

Jedoch verhinderte mich eine plötzliche Unterbrechung meiner Arbeiten an der Entscheidung dieser einfachen Frage, und bin ich dadurch gezwungen worden, diese so wenig abgerundeten und sehr lückenhaften Versuche zu veröffentlichen. Indessen wird über diesen Gegenstand, ebenso wie über die Einwirkung von Alkoholen auf andere Phenole und phenolartigen Körper bei Gegenwart von Zinkchlorid weiter gearbeitet werden.

Manchester, 16. Januar 1882.

### 30. B. Haas: Die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

In diesen Berichten XII, 660—662 wurde von V. Wartha die Anwendung der schwefligen Säure in der Kellerwirthschaft, der Missbrauch, der damit getrieben wird, sowie die gesundheitsschädliche Wirkung derselben besprochen, und es wurden von ihm zugleich Methoden angegeben, nach welchen man die schweflige Säure im Weine nachweisen und quantitativ bestimmen kann.

Thatsache ist, dass das Schwefeln schon seit langer Zeit in allen Weinkellereien angewendet wird, um sowohl die Fässer als auch den Wein rein zu erhalten, um die Bildung des Kahmes, des Essigstiches und anderer Krankheiten zu verhüten, und dass die schweflige Säure ein unentbehrliches Mittel ist, um kranke und insbesondere braun gewordene Weine zu heilen. Die Quantität, in welcher die schweflige Säure bereits pilztödtend wirkt, ist sehr gering, doch lässt sich nicht längnen, dass theils aus Unkenntniss, theils aus übertriebener Verbesserungssucht, Weine und auch Moste mitunter zu stark geschwefelt werden, und dass der Genuss solcher Getränke der Gesundheit nachtheilig sein kann. Es sind nun zwei Fälle möglich. Entweder man verbietet das Schwefeln gänzlich, wodurch jedoch der Weinhandel sehr geschädigt würde, oder man gestattet das Schwefeln nur unter der Bedingung, dass der Wein einen möglichst geringen Gehalt an schwefliger Säure besitzen darf. So viel man bisher weiss, sind geringe Mengen schwefliger Säure im Weine der Gesundheit nicht schädlich, grosse Quantitäten können allerdings nachtheilig sein. Soll nun ein geringer Gehalt des Weines an schwefliger Säure erlaubt sein, ein grosser hingegen nicht, so müsste zwischen wenig und viel eine Grenze gezogen, es müsste angegeben werden, von welcher Quantität angefangen die schweflige Säure im Weine gesundheitsschädlich wirken kann. (Bisher ist eine solche Grenze nicht bekannt.) Vor allen Dingen

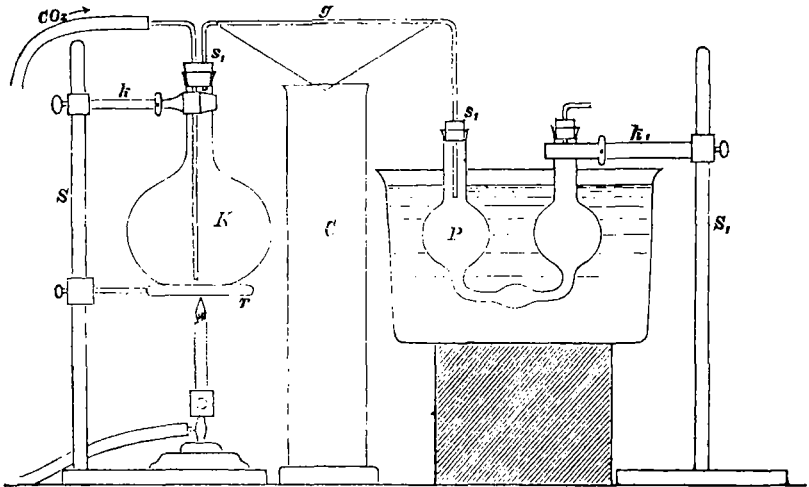
ist es jedoch nöthig, eine Methode zu besitzen, nach welcher man die schweflige Säure im Weine genau bestimmen kann.

Wartha hat nun zunächst ein Verfahren angegeben, um die schweflige Säure im Weine zu entdecken, und hält diese Probe für die beste, um selbst Spuren von schwefliger Säure im Weine mit Sicherheit zu finden. Ich habe diese Probe in verschiedenen Fällen versucht, und gefunden, dass sie nur dann einen Schluss auf die Gegenwart von schwefliger Säure im Weine zu ziehen gestattet, wenn diese in bedeutender Menge vorhanden ist, d. h. wenn mit Silbernitrat ein sehr starker Niederschlag entsteht, der sich in Salpetersäure löst. Geringe Quantitäten schwefliger Säure lassen sich auf diese Weise nicht mit Bestimmtheit nachweisen, weil auch die Destillate von Weinen, die keine Spur dieser Säure enthalten, durch Silbernitrat getrübt werden. Ein in der Versuchsstation aus dem Moste von Rieslingtrauben durch einfache Gährung, ohne irgend welchen Zusatz, im Jahre 1879 erzeugter Wein lieferte, nach dem Verfahren von Wartha behandelt, ein Destillat, welches durch Silbernitrat ziemlich stark getrübt wurde. Die Trübung verschwand sofort auf Zusatz von Salpetersäure. Man darf also aus einer blossen Trübung des Destillates, oder selbst aus einem deutlichen, aber geringen Niederschlage noch nicht den Schluss ziehen, dass der Wein schweflige Säure enthalte.

