

Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung;

von

Maximilian Ripper.

(Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium, [Untersuchungs-Amt, chemische Versuchsstation und hygienisches Institut] zu Wiesbaden.)

Zur Zeit dürfte wohl allgemein die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine nach der von Haas¹⁾ empfohlenen Destillationsmethode, Ueberführung der schwefligen Säure durch Destillation in eine wässrige Jod-, Chlor- oder Bromlösung und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt, ausgeführt werden. So gute Resultate die Methode unter Berücksichtigung einiger Vorsichtsmassregeln liefert, so wenig ist man im Stande, mit derselben eine grössere Reihe von Bestimmungen gleichzeitig vorzunehmen. Da nun gerade die allgemeine Aufmerksamkeit der Oenologen auf den Gehalt der Weine an schwefliger Säure gerichtet ist und zur Aufstellung von Grenzzahlen eine Bestimmung der SO_2 in einer möglichst grossen Anzahl der verschiedensten Weine nothwendig erscheint, so wurde ich von meinem Chef Hrn. Hofrath Dr. Schmitt veranlasst, vor allem eine expeditivere Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure im Weine auszuarbeiten.

Zur Erreichung dieses Zweckes erschien es mir in erster Linie wünschenswerth, die zeitraubende Bestimmung der schwefligen Säure als schwefelsauren Baryt zu vermeiden. Nun gestattet bekanntlich die Jodtitration der schwefligen Säure eine äusserst genaue und schnelle Bestimmung derselben.

Ich versuchte daher zuerst, die schweflige Säure einerseits durch Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln, andererseits durch Destillation von den übrigen Weinbestandtheilen zu trennen und nun mit Jod die Menge der schwefligen Säure zu ermitteln.

¹⁾ Haas, Mittheilungen aus der k. k. önolog. Versuchsstation zu Klosterneuburg, Heft IV.

I. Versuche, die schweflige Säure durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform etc. zu isoliren.

Meine erste Versuchsreihe bezweckte, dem Weine die in ihm enthaltene schweflige Säure durch Ausschütteln mit eventuell besseren Lösungsmitteln zu entziehen und dann durch Titration mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalte zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde eine wässrige Schwefligsäure-Lösung der Reihe nach mit Aether, Petroläther, Chloroform und einem Gemisch aus gleichen Theilen Aether und Petroläther in einer mit Kohlensäure gefüllten und graduirten Röhre ausgeschüttelt, das Volumen der Aether-, resp. Chloroformschicht abgelesen, ein gemessener Theil davon in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben gebracht, mit ausgekochtem Wasser versetzt und mit einer $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung titirt.

Sowohl der Aether, als Petroläther wurden vorher mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure behandelt, um den gelösten Sauerstoff zu absorbiren und etwa vorhandene geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören.

Wie aus den folgenden Belegen zu ersehen ist, war es nicht möglich, durch obengenannte Lösungsmittel eine vollständige Ausschüttlung der schwefligen Säure zu erreichen, indem

Aether nur $\frac{2}{3}$,
 Chloroform etwa $\frac{1}{3}$,
 Petroläther geringe Mengen,
 Aether-Petroläther $\frac{1}{3}$

der Gesamtmenge SO_2 aufnahm.

Ausschüttlung mit Aether.

Nr.	Angewandte Menge SO_2	Direct titirt verbraucht $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös.	Gesamtätherschicht verbraucht $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös.	Differenz mit der directen Titration
1.	30 Ccm. wäss. Lös.	24,7 Ccm.	16,2 Ccm.	8,5 Ccm.
2.	30 " " "	24,0 " "	13,7 " "	10,3 " "
3.	30 " " "	24,0 " "	13,4 " "	10,6 " "
4.	30 " " "	24,0 " "	15,0 " "	9,0 " "

Ausschüttlung mit Chloroform.

Nr.	Angewandte Menge SO ₂	Direct titirt verbraucht ¹ / ₅₀ N.-Jodlös.	Gesamt- chloroform- schicht verbr. ¹ / ₅₀ N.-Jodlös.	Differenz mit der directen Titration
5.	30 Ccm. wäss. Lös.	23,8 Ccm.	7,4 Ccm.	16,4 Ccm.
6.	30 " " "	23,7 "	8,0 "	15,7 "
7.	30 " " "	23,7 "	8,2 "	15,5 "

Ausschüttlung mit Aether-Petroläther.

