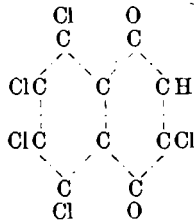


Die mit den sublimirten Krystallen ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_2Cl_4O_2$	I.	II.	III.
C	40.56	39.74	—	— pCt.
H	0.67	0.59	—	— »
Cl	47.94	47.72	47.74	47.71 »

Mit der Untersuchung der verschiedenen, von diesem Chinon derivirenden Verbindungen ist Hr. v. d. Lippe augenblicklich noch beschäftigt; vorläufig sei erwähnt, dass alkoholische Kali- und Natronlösungen unter Bildung von Chlormetall schön dunkelroth gefärbte Salze liefert, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und aus denen durch verdünnte Säuren das Trichloroxynaphtochinon in Form von gelben Nadeln, die aber an der Luft bald roth werden, abgeschieden wird. Durch Ammoniak, Anilin, Toluidin u. s. w. in alkoholischer Lösung entstehen die entsprechenden Amidverbindungen, die in schönen, glänzend kupferrothen Nadeln krystallisiren. — Phosphorpentachlorid wirkt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200° leicht ein, wobei Heptachlorinaphtalin gebildet wird, das in kleinen, farblosen Nadeln sublimirt, vom Schmelzpunkt 154° C. (uncorr.). Wir hoffen aus dieser Verbindung durch vorsichtige Oxydation zu dem Pentachlornaphtochinon:



gelangen zu können.

Freiburg i./B., April 1883.

203. Ad. Claus: Ueber das Vorkommen freier Weinsäure im Wein und die Bestimmung derselben.

(Eingegangen am 24. April.)

Meines Wissens habe ich zum ersten Mal im Jahr 1880 darauf aufmerksam gemacht, dass der Nachweis kleiner Mengen freier Weinsäure im Wein nicht als ein Beweis für dessen Verfälschtsein angesehen werden darf, da in geringen Weinen schlechter Jahrgänge noto-

risch freie Weinsäure vorkommt. — War diese Behauptung damals nur auf eine beschränkte Anzahl von analytischen Belegen basirt, so habe ich seit dieser Zeit ein grösseres Material sammeln können: Namentlich hat Hr. Dr. Scheid auf meine Veranlassung eine grössere Zahl reiner Badischer Weine geringerer Qualität aus den Jahrgängen 1877, 1879, 1880 und 1881 nach den verschiedenen Methoden auf freie Weinsäure untersucht und in den meisten derselben einen Gehalt von 0.01 bis 0.05 pCt. nachweisen können. — Ebenso ist nach den kürzlich von Hrn. Weigelt veröffentlichten Analysen (diese Berichte XVI, 812) auch in einer Anzahl Lothringer Naturweine freie Weinsäure im Betrag von 0.01 bis 0.059 pCt. aufgefunden worden. — Es dürfte daher jetzt wohl kein Zweifel mehr an der Thatsache, dass freie Weinsäure bis zu einer gewissen Menge im Wein als natürlicher Bestandtheil enthalten sein kann, zu hegen sein. — Und an und für sich kann dieses Ergebniss nicht einmal als überraschend bezeichnet werden, wenn man die bekannte Beobachtung in Erwägung zieht, dass in den unreifen Weinbeeren die organischen Säuren zum grössten Theil in freiem Zustand enthalten sind; Ja, wenn man bedenkt, dass wohl selten an den Weintrauben, wie sie zum Keltern gebracht werden, alle Beeren reif sind, so könnte es im Gegentheil auffallend erscheinen, dass — abgesehen von den sogenannten gebeerten Weinen — nicht häufiger und allgemeiner freie Weinsäure als normaler Bestandtheil des Weines aufgefunden wird. Dass das letztere in der That nicht der Fall ist, das findet nun einfach seine Erklärung in dem Umstand, dass in dem Saft der reifen Weintrauben ausser dem Weinstein noch andere Kalisalze enthalten sind, welche beim Hinzukommen von freier Weinsäure an diese ihren Kaligehalt zur Bildung von Weinstein abgeben, so dass in einem Saftgemisch von unreifen und reifen Beeren und demnach auch in dem daraus bereiteten Wein erst dann freie Weinsäure als solche bleibt, wenn die Menge der ersteren ein bestimmtes Verhältnis — in verschiedenen Fällen wohl natürlich ein verschiedenes — der Menge der letzteren gegenüber übersteigt.

Was die Bestimmung der freien Weinsäure im Wein anbetrifft, so haben die üblichen Methoden bekanntlich alle ihre Mängel: die von mir vor einigen Jahren vorgeschlagene Methode (Fres. Zeitschr. 17, 314), die bezweckt, aus dem Eindampfungsrückstand durch Ausziehen mit Aether die im ungebundenen Zustand im Wein enthaltene Weinsäure in Substanz zu isoliren, leidet an dem Uebelstand, dass die Weinsäure in Aether sehr schwer löslich ist, und dass man schon verhältnismässig grosse Mengen dieses Lösungsmittels anwenden muss, um annähernd die ganze Quantität der Säure auf-

