereinfachungen seiner Ausführungsform und glauben, dass es auch in Beziehung auf die Bequemlichkeit und Schnelligkeit seiner Durchführung mit demjenigen von Kràmszky in Wettbewerb treten kann.

Entschliesst man sich zur Annahme von Neubauers Verfahren, so wird man sich dabei noch einmal ausdrücklich bewusst werden müssen, dass es sich bei ihm um die Bestimmung von Gerbstoff und Farbstoff handelt, und es wäre das in der Überschrift des vorliegenden Abschnittes der amtlichen Anweisung ebenso zum Ausdruck zu bringen, wie in den Analysenberichten der Chemiker. Eine Zurückführung des gewonnenen summarischen Wertes für beide Bestandteile auf einen den Gerbstoff allein einschliessenden Wert, etwa durch Abzüge im Sinne des oben angeführten Satzes von Neubauer, ist unzulässig und wäre auch gewiss nicht im Sinne Neubauers. Eine derartige analytische Trennung ist auch entbehrlich, da weder der Gerbstoff noch der Farbstoff des Weines heute genau chemisch definiert werden können, um so mehr, als es vielleicht verschiedene Önotannine und verschiedene Weinfarbstoffe geben kann. Im übrigen aber besitzen beide Stoffe oder Stoffgruppen die gleiche physikalische Eigenschaft, durch Hautpulver fällbar zu sein —

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 2, 116 (1899).

also «gerbend» zu wirken — und vor allem ist ihnen in praktischer Beziehung gemeinsam, dass sie Bestandteile der Traubenschale sind und bei gleicher Gelegenheit auf gleichem Wege in den Wein gelangen, für seine Beurteilung demnach die gleiche Rolle spielen. Einer summarischen, beide Gruppen von Bestandteilen umfassenden Bestimmung steht demnach nicht nur nichts entgegen, sie ist geradezu nützlich.

Von unseren Vorschlägen zu geringfügigen Abänderungen des Neubauerschen Verfahrens betrifft der erste die Herstellung der Indigolösung. Neubauer bereitete sie noch aus Indigkarmin; J. von Schroeder¹⁾ benutzte bereits festes Indigotin, das er in Schwefelsäure löste; heute wird man zweckmäßig von dem inzwischen verfügbar gewordenen synthetischen Indigo ausgehen. Er zeichnet sich vor allen aus natürlichem Indigo bereiteten Erzeugnissen dadurch aus, dass er praktisch frei von fremden Beimengungen ist und deshalb einen viel reintonigeren Farbumschlag beim Titrieren gibt. Die nach der unten mitgeteilten Vorschrift bereitete Lösung ist um ihres Schwefelsäuregehaltes willen schon ohne Sterilisation haltbar.

Eine zweite Abänderung betrifft die Vorbereitung des Weines für die Analyse. Bekanntlich ergibt sich nach Neubauer der Gerbstoffgehalt aus der Differenz des Permanganatverbrauches des entgeisteten Weines einerseits und des entgeisteten, mit Knochenkohle behandelten Weines andererseits. Für die zweite Titrierung versetzte Neubauer 10 *ccm* entgeisteten Wein mit etwas aufgeschlämmter Knochenkohle, liess einige Zeit stehen, filtrierte dann und wusch die Kohle quantitativ aus; die vereinigten Filtrate und Waschwasser wurden titriert. Es lag nahe, das zeitraubende Auswaschen zu vermeiden, indem man den Wein mit der zugesetzten Knochenkohle auf ein bestimmtes Volum brachte und nur einen aliquoten Anteil des Filtrates weiter benutzte. Dabei zeigt eine einfache Überlegung, dass man im vorliegenden Falle das Volum der Knochenkohle besonders zu beachten haben wird, wenn man nicht grobe Fehler begehen will, d. h. man muss ein so grosses Gesamtvolum der Flüssigkeit wählen, dass dem gegenüber dasjenige der Knochenkohle praktisch vernachlässigt werden kann. Anderenfalls steigern sich bei der Berechnung der Analysenergebnisse die anfangs vielleicht noch erträglichen Fehler zu einer nicht mehr zu dulddenden Höhe.

¹⁾ Diese Ztschrft. 25, 122 (1886).

Der begründeten Forderung eines ausreichend grossen Gesamtvolums trägt die weiter unten mitgeteilte Arbeitsvorschrift ausreichend Rechnung, und die folgenden vergleichenden Bestimmungen lehren, dass man auf dem angegebenen Wege die gleichen Ergebnisse findet, wie nach Neubauers ursprünglichen Angaben.

