

tern, die bei 52° C. schmelzen und alle Eigenschaften des Indols zeigen: sie verflüssigen sich beim Berühren mit Aetherdämpfen, färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth und geben mit salpetriger Säure einen gelbrothen Niederschlag. Unter solchen Verhältnissen ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass hier in der That Indol vorliegt. Ich habe es darum nicht für nöthig gehalten, eine grössere Portion werthvollen Materials aufzuopfern, um für die Analyse hinlängliches Material zu erhalten, besonders da die Ausbeute sehr gering ist. Die Reaktion verläuft wohl nach folgender Gleichung:



Upsala, Universitätslaboratorium, Oktober 1882.

470. Leo Liebermann: Nachweis der schwefligen Säure im Wein.

(Eingegangen am 18. August.)

Von einer längeren Reise zurückgekehrt, bin ich erst heute in der Lage, auf eine Notiz zu reflektiren, die während meiner Abwesenheit erschienen ist und Hr. Dr. Vincens Wartha, Professor am Polytechnicum in Budapest, zum Verfasser hat¹⁾. Ich würde mich mit derselben weiter schwerlich befasst haben, wenn sie mir nicht willkommene Gelegenheit böte, auf den Gegenstand selbst, Nachweis der schwefligen Säure, nochmals zurückzukommen und Einiges etwas ausführlicher zu besprechen, als es bisher geschehen ist.

Ich constatire zunächst, dass Hr. Dr. V. Wartha dem Kern der Angelegenheit, dass es nämlich Weine giebt, deren Destillate, wiewohl absolut frei von schwefliger Säure, mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben, behutsam aus dem Wege geht. — Er ignorirt auch vollkommen die Arbeit von B. Haas²⁾, die das doch schlagend beweist. Haas hat, um vollkommen sicher zu gehen, d. h. um ganz gewiss zu sein, dass seinem Weine keine schweflige Säure zugesetzt wurde, zur Destillation unter anderen einen Wein verwendet, der aus Rieslingtrauben in der Anstalt selbst bereitet wurde, und folgert aus den Ergebnissen seiner Untersuchung, dass auch ein deutlicher Niederschlag nicht zu dem Schlusse berechtigt, dass der Wein schweflige Säure enthalte. Auch ich habe in meiner Notiz über den Nachweis schwefliger Säure hervorgehoben, dass es häufig unmöglich ist, selbst mit den empfindlichsten Reagentien auf schweflige Säure, (z. B. die

¹⁾ Diese Berichte XV, 1398.

²⁾ Diese Berichte XV, 154.

von mir empfohlene Jodsäure) dort schweflige Säure nachzuweisen, wo man mit Silbernitrat schon starke Niederschläge bekommt. — Wie Hr. Dr. Wartha angesichts solcher Thatsachen erklären kann: »Ich weise den Vorwurf der Unbrauchbarkeit meiner Methode entschieden zurück«, ist mir kaum verständlich.

Etwas ganz Anderes ist die von mir zuerst ventilirte Frage, welches wohl diejenigen Bestandtheile der Weindestillate sein könnten, die mit Silbernitrat weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge geben, und die, wie leicht ersichtlich, die andere Thatsache, dass es solche Bestandtheile giebt, zur Prämisse hat. Herr Dr. Wartha glaubt nun nachweisen zu können, dass die Ameisensäure, die ich für einen dieser Weinbestandtheile halte, sich an den Silberniederschlägen nicht betheiligt, glaubt aber, hiermit auch bewiesen zu haben, dass es keine Weine giebt, deren Destillate, wiewohl frei von schwefliger Säure, mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben!

Ich meine doch, dass der Schluss, den Hr. Dr. Wartha aus so etwas zu ziehen berechtigt wäre, nur folgendermassen lauten könnte: Da ich (Dr. Wartha) gefunden habe, dass sich die Ameisensäure an den Silberniederschlägen nicht betheiligen kann, ist die Ansicht Liebermann's falsch, derzufolge die Ameisensäure als einer jener Körper zu betrachten wäre, denen der weisse Niederschlag in vielen Weindestillaten zuzuschreiben ist.

