

Es sind somit sehr kennbare Unterschiede in der Farbenempfindlichkeit bei beiden Präparationen vorhanden und unterscheidet sich danach das ultraviolett empfindliche Chlorsilber der Gelatinemulsion (denn die beiden H'H"-Linien Fraunhofer kann man schon dem Ultraviolett zurechnen) und das violett empfindliche der Collodemulsionen. Ob neben diesen spectralen Verschiedenheiten auch noch andere ebenso auffällige vorhanden sind, wie bei den Bromsilbermodifikationen, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

Berlin, im April 1883.

### 232. S. Kiticsán: Ueber einige Bestandtheile des Weindestillates.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Angeregt durch die bekannte Polemik zwischen Leo Liebermann und V. Wartha<sup>1)</sup> habe ich es unternommen folgende Angaben Liebermanns einer Prüfung zu unterziehen nämlich:

1. Ob das Weindestillat thatsächlich nachweisbare Mengen Ammoniak enthalte<sup>2)</sup>.
2. Ob im Weindestillate Ameisensäure nachzuweisen ist<sup>3)</sup>.
3. Ob aus Weindestillaten mittelst Silbernitrat thatsächlich ein organischer Körper in Form eines weissen Niederschlages gefällt werden kann, und ob daher die von Liebermann und Haas<sup>4)</sup> vertretene Ansicht begründet ist, dass die von V. Wartha empfohlene Methode des Nachweises der schwefligen Säure keine genügende Sicherheit biete?

#### 1. Ueber den Ammoniakgehalt des Weines.

Die verbreitetste Ansicht der Oenochemiker scheint die zu sein, dass das Ammoniak nur in Jungweinen und auch dann nur in solchen, die zu lange auf Hefe lagerten, vorkomme<sup>5)</sup>. Das Irrige dieser Ansicht wird sich aus den im Folgenden mitgetheilten Versuchen ergeben, die fast ausschliesslich mit alten ausgegohrenen und gut behandelten Weinen vorgenommen wurden. Unter allen diesen hat sich kein einziger Wein gefunden, in welchem Ammoniak nicht in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 437, 1398, 2553; XVI, 200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2554.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 438.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 154.

<sup>5)</sup> Dahlen, die Weinbereitung, Braunschweig 1882, pag. 649, — Babo und Mach Handbuch des Weinbaues und der Keller-Wirthschaft Berlin 1883 Bd. 2, pag. 109.

quantitativ bestimmbarer Menge vorhanden gewesen wäre. Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks wurde nach Schlösing's Methode ausgeführt, indem der mit Kalkwasser versetzte Wein 48 Stunden lang über titrirter Säure unter einer Glocke stehen gelassen wurde. Auf diese Weise wurden sechs Weine mit folgenden Resultaten untersucht:

Bezeichnung des Weines	Jahrgang	pCt. Ammoniak
Neszmélyer I . . . . .	1869	0.0086
Neszmélyer II . . . . .	1878	0.0339
Steinbrücher Weisswein . . . . .	1879	0.0113
Ausbruchwein . . . . .	?	0.0057
Sicilianischer Rothwein . . . . .	1882	0.0113
Alter schon verblasster Schillerwein .	Aus dem Anfang der 50er Jahre	0.0113

Um dem Vorwurf zu begegnen, als wenn diese Resultate nur daher rühren würden, dass der Wein mit Kalkwasser versetzt wurde, wodurch etwa vorhandene Ammonsalze zersetzt würden und man es daher nicht für erwiesen ansehen könne, dass das natürliche Weindestillat Ammoniak enthalte, habe ich einen Weisswein abdestillirt und im Destillat nach Schlösing's Verfahren 0.0142 pCt. Ammoniak nachgewiesen. Abgesehen von diesem Nachweise würde ein eventueller Vorwurf der oben erwähnten Art auch dadurch entkräftet werden, dass es gelungen ist, in allen von mir untersuchten Weindestillaten Ammoniak qualitativ nachzuweisen. Zum qualitativen Nachweis bediente ich mich folgenden Verfahrens: Vom Wein wurde der dritte Theil abdestillirt, das Destillat auf einem schwach erwärmten Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols verdunstet und die rückständige wässerige Flüssigkeit mit Nessler'schem Reagens versetzt. Obwohl nun bei dieser Verdunstung bedeutende Verluste unvermeidlich waren, gelang es doch jedesmal Ammoniak sicher nachzuweisen. Von den auf diese Weise untersuchten Weinen will ich folgende erwähnen: 1878er Weisswein, Fälschung der Gräfin Arthur Pejacsevics — 1880er Weisswein, aus derselben Quelle — Neszmelyer Weisswein vom Grafen Franz Nádasdy — Ménes-gyorker Rothwein aus derselben Quelle — Burgunder Rothwein von Paul Göncy — Weisswein von Franz Miklos. — Sämmtliche ältere Weine jedoch mit Ausnahme der zwei ersten von nicht sicher bekannten Jahrgängen.