	Weisswein Lauben- heimer	Rotwein Brindisi
a) 10 <i>ccm</i> entgeisteter Wein gebrauchen <i>ccm</i> Kaliumpermanganatlösung	10,70 <u>10,79</u> 10,75	29,90 <u>29,80</u> 29,85
b) 10 <i>ccm</i> entgeisteter, nach Neubauer mit Knochenkohle behandelter Wein gebrauchen <i>ccm</i> Kaliumpermanganat	8,30 <u>8,23</u> 8,27	12,18 <u>12,17</u> 12,18
c) Die nach der unten gegebenen Vorschrift behandelte, 10 <i>ccm</i> Wein entsprechende Flüssigkeit gebraucht <i>ccm</i> Kaliumperman- ganatlösung	8,10 <u>8,19</u> 8,15	12,22 <u>12,23</u> 12,23
Differenz a—b (<i>ccm</i> Kaliumpermanganatlösung) entspr. Gerbstoff und Farbstoff (<i>g</i> in 1 Liter Wein)	2,48 0,44	17,67 3,15
Differenz a—c (<i>ccm</i> Kaliumpermanganatlösung) entspr. Gerbstoff und Farbstoff (<i>g</i> in 1 Liter Wein)	2,60 0,46	17,62 3,14

Die benutzte Permanganatlösung war 0,0429-normal. Die Ergebnisse rechtfertigen die von uns gewählte Arbeitsweise.

In unserer Vorschrift betonen wir dann etwas deutlicher, als in den bisher veröffentlichten den schon von Neubauer hervorgehobenen Umstand, dass die Menge der mittitrierten Indigolösung mindestens ebensoviel Permanganat verbrauchen soll wie der Wein. Ganz streng ist das freilich nicht zu nehmen, wie folgender Versuch am Brindisi-Rotwein beweist.

Der Titer der Permanganatlösung war der gleiche wie oben.

Mit Rücksicht auf die gute Übereinstimmung, die erzielt wurde, gleichgültig, ob in Titrierung b der Verbrauch für die Indigolösung 22 Prozent grösser, oder in Titrierung d 40 Prozent kleiner war

als für die Weinbestandteile, erscheint es genügend — wie unten geschehen —, für 10 *ccm* Rotwein ein- für allemal den Gebrauch von 30 *ccm* Indigolösung, für 20 *ccm* Weisswein den Gebrauch von 20 *ccm* vorzuschreiben. Damit ist gleichzeitig bei Weisswein die anzuwendende Menge Wein gegenüber der von Neubauer vorgeschriebenen verdoppelt; dies geschah um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass Weissweine besonders arm an Gerbstoff sind, von ihnen also zweckmäßig eine etwas grössere Menge der Titrierung zugeführt werden muss.

Es brauchen:	<i>ccm</i> Kaliumpermanganatlösung	entsprechend Gerbstoff und Farbstoff <i>g</i> in 1 Liter Wein
a) 30 <i>ccm</i> Indigolösung für sich allein	11,21	—
b) 30 <i>ccm</i> Indigolösung + 5 <i>ccm</i> entgeisteter Wein	20,43	—
c) 30 <i>ccm</i> Indigolösung + nach unserer Vorschrift behandelte, 5 <i>ccm</i> Wein entsprechende Flüssigkeit	11,82	—
d) 30 <i>ccm</i> Indigolösung + 10 <i>ccm</i> entgeisteter Wein	29,85	—
e) 30 <i>ccm</i> Indigolösung + nach unserer Vorschrift behandelte, 10 <i>ccm</i> Wein entsprechende Flüssigkeit	12,23	—
Differenz b—c	8,61	3,07
Differenz d—e	17,62	3,14

Andere Abweichungen unserer unten folgenden Vorschrift von der am angegebenen Orte zu findenden ursprünglichen von C. Neubauer betreffen die Konzentration der Kaliumpermanganatlösung und den Verdünnungsgrad der zu titrierenden Flüssigkeit. Sie finden sich bereits in der ersten Auflage von E. Borgmanns Analyse des Weines¹⁾ und entsprechen einer jahrzehntealten Überlieferung unseres Laboratoriums; höchstwahrscheinlich sind sie auf Neubauer selbst zurückzuführen. Es bestand keine Veranlassung, sie zugunsten der Angaben der ersten Veröffentlichung zu verlassen.