Um die schweflige Säure im Weine quantitativ zu bestimmen, giebt Wartha folgendes Verfahren an: »Man verfährt am besten so, dass man dieselbe aus einem bestimmten Quantum Wein in eine bekannte Jodlösung hineindestillirt und den Rest jodometrisch bestimmt.« Ich habe eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Brauchbarkeit dieser Methode zu erproben, bin jedoch zu dem Resultat gelangt, dass dieselbe zur Bestimmung der schwefligen Säure im Weine nicht brauchbar ist, weil das Jod nicht nur zur Oxydation der schwefligen Säure, sondern zum Theile auch zur Oxydation anderer Bestandtheile des Destillates verwendet wird. Für verschiedene Quantitäten von aus reinem Rieslingweine erhaltenen Destillaten wurden 1.11 bis 3.05 cem Jodlösung verbraucht. (Letztere hatte die weiter unten angegebene Concentration.)

Nachdem ich mich auf diese Weise überzeugt hatte, dass die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine durch Titriren mit Jodlösung nur sehr ungenaue Resultate liefern könne, erkannte ich, dass es nothwendig sei, dieselbe gewichtsanalytisch zu bestimmen, und fand nach verschiedenen Versuchen, dass man die genauesten Resultate nach dem folgenden Verfahren erhält. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass die schweflige Säure im Kohlensäurestrome destillirt und in überschüssige Jodlösung geleitet wird, die im Liter 5 g reines sublimirtes Jod und 7.5 g Jodkalium enthält, und dass dann die in der Jodlösung gebildete Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum gefällt und

bestimmt wird. Durch Multiplikation der gefundenen Schwefelsäuremenge mit 0,8, oder indem man direkt das Gewicht des Baryumsulfates mit 0,27468 multiplicirt, erhält man das Gewicht der schwefligen Säure.



Der Apparat, der zur Bestimmung der schwefligen Säure dient, besteht aus einem etwa 400 cem fassenden Kochkolben *K*, in dessen Mündung ein Kautschukstöpsel mit doppelter Bohrung befestigt ist. Der Kolben steht auf einem mit Drahtnetz bedeckten Ringe  $\tau$  eines eisernen Statives *S* und der Hals desselben wird von einer an demselben Stative befestigten Klammer *k* gehalten. In die eine Oeffnung des Stöpsels wird ein knieförmig gebogenes Glasrohr eingefügt, dessen längerer Theil bis an den Boden des Kolbens reicht, und dessen kürzerer Theil mittelst eines Kautschukschlauches mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate verbunden wird. In die zweite Bohrung wird ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *g*, dessen mittlerer, ein wenig nach abwärts geneigter, grösster Theil etwa 25 cm lang und dessen beide Schenkel ungleich sind, mit dem kürzeren Schenkel befestigt, der längere wird mittelst eines einfach durchbohrten Kautschukstöpsels in eine Peligot'sche Röhre *P* eingefügt, welche zwei grosse, je circa 100 cem fassende Kugeln besitzt und in einer in einem Stative *S*<sub>1</sub> befindlichen hölzernen Klammer *k*<sub>1</sub>, welche eine seitliche Drehung der Röhre zulässt, gehalten wird.

Hat man in einem Weine die schweflige Säure zu bestimmen, so verfährt man folgendermaassen: Man lässt zuerst durch den ganzen Apparat Kohlensäure strömen, bis die Luft aus demselben verdrängt