## 2. Nachweis der Ameisensäure.

In Weinen, welche schweflige Säure enthalten, ist der Nachweis der Ameisensäure nicht leicht zu führen; man ist also sozusagen bei

der allgemeinen Verbreitung des Schwefels auf den Zufall angewiesen, ob es gelingt einen Wein zu finden, der keine schweflige Säure enthält. Es ist mir dies in zwei Fällen gelungen, bei einem alten Schillerwein, der auch in der obigen Tabelle erwähnt wurde, und bei dem gleichfalls oben erwähnten Weisswein des Franz-Alikols.

Die Destillate dieser Weine liessen mit der so empfindlichen Jodsäurereaktion keine Spur von schwefliger Säure erkennen, gaben mit Silbernitrat deutliche Niederschläge, welche beim Erwärmen sich durch Reduktion schwärzten. Nach sehr vorsichtigem Verdunsten des Destillats auf schwach erwärmtem Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols resultirte eine saure, wässrige Flüssigkeit, welche mit Eisenchlorid die bekannte Rothfärbung zeigte. Beim Versetzen dieser wässrigen Flüssigkeit mit Sublimatlösung entstand alsbald ein weisser Niederschlag.

Es ergibt sich hieraus, dass man in manchen Weindestillaten Ameisensäure nachweisen kann, soweit dies durch die genannten qualitativen Reaktionen möglich ist.

### 3. Ueber den Nachweis der schwefligen Säure im Weindestillate.

Schon das Resultat der Untersuchung jener zwei Weine, in welchen es gelang, Ameisensäure nachzuweisen (s. oben) würde genügen, um die Richtigkeit der von Liebermann und Haas vertretenen Ansicht zu constatiren, da Destillate dieser zwei Weine, wiewohl absolut frei von schwefliger Säure, mit Silbernitrat Niederschläge gaben. Da es aber, wie schon erwähnt, vom Zufall abhängt, ob man von schwefliger Säure vollkommen freie Weine findet, habe ich mich bemüht, einen Weg zu finden, mit Hülfe dessen man sich auch bei Gegenwart von schwefliger Säure davon überzeugen kann, dass der im Weindestillate durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag nicht nur von schwefliger Säure herrühre, sondern auch thatsächlich die Silberverbindung eines organischen kohlenstoffhaltigen Körpers enthält.

Ich habe also den aus dem Weindestillat, welches schweflige Säure enthielt, mit Silbernitrat gewonnenen weissen Niederschlag abfiltrirt, mehrere mal mit absolut reinem Alkohol und Aether gewaschen, unter der Luftpumpe über Chlorcalcium getrocknet und in einem vollkommen ausgeglühten Verbrennungsrohre mit vorher ausgeglühtem chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale in einem von Kohlensäure mit Hülfe von Kali befreiten Luftstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase wurden in klarem Barytwasser aufgefangen, wobei ein starker, käsiger Niederschlag von kohlen-saurem Baryt entstand. — Um aber auch den Vorwurf zu vermeiden, als wenn

in den Niederschlag Filterfasern gelangt wären, habe ich einen andern Versuch in der Weise modificirt, dass ich den Silberniederschlag durch vorher ausgeglühten Asbest filtrirte. Der Niederschlag wurde dann mit absolut reinem (durch Destillation gereinigtem) Aether wiederholt gewaschen und 24 Stunden unter der Luftpumpe getrocknet. Hierauf wurde er sammt dem Asbest mit chromsaurem Blei verbrannt.