¹⁾ S. 99 (1884).

Ehe wir die ausführliche Beschreibung des Verfahrens geben, berichten wir schliesslich noch kurz über einige Versuche, die wir zur Nachprüfung des von Neubauer eingeführten Faktors zur Umrechnung des Permanganatverbrauches auf Gramme «Gerbstoff und Farbstoff» unternahmen. Neubauer hatte reines Tannin in der Weise titriert, die er für die Weinuntersuchung vorgeschrieben hatte und dabei gefunden, dass 1 *mg*-Äquivalent (0,2 Milli-Mol) KMnO_4 entsprach

0,04113 *g* Tannin

0,04199 *g* Tannin

0,04162 *g* Tannin

im Mittel . 0,0416 *g* Tannin.

Mit diesem Werte hat man seither die Weinanalysen berechnet, also den Gerb- und Farbstoffgehalt des Weines durch die gegen Kaliumpermanganat äquivalente Tanninmenge ausgedrückt.

Da aber Önotannin vom gewöhnlichen Tannin verschieden ist, erschien es nicht unwichtig, die Berechtigung dieser Berechnungsart zu prüfen. Wir unternahmen eine solche Prüfung, indem wir in drei verschiedenen Rotweinen einmal Bestimmungen nach Neubauer vornahmen und mit dessen Faktor berechneten und zum anderen in denselben Weinen den Gerbstoffgehalt nach der für die Untersuchung von Gerbematerialien üblichen Hautpulvermethode ermittelten. Letzteres geschah derart, dass sowohl der Extraktgehalt des Weines als auch derjenige einer Flüssigkeit festgestellt wurde, die wir durch zweistündige Behandlung von je 250 *ccm* entgeistetem Wein mit 18 *g* Chrom-Hautpulver und Filtration — zunächst durch ein Koliertuch, danach durch ein Papierfilter — erhielten. Die Extraktwerte wurden hierbei sowohl direkt gewichtsanalytisch nach der Methode der bisherigen amtlichen Anweisung, als auch nach der spezifischen Gewichtsmethode ermittelt. Die Ergebnisse dieser Versuche enthält die folgende Tafel.

Zur Erläuterung dieser Ergebnisse sei darauf hingewiesen, dass für den vorliegenden Zweck die direkte gewichtsanalytische Extraktbestimmung, trotz der ihr entgegenstehenden Bedenken, besser geeignete Werte liefert als die spezifische Gewichtsmethode. Denn wir wollen hier nicht die Extraktwerte selbst, sondern ihre Differenz ermitteln, die, weil beide Extraktwerte bei der Gewichtsanalyse den gleichen allgemeinen Fehlerursachen ausgesetzt sind, von letzteren nicht beeinflusst wird. Dazu kommt, dass der Gerbstoff selbst — als

ein beim Eindampfen und vorsichtigen Trocknen wenig zerstörbarer Stoff — nicht angegriffen wird. Er kann also als Differenzwert ohne größere Fehlerquellen richtig gefunden werden. Im Gegensatz hierzu kann seine Ermittlung aus der Differenz der spezifischen Gewichtswerte viel bedeutendere absolute Fehler tragen, weil für sie störend in Betracht kommt, dass das spezifische Gewicht von Gerbstofflösungen von demjenigen der Zuckerlösungen verschieden ist.

Gramme in 1 Liter	Walporz- heimer	Médoc	Brindisi
Gerbstoff und Farbstoff nach Neu- bauer	3,0	2,0	3,1
Extrakt des Weines, gewichtsana- lytisch	25,6	25,9	35,7
Extrakt des mit Hauptpulver behan- delten Weines, gewichtsanalytisch	22,6	23,8	30,2
Differenz beider Werte (Gerbstoff und Farbstoff)	3,0	2,1	5,5
Extrakt des Weines, durch spezifische Gewichtsbestimmung	25,8	26,9	36,4
Extrakt des mit Hauptpulver behan- delten Weines, durch spezifische Gewichtsbestimmung	22,4	24,5	31,8
Differenz beider Werte	3,4	2,4	4,6