Nr.	Angewandte Menge SO ₂	Direct titirt verbraucht ¹ / ₅₀ N.-Jodlös.	Gesamt- ätherschicht verbraucht ¹ / ₅₀ N.-Jodlös.	Differenz mit der directen Titration
8.	30 Ccm. wäss. Lös.	25,0 Ccm.	9,0 Ccm.	16,0 Ccm.
9.	30 " " "	25,0 "	9,8 "	15,2 "
10.	30 " " "	24,9 "	9,2 "	15,7 "

II. Versuche, die schweflige Säure durch Destillation zu isoliren.

Die negativen Ergebnisse der ersten Versuchsreihe veranlassten mich, auf eine bereits früher von Wartha angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure im Weine zurückzugreifen. — Wartha's Vorschlag¹⁾ ging dahin, zur Isolirung der schwefligen Säure den Wein zu destilliren, das Destillat in einer gemessenen Menge Jodlösung von bestimmtem Gehalt aufzufangen und die Menge schwefliger Säure aus der zur Oxydation verbrauchten Jodmenge zu bestimmen.

Diese Methode ist jedoch nach Haas²⁾ unbrauchbar, „weil das Jod nicht nur zur Oxydation der schwefligen Säure, sondern zum Theil auch zur Oxydation anderer Bestandtheile des Destillats verwendet wird.“ Nach meinen Versuchen sind die von Haas nach dieser Methode gefundenen ungünstigen Resultate nicht nur auf im Destillat eventuell vorhandene jodverbrauchende flüchtige Bestandtheile des Weines zurückzuführen, sondern hauptsächlich auf zwei andere Fehlerquellen. Erstens findet

¹⁾ Ber. 13, 660.

²⁾ Das. 15, 154.

bei Nichtanwendung eines indifferenten Gasstromes bereits während des Destillirens eine theilweise, mehr oder weniger weitgehende Oxydation der SO_2 statt, wodurch wechselnde Mengen der schwefligen Säure sich der Bestimmung mit Jod entziehen. Zweitens erscheint eine Veränderung des Jodwerthes der vorgelegten Flüssigkeit durch Verdampfen von Jod während der Destillation keineswegs ausgeschlossen. — Diese Fehlerquellen machen allerdings die Wartha'sche Methode, wie auch Haas schon angegeben, in ihrer ursprünglichen Form völlig unbrauchbar. Wohl aber lässt sich der dieser Methode zu Grunde liegende Gedanke, die schweflige Säure im Destillat jodometrisch zu messen, sehr gut verwerten durch eine wesentliche Modifikation in ihrer Ausführung.

Um das eventuelle Uebergehen flüchtiger jodverbrauchender Bestandtheile des Weines in das Destillat und ferner eine theilweise Oxydation der schwefligen Säure während des Destillirens zu vermeiden, destillire ich den Wein im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von höchstens 80° . Das Destillat fange ich nicht in gemessener Jodlösung auf, sondern in verdünnter Kalilauge; nach beendeter Destillation wird im Destillat durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure die schweflige Säure in Freiheit gesetzt und mit Jod titirt.

Auf solche Art ausgeführte Bestimmungen ergaben stets Resultate, welche sowohl untereinander, als auch mit den nach der Haas'schen Methode gewonnenen Zahlen vollkommen übereinstimmen.

Zur Ausführung der Bestimmung will ich Folgendes bemerken:

50 Ccm. Wein werden in einen mit Wasserstoff gefüllten Destillationsapparat gebracht und mit 5 Ccm. Schwefelsäure (1:3) versetzt; hierauf wird im Glycerinbad bei 80° — 85° $\frac{3}{4}$ Stunden lang ein Wasserstoffstrom durchgeleitet. Die entweichende schweflige Säure wird in ein vorgelegtes Kölbchen mit 20 Ccm. Normal-KOH geleitet, das Destillat mit 10 Ccm. Schwefelsäure (1:3) versetzt und mit $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung tritirt. Als Indicator dient Stärkelösung.¹⁾

¹⁾ Sollte sich das vorgelegte Kölbchen zu stark erwärmen, so ist es für die Titration nothwendig, dasselbe zu kühlen.