Der dichte Niederschlag, den die Verbrennungsgase im klaren Barytwasser erzeugten, löste sich vollkommen klar in Salpetersäure. Beim Erwärmen des Niederschlags mit concentrirter Salpetersäure im verkorkten Kölbchen blieb die so entstandene Lösung absolut klar.

Es ist also unzweifelhaft nachgewiesen, dass der Niederschlag, der durch Silbernitrat selbst in schwefligsäurehaltigen Destillaten entsteht, auch zum Theil die Silberverbindung eines organischen Körpers enthält.

Man erkennt dies übrigens schon bei äusserer Besichtigung des getrockneten Silberniederschlags. Während ein Theil desselben nämlich von schneeweisser Farbe ist, ist der andere mehr oder weniger bräunlich, was offenbar darauf hinweist, dass der Niederschlag ein Gemisch verschiedener Silberverbindungen ist.

Was die Ausführung der von mir vorgenommenen Verbrennungen anbelangt, will ich zur Vermeidung jeder falschen Beurtheilung noch erwähnen, dass ich mich davon überzeugt habe, dass das Barytwasser so lange klar geblieben ist oder höchstens eine leichte Trübung zeigte, so lange die Erhitzung sich nur auf das vorgelegte chromsaure Blei beschränkte, dass aber alsbald ein dichter Niederschlag entstand, als auch die Substanz zum Glühen gebracht wurde.

Da ich mich nun auch davon überzeugt habe, dass organische Säuren sowie Essigsäure oder Ameisensäure in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart einer Spur von Ammoniak aber bei noch immer stark saurer Reaktion der Flüssigkeit wie dies Liebermann<sup>1)</sup> angegeben hat mit Silbernitrat dichte weisse Niederschläge geben, so halte ich es auch für sehr wahrscheinlich, dass die Ursache der erwähnten Silberreaktion in, von schweflige Säure freien Weindestillaten und zum Theil auch in solchen, welche schweflige Säure enthalten, in der Gegenwart organischer Säuren zu suchen ist.

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind also mit den Liebermann'schen übereinstimmend und kurz folgende:

1. Auch alte, fertige Weine und zwar sowohl rothe und weisse, sowie auch deren Destillate enthalten quantitativ bestimmbare Mengen Ammoniak.

2. Im Destillate mancher Weine ist Ameisensäure nachzuweisen.

3. Die V. Wartha'sche Methode zum Nachweis der schwefligen Säure im Wein bietet keine genügende Sicherheit, da man nicht nur Weine findet, deren Destillate wiewohl absolut frei von schwefliger Säure mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben, sondern weil diese Niederschläge selbst in schwefligsäurehaltigen Weinen wie nachgewiesen wurde, organische Silberverbindungen enthalten.

Budapest, im Mai. Laboratorium des Prof. L. Liebermann.

**233. O. Fischer und C. Riemerschmid: Ueber die Pyridinmonosulfosäure.**

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die Sulfosäure des Pyridins wurde in derselben Weise dargestellt, wie früher beschrieben (diese Berichte XV, 62). Die freie Säure wird aus ihrem Baryumsalz durch genaues Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der abfiltrirten Lösung in schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten, sehr leicht löslich in Wasser. Zuweilen wurden auch schmale glänzende Blättchen beobachtet. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, kann daher aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Vermischen mit Alkohol und Aether abgeschieden werden.

Beim Erhitzen schmilzt die Sulfosäure erst bei hoher Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit, welche durch stärkeres Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in schweflige Säure und Pyridin zerfällt.

Die Säure enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NSO_3$
S	19.73	20.1 pCt.

Von ihren Salzen sind die meisten in Wasser sehr leicht löslich, einige krystallisiren sehr schön.

Das Ammonsalz bildet sehr leicht lösliche weisse Spiesse.

Das Natronsalz bildet weisse Wäzchen. Dasselbe ist in concentrirter Natronlauge ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln.

Das Baryumsalz enthält, wie schon früher angegeben, 4 Moleküle Krystallwasser, welches erst durch Erhitzen auf  $120^\circ$  vollständig ausgetrieben wird:

	Gefunden	Ber. f. $(C_5H_4NSO_3)_2Ba + 4H_2O$
$H_2O$	14.1	13.7 pCt.