Vergleichen wir nach diesen Vorbemerkungen die in der Tafel angeführten Analysenergebnisse, so finden wir, dass beim Walporzheimer und beim Médoc die Werte nach Neubauer mit den gewichtsanalytisch ermittelten Differenzwerten völlig übereinstimmen, und dass die Werte der letzten Zeile noch als allgemeine Bestätigung hierfür angesehen werden können. Bei beiden Weinen hat sich also der Neubauersche empirische Rechnungsfaktor als zutreffend erwiesen. Nicht so mehr bei dem Brindisi! Bei ihm ergibt die Gewichtsanalyse sowie auch die Bestimmung der spezifischen Gewichte wesentlich höhere Zahlen als Neubauers Verfahren. In allen drei Fällen umschliessen im übrigen die Hauptpulverwerte neben dem Gerbstoff auch die Hauptmenge des Farbstoffs, in dem die Hauptpulverfiltrate zwar nicht vollständig, aber doch sehr weitgehend entfärbt waren.

Unsere Versuche lassen den Schluss zu, dass in manchen Fällen das Verfahren Neubauers und die Berechnung der Ergebnisse mittels des von ihm angegebenen Faktors den Gerbstoff und Farbstoff im Wein ihrem absoluten Betrage nach richtig finden lassen. Andererseits aber kommen auch — wie bei unserem Brindisi — Fälle vor, in denen offenbar durch Hautpulver adsorbierbare Stoffe im Weine auftreten, die einen wesentlich geringeren Permanganatverbrauch haben als Tannin. Vielleicht sind diese Unterschiede wenigstens zu einem Teile durch Verschiedenheiten im gegenwärtigen Verhältnis von Farbstoff und Gerbstoff bedingt. Neubauer¹⁾ fand, dass 0,00754 g des von ihm isolierten Rotweinfarbstoffes so viel Permanganat verbrauchten wie 0,00230 g Tannin. Verallgemeinert man dieses Ergebnis, so müsste man sagen: Je mehr in dem Komplex Farbstoff und Gerbstoff der erstere gegenüber dem letzteren vorwaltet, um einen um so grösseren Betrag müssen die mit Neubauers Faktor berechneten Analysenergebnisse zu niedrig ausfallen.

Die vorstehenden Darlegungen bieten jedoch keine Veranlassung, die in Rede stehende Berechnung zu verlassen und — vor allem — auch keinen Anhalt dafür, durch welch' andere sie ersetzt werden könnte. So wird man sie bis auf weiteres beibehalten dürfen, wird sich aber bei ihrer Benutzung die hier gewonnenen Gesichtspunkte vergegenwärtigen müssen.

Vielleicht legten unsere letzten Versuchsergebnisse die Erwägung nahe, die Hautpulvermethode derart auszubilden, dass sie an Stelle des Verfahrens von Neubauer bei der Gerbstoff- und Farbstoffbestimmung im Wein treten könnte. Wir versprechen uns von Versuchen in dieser Richtung nicht viel, denn das Ergebnis derartig durchgeführter Bestimmungen trägt immer die algebraische Summe der Fehler zweier gewichtsanalytischer Extraktbestimmungen. Danach würde bei Weissweinen häufig die ganze Menge des vorhandenen Gerbstoffes und Farbstoffes innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens liegen.

Anschliessend an alle vorstehenden Darlegungen formulieren wir folgenden Entwurf einer

Arbeitsvorschrift.

a) Erfordernisse.

Kaliumpermanganatlösung. Man löst 1,33 g Kaliumpermanganat in 1 Liter destilliertem Wasser auf. Vor jedesmaligem Gebrauch

¹⁾ Annalen der Önologie 2, 12 (1872).

dieser Lösung ermittle man ihren Wirkungswert, indem man sie in bekannter Weise gegen 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ Oxalsäurelösung einstellt. Mit der verbrauchten Menge (gewöhnlich etwa 24 *ccm*) dividiert man in 0,0416 und erhält so den Tanninwert eines Kubikzentimeters der Lösung.

Indigolösung. 3 *g* synthetischer Indigo werden mit 20 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure sehr fein angerieben und 5 Stunden lang bei 40 bis 50° unter häufigem Umrühren digeriert. Dann giesst man nach dem Erkalten in 1 Liter destilliertes Wasser, filtriert durch ein Papierfilter und stellt in genau der gleichen Weise, wie es unten bei der Titrierung des Weines beschrieben ist, den Verbrauch von 20 *ccm* des Filtrates an Kaliumpermanganatlösung fest. Man verdünnt hierauf mit so viel destilliertem Wasser, dass 20 *ccm* schliesslich eine zwischen 7 und 9 *ccm* liegende Menge Kaliumpermanganatlösung verbrauchen.