ist, und füllt dann in die Peligot'sche Röhre 30–50 ccm Jodlösung, je nach der Menge der vorhandenen schwefligen Säure. Hierauf lüftet man den Stöpsel des Kolbens, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen, füllt eine 100 ccm Pipette mit dem zu untersuchenden Weine bis zur Marke, bringt sie, während man mit einer Hand den Stöpsel, so weit als eben nöthig, hebt, bis nahe an den Boden des Kolbens, lässt den Wein hineinfließen und schliesst dann den Kolben wieder. Nach einiger Zeit wird der Wein vorsichtig erhitzt, während man mit dem Durchleiten der Kohlensäure in mässig starkem Strome fortfährt, bis etwa die Hälfte des Weines überdestillirt ist. (Die Peligot'sche Röhre muss während der ganzen Destillation in ein mit Wasser gefülltes Gefäss eingetaucht sein; auch ist es gut, den horizontalen Theil des Glasrohres *g*, durch welches die Dämpfe streichen, mit Filtrirpapier zu umwickeln, welches man am besten mit der Spritzflasche öfters befeuchtet. In den Cylinder *C* tropft das Wasser, welches vom Papiere abfließt, hinein.) Hierauf lüftet man die beiden Stöpsel *s* und *s*<sub>1</sub>, entfernt die Glasröhren aus dem Kolben und der Peligot'schen Röhre, giesst aus der letzteren die Jodlösung, die selbstverständlich noch deutlich braun gefärbt sein muss, in ein Becherglas, spült dieselbe mit Wasser aus, versetzt die Lösung mit Salzsäure, erhitzt einige Zeit und fällt endlich die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Die Richtigkeit dieses Verfahrens ergibt sich aus den folgenden Bestimmungen, bei welchen eine verdünnte, wässrige Lösung der schwefligen Säure verwendet wurde, die ausser dieser nur etwas Schwefelsäure enthielt. Es wurden stets 100 ccm der Lösung genommen. Die für Baryumsulfat angegebenen Zahlen stellen die Mittel von drei sehr nahe übereinstimmenden Versuchen dar.

a) Wässrige Lösung destillirt in 40 ccm Jodlösung:

$$0.13383 \text{ BaSO}_4 = 0.04595 \text{ SO}_3 = \underline{0.03676 \text{ SO}_2}.$$

Bestimmung der SO<sub>3</sub> im Destillationsrückstande:

$$0.03717 \text{ BaSO}_4 = 0.01275 \text{ SO}_3.$$

b) Wässrige Lösung in 40 ccm Jodlösung gegossen:

$$0.17233 \text{ BaSO}_4 = 0.05917 \text{ SO}_3$$

In der wässrigen Lösung:  $0.01275 \text{ SO}_3$

$$\text{Der SO}_2 \text{ entsprechend: } \underline{0.04642 \text{ SO}_3 = 0.03713 \text{ SO}_2}.$$

c) Wässrige Lösung in überschüssiges Chlorwasser gegossen:

$$0.17500 \text{ BaSO}_4 = 0.06009 \text{ SO}_3$$

In der wässrigen Lösung:  $0.01275 \text{ SO}_3$

$$\text{Der SO}_2 \text{ entsprechend: } \underline{0.04734 \text{ SO}_3 = 0.03787 \text{ SO}_2}.$$

Bedenkt man, dass beim wiederholten Oeffnen der die wässrige Lösung enthaltenden Flasche die schweflige Säure immer mit neuen Luftmengen in Berührung kommt, wodurch eine allmähliche Oxydation derselben stattfinden muss, so sind die erhaltenen Resultate hinlänglich genau.

Dass man auch durch einfache Destillation der schwefligen Säure in Jodlösung, ohne Anwendung des Kohlensäurestromes, annähernd richtige Resultate erhalten kann, zeigt folgender Versuch, bei welchem eine andere wässrige Lösung der schwefligen Säure verwendet wurde.

a) 100 ccm wässrige Lösung in 50 ccm Jodlösung destillirt:

$$0.2125 \text{ BaSO}_4 = 0.07296 \text{ SO}_3 = \underline{0.05837 \text{ SO}_2}.$$

Bestimmung der  $\text{SO}_3$  im Destillationsrückstande:

$$0.0952 \text{ BaSO}_4 = 0.03269 \text{ SO}_3.$$

b) 100 ccm wässrige Lösung in überschüssige Jodlösung gegossen:

$$0.3100 \text{ BaSO}_4 = 0.10644 \text{ SO}_3$$

In der wässrigen Lösung:  $\underline{0.03269 \text{ SO}_3}$

$$\text{Der SO}_2 \text{ entsprechend: } \underline{0.07375 \text{ SO}_3} = \underline{0.05900 \text{ SO}_2}.$$

Es ist jedoch zu bemerken, dass bei dieser einfachen Destillation eine grössere Flüssigkeitsmenge überdestillirt werden muss, und dass die Jodlösung oft plötzlich durch den äusseren Luftdruck in den mit dem Kolben direkt verbundenen Theil der Peligot'schen Röhre hinaufgeschleudert wird, so dass die Bestimmung dadurch unbrauchbar werden kann. Allein selbst wenn die Destillation ruhig verläuft, sind die erhaltenen Resultate gewöhnlich etwas niedriger als die durch Destillation im Kohlensäurestrom erhaltenen, wie die folgenden Bestimmungen in geschwefelten Weinen zeigen. Die drei Weinproben wurden verschieden stark geschwefelt und zwar in folgender Art:

I. In einer trockenen, 1600 ccm fassenden Flasche wurde auf einem an einem Drahte befestigten Schälchen, welches bis auf den Boden derselben gebracht wurde, Schwefel so lange brennen gelassen, bis der Sauerstoff in dem Flaschenraume vollständig verzehrt war; sodann wurde auf die Flasche ein Trichter aufgesetzt und durch diesen reiner, schwefligsäurefreier Wein (alter Cibedino) eingegossen, bis die Flasche ganz voll war, welche hierauf mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen wurde.