Der Apparat, in welchem die Destillation vorgenommen wird, besteht aus einem ca. 250—300 Ccm. fassenden Kochkölbchen, welches so an einem Stativ befestigt ist, dass es bis zum Halse in ein Glycerinbad eintaucht. Die Oeffnung des Kölbchens wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Bohrung führt bis auf den Boden des Kölbchens ein knieförmig gebogenes Glasrohr, welches in Verbindung mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat steht. Durch die zweite Bohrung geht ein doppelt gebogenes Glasrohr, welches die Destillationsprodukte in das vorgelegte Kölbchen von etwa 100 Ccm. Inhalt leitet; es ist jedoch wesentlich, dass das Glasrohr in die vorgelegte Kalilauge eintaucht, weil sonst die Absorption der SO_2 eine unvollkommene ist. Das zum Austreiben der schwefligen Säure verwandte Wasserstoffgas muss selbstverständlich von Schwefelwasserstoff befreit werden.

Bei der Ausführung einer Bestimmung wird nun zuerst das vorzulegende Kölbchen mit 20 Ccm. einer Kalilauge von der Stärke einer Normallösung beschickt, mit dem anderen Kölbchen verbunden und die Luft in dem Apparate durch Einleiten eines Wasserstoffstromes verdrängt. Dieses ist, wenn man die oben erwähnten Grössenverhältnisse beibehält, in 10 bis 15 Minuten in genügender Weise erreicht. Nun lüftet man den Kork des Kölbchens etwas, wobei der Wasserstoffstrom nicht unterbrochen werden darf, und lässt mittels einer Pipette 50 Ccm. des zu untersuchenden Weines und 5 Ccm. Schwefelsäure (1:3) einfließen. Hierauf schliesst man das Kölbchen wieder und setzt es in das auf 80° vorgewärmte Glycerinbad ein. Nachdem man $\frac{3}{4}$ Stunden lang bei obiger Temperatur einen nicht allzu schnellen Wasserstoffstrom eingeleitet hat, etwa in der Stärke, dass in der Vorlage 3 Blasen in 2 Secunden aufsteigen, entfernt man das mit Kalilauge beschickte Kölbchen, spritzt das einmündende Glasrohr mit ausgekochtem Wasser in dasselbe ab, versetzt mit 10 Ccm. Schwefelsäure (1:3) und titirt nun die so freigewordene schweflige Säure mit einer gestellten Jodlösung. Am zweckmässigsten verwendete ich hierzu eine $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung, wovon 1 Ccm. = 0,000638 Grm. SO_2 entspricht.

Bei der Prüfung der Richtigkeit und Genauigkeit dieser

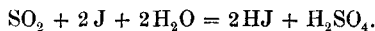
meiner Destillationsmethode waren folgende Punkte ins Auge zu fassen:

- a) Die Jodtitration in schwefelsaurer Lösung.
- b) Der Einfluss des sauren schwefelsauren Kalis auf die Titration.
- c) Die Bestimmung des Gehaltes einer reinen Lösung von SO_2 .
- d) Der Einfluss von etwa vorhandenen flüchtigen und oxydablen Körpern im Weine.
- e) Die Uebereinstimmung der nach meiner Destillationsmethode erhaltenen Resultate mit denjenigen nach der Haas'schen Methode.

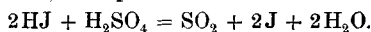
a) Die Jodtitration in schwefelsaurer Lösung.

Bekanntlich ist die Umsetzung von freiem Jod mit schwefliger Säure abhängig sowohl von der Dauer der Einwirkung, als auch namentlich von der Concentration und der Menge der angewandten Lösung.