Weiter würde hieraus auch kein Jota folgen! — Doch ist Hr. Dr. Wartha auch hierzu nicht berechtigt, denn die von mir erwähnten Säuren, Ameisensäure, Essigsäure etc. geben in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat in der That starke weisse Niederschläge. Allerdings geschieht dies nicht bei ganz freien Säuren¹⁾, wie Hr. Dr. Wartha bei seinen diesbezüglichen Studien richtig zu beobachten in der Lage war, sondern in einer Lösung einer, wenn auch geringen Menge eines ameisensauren, essigsauren etc. Salzes, z. B. eines Ammonsalzes, selbst bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses einer der betreffenden freien Säuren. — dass diese Verhältnisse auf Wein anzuwenden sind, unterliegt keinem Zweifel, da die Destillate vieler Weine flüchtige Basen enthalten. So wurde das Ammoniak schon im Jahre 1872 von Kalbrunner nachgewiesen und ich konnte mich wiederholt überzeugen, dass die Destillate vieler Weine mitunter selbst bedeutende Mengen Ammoniak enthalten²⁾. E. Ludwig hat überdies in Weine auch noch das Trimethylamin entdeckt und hält es für einen constanten Bestandtheil der Weine; es sind demnach die Bedingungen

¹⁾ Ich habe auch nirgends gesagt, dass es freie Säuren sind.

²⁾ Es ist das Ammoniak wahrscheinlich ein Fäulnisprodukt der Hefe und lässt sich vorzüglich bei solchen Weinen finden, welche zu lange auf der Hefe gelagert hatten.

sämmtlich vorhanden, die das Entstehen weisser Silberniederschläge in Weindestillaten auch bei Abwesenheit schwefliger Säure bewirken können. Eine weitere Ueberlegung lässt aber auch noch erkennen, dass zur Erzeugung dieser Niederschläge die Gegenwart einer dieser organischen Säuren gar nicht nothwendig ist, indem ja doch schon das Vorhandensein von Kohlensäure und einer flüchtigen Base genügt, um im Destillate mit Silbernitrat Niederschläge zu bewirken.

Die »Abwehr« des Hrn. Dr. Wartha hat also auch hier keine Berechtigung und es bleibt von derselben Nichts übrig als die, mit der vorliegenden Frage, in gar keinem Zusammenhang stehende Bemerkung, ich hätte in meinem Büchlein (Anleitung zu chemischen Untersuchungen etc.) angegeben, man müsse die schweflige Säure im Destillationsrückstande nachweisen. Wenn man die Stelle nachliest, so wird man finden, dass sich da allerdings ein ärgerlicher Druck- oder Schreibfehler eingeschlichen hat, indem statt abdestillirt, »eingedampft« zu finden ist, dass sich aber bei Substitution dieses Wortes durch das andere Alles erklärt. Jedenfalls ist ein Kämpfen mit derlei Argumenten von Seite des Hrn. Dr. Wartha eine grosse Unvorsichtigkeit, aber auch ein Beweis, wie haltlos die Sache ist, die man vertheidigen will.

Das Resumé alles Wesentlichen, von mir bisher angeführten ist nun folgendes: 1. Die Methode Dr. Wartha's, zum Nachweis der schwefligen Säure im Wein, ist nach wie vor unbrauchbar. Die Ursache der Unbrauchbarkeit liegt daran, dass im Destillate vieler schwefligsäurefreier Weine Stoffe zu finden sind, welche, gleich der schwefligen Säure, weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge geben. 2. Diese Niederschläge können sowohl von Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure, als auch von anderen flüchtigen Säuren herrühren, da selbe bei Gegenwart von Ammon und wahrscheinlich auch anderen, in vielen Weinen nachgewiesenen flüchtigen Basen, in alkoholischer Lösung weisse Silberniederschläge geben.

Budapest, 15. August 1882.

480. J. T. Stoddard: Zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum.

(Eingegangen am 15. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In jüngster Zeit hat L. Liebermann¹⁾ eine neue auf das V. Meyer'sche Princip²⁾ gegründete Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum angegeben. Dieselbe besteht darin,

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 321.

²⁾ Wagner's Jahresber. 1879, 1175; oder Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 28.