Knochenkohle-Aufschwemmung. Fein gepulverte, mit Säure ausgezogene und mit Wasser völlig säurefrei gewaschene Knochenkohle wird mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerieben.

b) Ausführung der Bestimmung.

50 *ccm* Rotwein, bezw. 100 *ccm* Weisswein — letzterer in zwei gesonderten Anteilen zu je 50 *ccm* — werden auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft und nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Von der gut durchgemischten Flüssigkeit führt man 50 *ccm* in einen 1-Liter-Messkolben über, fügt einige Kubikzentimeter der Knochenkohle-Aufschwemmung hinzu und lässt unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Stunden stehen. Ist die Flüssigkeitsschicht über der Knochenkohle völlig entfärbt, so füllt man mit Wasser auf 1 Liter auf, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Filter. War die Flüssigkeit über der Knochenkohle nicht völlig entfärbt, so ist vor dem Auffüllen zu 1 Liter erst ein weiterer Zusatz der Aufschwemmung erforderlich.

Man bringt nunmehr in eine grosse glasierte Porzellanschale 1 Liter destilliertes Wasser, fügt 10 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 hinzu und lässt aus einer Pipette bei Weisswein 20 *ccm*, bei Rotwein 30 *ccm* Indigolösung zufließen. Dann gibt man aus einer Pipette von dem entgeisteten, zu 100 *ccm* aufgefüllten und noch nicht mit Knochenkohle behandelten Wein 20 *ccm* hinzu. In die Flüssigkeit lässt man sodann aus einer Glashahnbürette unter stetigem Umrühren die Kaliumpermanganatlösung tropfenweise einfließen. Die blaue Farbe der

Lösung geht hierbei allmählich in dunkelgrün, hellgrün und schliesslich grüngelb, alsdann durch Zusatz eines weiteren Tropfens der Kaliumpermanganatlösung in ein glänzendes Goldgelb über. Kurz vor diesem Umschlag muss die Kaliumpermanganatlösung in einzelnen, sich langsam folgenden Tropfen zugesetzt werden. Die Titration ist zweimal auszuführen.

Dann titriert man in gleicher Weise den mit Knochenkohle behandelten Wein. Man verwendet hierzu 400 *ccm* der filtrierten Flüssigkeit, bringt sie in eine Porzellanschale, ergänzt mit Wasser auf 1 Liter und setzt 10 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 sowie bei Weisswein 20 *ccm*, bei Rotwein 30 *ccm* Indigolösung hinzu. Auch dieser Versuch ist zu wiederholen.

Bei der Titrierung des mit Knochenkohle behandelten Weines verbraucht man weniger Kaliumpermanganat wie zuvor. Die Differenz zwischen den Ergebnissen beider Versuchsreihen ist durch den Gerbstoff- und Farbstoffgehalt des Weines bedingt. Man multipliziert diese, in Kubikzentimetern ausgedrückte Differenz mit dem — wie oben festgestellten — Tanninwert der Kaliumpermanganatlösung und multipliziert ferner bei Weisswein mit 50, bei Rotwein mit 100. So erhält man eine Zahl, die als Maßzahl der in 1 Liter Wein enthaltenen Gramme Gerbstoff und Farbstoff dienen kann.

Die Ergebnisse derartiger Bestimmungen sind mit 2 gültigen Ziffern, aber nicht über die zweite Dezimale hinaus, aufzuführen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Über ein neues Titrierverfahren für Cl' , Br' , CN' und Hg berichtet E. Votoček¹⁾. Die bereits von Liebig und von Mohr zur Titration von Chlor und Quecksilber benutzte Umsetzung $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NaCl} = \text{HgCl}_2 + 2 \text{NaNO}_3$, bzw. $\text{Hg}^{++} + 2 \text{Cl}' = \text{HgCl}_2$ entbehrte zu ihrer praktischen Verwendung bisher eines geeigneten Indikators. Einen solchen fand Verf. im Natriumnitoprussid. Quecksilbernitoprussid ist nämlich in Wasser und in verd. HNO_3 unlöslich und erscheint in verdünnten Lösungen als deutlich weisse Trübung, welche wohl geeignet ist, den Endpunkt obiger Umsetzung anzuzeigen.

¹⁾ Chem. Ztg. **42**, 257 (1918).