In sehr verdünnter Lösung erfolgt die Umsetzung im Sinne der Gleichung:



In concentrirteren Lösungen wird zunächst ebenfalls Schwefelsäure und Jodwasserstoff gebildet; ein Theil des letzteren erleidet jedoch bei einem gewissen Gehalte der Lösung an gebildeter Schwefelsäure eine Zersetzung, indem freies Jod zurückgebildet wird, entsprechend der Gleichung:



Versetzt man z. B. eine chemisch reine Jodkaliumlösung, der einige Tropfen Stärkelösung zugefügt sind, mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure, so tritt nach kurzer Zeit schon Blaufärbung der Lösung ein. Diese Blaufärbung wird beim Stehen immer tiefer, und nach C. Meineke giebt jedes absolut chemisch reine Jodkalium diese Reaction.

Da diese Umsetzung aber in sehr verdünnter Lösung erst nach einiger Zeit entsteht, so schien es nicht unmöglich, in schwefelsaurer Lösung doch gute Resultate bei der Jodtitration zu erhalten. Dies wurde auch vollauf durch nachfolgenden Versuch bestätigt.

Zu dieser, wie zu den sämtlichen folgenden Titrationen

wurde eine ca. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung, die durch Verdünnen einer $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung hergestellt wurde, in Anwendung gebracht, ferner eine Lösung von Natriumhyposulfit, welche ca. 4,9 Grm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aqu.}$ im Liter enthielt und endlich eine Stärkelösung, erhalten durch Auflösen von ungefähr 5 Grm. Tromsdorff's wasserlöslicher Stärke in 1 Lit. Wasser. Bei jeder Titration wurden $2\frac{1}{2}$ Ccm. der letzteren angewandt. Als Endpunkt der Titration wurde bei diesen, wie auch bei den später folgenden Titereinstellungsversuchen das Verschwinden der Farbe des Jodes, beziehungsweise der Jodstärke angenommen.¹⁾

Um die Fehler, welche durch eventuelle ungleiche Weite der Büretten, ferner durch die Adhäsion der titrirten Lösungen an den Wandungen derselben u. a. m. bedingt sind, nach Möglichkeit auszugleichen, habe ich bei jedem Versuch drei Titrationen mit verschiedenen Mengen der zu titrierenden Flüssigkeiten und zwar mit 10, 20 und 30 Ccm. ausgeführt. Aus den gut übereinstimmenden Resultaten dieser drei Titrationen habe ich dann das arithmetische Mittel als mittleren Jodwert eines Cubikcentimeters angenommen.

Bei Ausführung der Versuche verfuhr ich so, dass ich die Jodlösung aus der Bürette in ein ca. 120 Ccm. haltendes Kölbchen einfließen liess, die entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzte und hierauf mit Hyposulfit bis zur schwachen Gelbfärbung titrirte. Erst dann setzte ich die Stärkelösung zu und titrirte fertig bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

(Siehe die Tabelle auf S. 435.)

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse ein ungünstiger Einfluss der freien Schwefelsäure auf die Jodtitration nicht zu constatiren ist.

b) Einfluss des Monokaliumsulfats auf die Jodtitration.

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Versuchsreihe war ein störender Einfluss des sauren schwefelsauren Kalis auf die Jodtitration wohl kaum zu befürchten, was durch folgende Belege hinreichend bestätigt wird; die titrirten Lösungen waren dieselben, wie die unter a) benützten.

¹⁾ G. Topf, Fresenius' Ztschr. 26, 137.

10 Ccm. N.-KOH + 10 Ccm. N.-H ₂ SO ₄ + 10 Ccm. H ₂ SO ₄ (1:3) + 10,25 Ccm. ¹ / ₅₀ N.-Jodlösung = 8,2 Ccm. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung.	} Im Mittel 1 Ccm. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lös. = 1,247 Ccm. Jodlösung.
30 Ccm. N.-KOH + 30 Ccm. N.-H ₂ SO ₄ + 10 Ccm. H ₂ SO ₄ (1:3) + 10,40 Ccm. ¹ / ₅₀ N.-Jodlösung = 8,3 Ccm. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung.	
50 Ccm. N.-KOH + 50 Ccm. N.-H ₂ SO ₄ + 10 Ccm. H ₂ SO ₄ (1:3) + 10,2 Ccm. ¹ / ₅₀ N.-Jodlösung = 8,2 Ccm. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung.	