zunehmen. Demgegenüber musste der Gedanke nahe liegen, zum Ausziehen statt des Aethers absoluten Alkohol anzuwenden; und das hat sich in der That auch bewährt, vorausgesetzt, dass das Eindampfen nicht blos, wie für die Extraktion mit Aether, bis zur Syrupsconsistenz geschieht, sondern dsss nach dem scharfen Eindampfen der Extrakt noch einige Zeit im Luftbad bei 110^oC. getrocknet wird. Tritt dabei auch in der Regel ein Braunwerden der Extraktmasse ein, so liefert der alkoholische Auszug derselben doch beim Eindampfen die freie Weinsäure, oder besser beim Fällen mit essigsäurem Kali den entsprechenden Weinstein leicht rein. — Ich habe nun mit verschiedenen Naturweinen, die keine freie Weinsäure enthalten, Versuche in der Weise angestellt, dass ihnen eine bestimmte Menge Weinsäure zugesetzt, und geprüft wurde, wie viel derselben aus dem, in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Extrakt durch absoluten Alkohol wieder erhalten werden konnte. Dabei ergab sich denn das interessante Resultat, dass bei den verschiedenen Weinsorten wesentlich verschiedene Mengen von Weinsäure, wenn ich so sagen darf, latent werden, d. h. nicht mehr als freie Säure in dem Extrakt enthalten sind, und dass diese Mengen meistens mehr betragen, als der Ueberführung in Weinstein durch den Kaligehalt der Salze von flüchtigen Säuren, welche beim Destilliren mit den Wasserdämpfen fortgehen, entspricht. Wird Beispielsweise ein Wein, dessen Gehalt an Gesamtsäure wie an flüchtigen Säuren genau bestimmt ist, mit einer bestimmten Menge Weinsäure versetzt und nun, eventuell unter theilweiser Erneuerung des Wassers, so lange destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirt, so findet man in der Regel beim Aestiriren in dem Destillationsrückstand eine geringere saure Reaktion, als dem Gesamtsäuregehalt der angewandten Weinmenge plus der zugesetzten Weinsäuremenge — den flüchtigen Säuren entspricht: Um nahezu die gleiche Aciditätsgrösse hat aber das Destillat dem ursprünglichen Gehalt an flüchtigen Säuren gegenüber zugenommen. — Offenbar rührt diese Verschiebung in dem Verhältniss von fixer und flüchtiger Säure wesentlich nur von der Umsetzung der zugesetzten Weinsäure mit den Kalisalzen flüchtiger Säuren her; dampft man aber nun den Destillationsrückstand weiter ein, und führt ihn in der oben beschriebenen Weise in trocknen Extrakt über, so hat dieser in den meisten Fällen von Neuem, unter Umständen bei extraktreichen Weinen um ein Beträchtliches, an Acidität verloren.

Zieht man den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so zeigt das ungelöst bleibende ziemlich genau den gleichen Weinsteingehalt bei der Titration, wie er für den Destillationsrückstand

vor dem weiteren Eindampfen ebenfalls gefunden wird; die alkoholische Lösung aber ergibt bei der Titration ein **niedrigeres** Resultat, als dem Säurebefund in dem Destillationsrückstand nach Abzug des Weinstein entspricht, und liefert bei extraktreichen Weinen oft auffallend grosse Differenzen gegenüber der Menge der zugesetzten Weinsäure. Bestimmt man aber in dem alkoholischen Auszug die Weinsäure durch Fällen mit essigsauerm Kali, indem man den ausgeschiedenen Weinstein zur Titration bringt, dann stellt sich das Ergebniss noch niedriger. Ein Beweis, dass in dieser alkoholischen Lösung ausser Weinsäure noch andere fixe Säuren enthalten sind. Ich habe Grund zu vermuthen, dass diese Säuren wenigstens zum Theil saure Aether sind, welche ein Theil der Weinsäure beim Eindampfen zum Extrakt mit bestimmten Extraktivstoffen des Weines bildet: Wenigstens konnten nach vorläufigen Versuchen, die Hr. Wack ausgeführt hat, den eben beschriebenen ganz entsprechende Erscheinungen beobachtet werden, als man Weinstein säure mit Dextrinlösung zusammen in gleicher Weise behandelte. Direkt wird sich die Frage wohl ziemlich einfach dadurch entscheiden lassen, dass man die alkoholischen Lösungen, welche die fraglichen Säuren enthalten, einige Zeit mit überschüssigem Kali kocht. Ist meine oben ausgesprochene Ansicht richtig, so muss dadurch, in Folge der Verseifung der ätherartigen Verbindungen, der Weinsäuregehalt der letzteren in Kalisalz übergeführt, und also nach dem Verseifen mehr Weinsäure als in der unverseiften Lösung gefunden werden. Darauf bezügliche Versuche sind von Hrn. Wack in Angriff genommen.

Ich habe es unterlassen, die beschriebenen Beobachtungen durch detaillirte Angaben einzelner Versuche mit deren Zahlenergebnissen zu illustriren, namentlich deshalb, weil mir diese Untersuchungen erst dann eine allgemeinere Bedeutung zu versprechen scheinen, wenn sie auf eine grössere Anzahl verschiedener Weine ausgedehnt sind. Und ich halte es nicht für unmöglich, dass mit der Bestimmung derjenigen Menge Weinsäure, welche bei der Extrakt-darstellung eines Weines latent wird, eine einfache Methode gewonnen werden kann, mittelst deren sich wenigstens in gewissem Sinne eine Werthbestimmung des Weines erreichen lässt.

Freiburg, 13. April 1883.