II. Eine trockene Flasche von gleicher Grösse wie die erste, wurde ebenso geschwefelt, dann durch denselben Trichter bis zur Hälfte mit reinem Rieslingwein gefüllt, mit dem Stöpsel geschlossen und geschüttelt.

III. Eine gleich grosse, trockene Flasche wurde, so wie No. II, geschwefelt und bis zur Hälfte mit Wein gefüllt, nur wurde anstatt Riesling der mit No. I bezeichnete Cibedinowein verwendet.

Zu jeder Destillation wurden 100 ccm Wein genommen:

$$\text{I. } \left\{ \begin{array}{l} \text{a) Destillation im CO}_2\text{-Strome in 25 ccm Jodlösung:} \\ \quad 0.049 \text{ BaSO}_4 = 0.01682 \text{ SO}_3 = 0.01346 \text{ SO}_2. \\ \text{b) Destillation ohne CO}_2: \\ \quad 0.046 \text{ BaSO}_4 = 0.01579 \text{ SO}_3 = 0.01263 \text{ SO}_2. \end{array} \right.$$

- II. { c) Destillation im CO<sub>2</sub>-Strome in 35 ccm Jodlösung:  
       0.105 BaSO<sub>4</sub> = 0.03708 SO<sub>3</sub> = 0.02966 SO<sub>2</sub>.  
 d) Destillation ohne CO<sub>2</sub>:  
       0.1045 BaSO<sub>4</sub> = 0.03588 SO<sub>3</sub> = 0.02870 SO<sub>2</sub>.
- III. { e) Destillation im CO<sub>2</sub>-Strome in 35 ccm Jodlösung:  
       0.131 BaSO<sub>4</sub> = 0.04498 SO<sub>3</sub> = 0.03598 SO<sub>2</sub>.  
 f) Destillation ohne CO<sub>2</sub>:  
       0.126 BaSO<sub>4</sub> = 0.04327 SO<sub>3</sub> = 0.03462 SO<sub>2</sub>.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, wie viel schweflige Säure ein frisch geschwefelter Wein beiläufig enthalten kann. Wird ein trockenes Fass geschwefelt und dann mit Wein vollgefüllt, so kann dieser im Liter 0.13 g SO<sub>2</sub> enthalten; wird ein geschwefeltes, trockenes Fass zur Hälfte mit Wein gefüllt, dann verspundet und geschüttelt, so steigt der Gehalt an schwefliger Säure auf 0.3 bis 0.36 g im Liter. Durch wiederholtes Schwefeln eines Weines kann der Gehalt an dieser Säure 0.5 g und darüber im Liter betragen.

Im Anschlusse daran sei noch die Analyse eines Mostes erwähnt, welche zeigt, wie gering die Menge der schwefligen Säure ist, welche die Gährung lange Zeit verhindern kann. Der Most, der bereits zwei Monate im Keller lagerte, war vollkommen klar, zeigte keine Spur von Gährung, und liess weder im Geruche noch im Geschmacke einen Gehalt an schwefliger Säure erkennen. Die Zusammensetzung desselben war folgende:

Specificsches Gewicht . . . . .	1.0755	
Zucker . . . . .	15.32	pCt.
Freie Säure (als Weinsäure berechnet)	0.93	»
Weinstein . . . . .	0.438	»
Asche . . . . .	0.2473	»
Schwefelsäure . . . . .	0.0274	»
Schweflige Säure . . . . .	0.01212	»

Die Destillation im Kohlensäurestrome ist nicht nur ein sicheres, sondern auch das genaueste Verfahren, die schweflige Säure im Weine zu bestimmen.

Dass diese Methode auch die sicherste ist, wenn es sich um den blossen qualitativen Nachweis der schwefligen Säure im Weine handelt, und dass dieselbe gestattet, selbst die geringsten Spuren schwefliger Säure im Weingeist unzweifelhaft zu entdecken, ist wohl selbstverständlich. Man braucht dann eben nur zu prüfen, ob in der Jodlösung, nach dem Auffangen der überdestillirten Dämpfe, durch Chorbaryum ein in Salzsäure unlöslicher Niederschlag entsteht.

Aus dem Laboratorium der k. k. chemisch-physiologischen  
 Versuchs-Station zu Klosterneuburg bei Wien.