Nr.	Zusatz zur Jodlösung	Dauer der Einwirkung	Angew. Menge ¹ / ₅₀ Norm.-Jodlösung	Verbrauchte Menge Hypo-sulfidös.	1 Ccm. Na ₂ S ₂ O ₃ = Ccm. Jodlösung	Im Mittel 1 Ccm. Na ₂ S ₂ O ₃ = Ccm. Jodlösung
I.						
1.	—	sogleich titirt	11,15 Ccm.	8,95 Ccm.	1,245 Ccm.	} = 1,242 Ccm.
2.	—	„ „	20,75 „	16,70 „	1,242 „	
3.	—	„ „	33,95 „	27,35 „	1,241 „	
II.						
1.	5 Ccm. H ₂ SO ₄ (1:10)	sogleich titirt	11,25 Ccm.	9,0 Ccm.	1,250 Ccm.	} = 1,245 Ccm.
2.	5 „ H ₂ SO ₄ (1:10)	„ „	20,45 „	16,50 „	1,239 „	
3.	5 „ H ₂ SO ₄ (1:10)	„ „	31,25 „	25,10 „	1,245 „	
III.						
1.	10 Ccm. H ₂ SO ₄ (1:10)	sogleich titirt	10,5 Ccm.	8,40 Ccm.	1,250 Ccm.	} = 1,243 Ccm.
2.	10 „ H ₂ SO ₄ (1:10)	„ „	21,1 „	17,0 „	1,241 „	
3.	10 „ H ₂ SO ₄ (1:10)	„ „	30,25 „	24,4 „	1,240 „	
IV.						
1.	15 Ccm. H ₂ SO ₄ (1:10)	sogleich titirt	10,10 Ccm.	8,1 Ccm.	1,247 Ccm.	} = 1,241 Ccm.
2.	15 „ H ₂ SO ₄ (1:10)	„ „	20,00 „	16,15 „	1,239 „	
3.	15 „ H ₂ SO ₄ (1:10)	„ „	30,10 „	34,25 „	1,241 „	
V.						
1.	10 Ccm. H ₂ SO ₄ (1:10)	5 Min. einw. gelass.	10,50 Ccm.	8,35 Ccm.	1,257 „	} = 1,245 Ccm.
2.	10 „ H ₂ SO ₄ (1:10)	„ „ „	21,05 „	17,00 „	1,238 „	
3.	10 „ H ₂ SO ₄ (1:10)	„ „ „	32,05 „	25,80 „	1,242 „	

c) Bestimmung des Gehaltes einer reinen SO₂-Lösung.

Nachdem die Bedenken wegen der Titration in saurer Lösung durch die Versuchsreihen a) und b) beseitigt waren, suchte ich zunächst festzustellen, unter welchen Bedingungen eine quantitative Austreibung der schwefligen Säure aus ihrer Lösung durch Wasserstoff erfolgt. Diese Austreibung sollte bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen, um das Uebergehen eventuell vorhandener oder beim Erwärmen sich bildender flüchtiger und leicht oxydabler Bestandtheile des Weines möglichst zu verhindern.

Durch eine Reihe dahin zielender Versuche ermittelte ich zunächst eine Temperatur von 80° als die am besten geeignete; einerseits ist bei dieser Temperatur die Austreibung der schwefligen Säure durch einen Wasserstoffstrom eine vollkommene, andererseits konnte ich, wie die Versuchsreihen d) und e) zeigen werden, ein Ueberdestilliren störender Produkte aus den Weinen nicht nachweisen. Die Versuche ergaben ferner, dass ein $\frac{3}{4}$ stündiges Durchleiten von Wasserstoff bei 80° vollkommen genügt zur Erreichung des gewünschten Zweckes.

Ich gebe hier von den zahlreichen Versuchen nur die Belege für die von mir empfohlene Temperatur und Zeitdauer des Durchleitens.

10 Ccm. einer unter Wasserstoffatmosphäre abgemessenen Schwefligsäurelösung erforderten zur vollständigen Oxydation (als Mittel dreier Versuche) = 7,41 Ccm. $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung.

10 Ccm. dieser Schwefligsäurelösung mit 50 Ccm. ausgekochtem Wasser versetzt und nach meiner Destillationsmethode bestimmt, erforderten:

1.	7,41 Ccm.	$\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung	} Im Mittel = 7,42 Ccm. Jodlösung
2.	7,43 „	$\frac{1}{50}$ „	
3.	7,42 „	$\frac{1}{50}$ „	

20 Ccm. der Schwefligsäurelösung erforderten direct titrirt = 14,90 Ccm. $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung.

20 Ccm. der Lösung, mit 50 Ccm. ausgekochtem Wasser versetzt und nach der Destillationsmethode bestimmt, ergaben:

4.	14,92 Ccm.	$\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung	} Im Mittel = 14,90 Ccm. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös.
5.	14,90 „	$\frac{1}{50}$ „	
6.	14,88 „	$\frac{1}{50}$ „	

30 Ccm. der Lösung, mit 50 Ccm. 10prozent. Alkohol verdünnt, erforderten nach der Destillationsmethode:

7.	15,0 Ccm.	$\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung	} Im Mittel = 14,91 Ccm. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös.
8.	14,80 „	$\frac{1}{50}$ „	
9.	14,91 „	$\frac{1}{20}$ „	

Die Uebereinstimmung der nach der Destillationsmethode gefundenen Mengen SO_2 mit den nach der directen Titration bestimmten ist eine bei den kleinen Mengen hinreichend genügende, indem niemals grössere Differenzen als 0,1 Ccm. $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung, entsprechend = 0,000064 Grm. SO_2 , auftraten.

d) und e) Einfluss von etwa vorhandenen flüchtigen und oxydablen Körpern im Weine und die Uebereinstimmung der nach meiner Destillationsmethode erhaltenen Resultate mit denjenigen nach der Haas'schen Methode.

Nach den bisherigen Versuchen unterlag es keinem Zweifel mehr, dass meine Destillationsmethode, sobald keine flüchtigen und leicht oxydablen Körper im Weine vorhanden sind, ganz brauchbare Resultate liefern muss. Da aber solche leicht oxydirbare flüchtige Bestandtheile bis jetzt in dem Weine nicht nachgewiesen sind, dieselben vielmehr bloss darin vermuthet werden, so würde eine grosse Reihe Untersuchungen ungeschwefelter Weine allein einen directen Aufschluss über deren Anwesenheit ergeben. Es ist aber die Beschaffung einer so grossen Anzahl ungeschwefelter Weine geradezu unmöglich, indem Schwefel bis heute noch in der Kellerwirthschaft unbedingt angewendet werden muss. Es blieb demnach zur Entscheidung dieser Frage nur noch der indirecte Weg übrig, der Vergleich meiner Destillationsmethode mit einer allgemein anerkannten Methode, d. i. der von Haas.

In der nun folgenden Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der hierbei erhaltenen Resultate und bemerke zur Ausführung nur, dass bei der Haas'schen Methode ich mich streng an seine Vorschrift hielt.

Vers.- Nr.	Sorte des Weines	In 100 Ccm. Wein gefund.		Differenz
		Gramme SO ₂ nach Haas	Gramme SO ₂ nach meiner Destillations- methode	
1.	Rhein Hessisch 1886	0,01156	0,01192	+0,00043 Grm. SO ₂
2.	„ „ „	0,01093	0,01046	—0,00047 „ „
3.	„ „ „	0,01186	0,01172	—0,00014 „ „
4.	„ „ „	0,01153	0,01151	—0,00002 „ „
5.	„ „ „	0,01070	0,01093	+0,00023 „ „
6.	„ „ „	0,01032	0,01092	+0,00060 „ „

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, ist die Uebereinstimmung der Resultate eine durchaus befriedigende. Die geringen Differenzen, die niemals 0,6 Milligr. SO₂ überschreiten, erklären sich aus den der Haas'schen Methode anhaftenden Fehlern (bei der Schwefelsäurebestimmung als

schwefelsaurer Baryt) und ich werde am Schlusse dieser Arbeit bei Besprechung der Fehlerquellen der Haas'schen Methode noch ansführlich auf diesen Punkt zu sprechen kommen.

Die Uebereinstimmung der beiden Methoden ergab aber auch das Nichtvorhandensein von flüchtigen, durch Jod oxydablen Weinbestandtheilen, respective das Nichtvorhandensein derselben in grösserer, die Jodtitration beeinflussenden Menge.

Es war sonach eine Methode gefunden, welche sehr wohl geeignet erscheint, die Haas'sche Methode zu ersetzen, da sie bei gleicher Genauigkeit viel weniger Zeit für eine Bestimmung in Anspruch nimmt, was namentlich in einem sehr beschäftigten oenologischen Laboratorium schwer in die Wagschale fällt. Beispielsweise liessen sich im hiesigen Laboratorium bei Aufstellung von 6 Wasserstoffentwicklungsapparaten bequem 18 Bestimmungen in ca. 4 Stunden ausführen. Ein nicht zu leugnender Nachtheil der Methode ist es jedoch, dass sie einen ziemlich grossen Aufwand an Apparaten erfordert.

Von einer wirklich expeditiven Methode muss man aber verlangen, dass sie in möglichst kurzer Zeit unter Anwendung von möglichst wenigen einfachen Apparaten genaue Resultate liefert, und dies ist der Grund, weshalb ich die Destillationsmethode wieder aufgab zu Gunsten einer directen Titration der schwefligen Säure im Weine.

Ich möchte aber hier schon erwähnen, dass die directe Titration bei Rothweinen auf gewisse Schwierigkeiten stösst (Erkennung des Farbumschlags) und dass sich bei diesen die Beibehaltung meiner Destillationsmethode empfehlen dürfte.

Die directe Titration der schwefligen Säure im Weine.

Vor allem erschien es bei Untersuchung dieser Frage nöthig, das Verhalten des Weines zu einer Jodlösung näher zu studiren.

Versetzt man eine gewisse Menge Wein, etwa 45—50 Ccm., mit etwas Stärkelösung und lässt aus einer Bürette tropfenweise Jodlösung¹⁾ zufließen, so beobachtet man anfangs ein

¹⁾ Es kam bei sämtlichen Versuchen eine $\frac{1}{50}$ Normallösung zur Anwendung.

rasches Verschwinden der Blaufärbung. Nach kurzer Zeit jedoch, verschieden bei verschiedenen Weinen, lässt das rasche Verschwinden der Blaufärbung nach, die Oxydation geht langsamer vor sich, und es wird ein 3 bis 4maliges Umschwenken des den Wein enthaltenden Kölbchens erforderlich, um diese Färbung zum Verschwinden zu bringen (Titration bis zur 1. Bläuung).

Fährt man mit dem Zutropfen der Jodlösung fort, wobei nach Zusatz von je zwei Tropfen ein öfteres Umschwenken des Kölbchens stattzufinden hat, so erreicht man nach einiger Zeit einen Punkt, bei welchem ein 3—4maliges Umschwenken nicht mehr hinreicht, die Blaufärbung zum Verschwinden zu bringen, sondern erst ein 2—3 Minuten langes Stehenlassen Entfärbung bewirkt (Titration bis zur 2. Bläuung.)

Setzt man hierauf wieder 1—2 Tropfen Jodlösung zu, so tritt eine nach 2 Minuten verschwindende Blaufärbung ein, welcher Vorgang nach weiterem Zusatz von Jod in der angegebenen Weise so oft sich wiederholt, bis endlich nach vollkommener Oxydation aller oxydablen Bestandtheile die Blaufärbung der Jodstärke dauernd bestehen bleibt (Titration bis zur 3. Bläuung).

Diese drei Phasen, welche ein Maass für die Schnelligkeit der Oxydation geben, sind bei jedem zur Untersuchung gelangten Weine beobachtet worden.

I. Fundamental-Versuch. — In den ersten beiden Phasen der Einwirkung des Jods auf den Wein findet die Oxydation der leicht Sauerstoff aufnehmenden Bestandtheile statt (darunter auch die der SO_2), während in der dritten oder letzten Phase namentlich schwer oxydable Körper, wie Gerbstoff, Weinfarbstoff u. a. m., zur Einwirkung auf das Jod gelangen.

Die Menge Jod, welche erforderlich ist zum Hervorrufen der zweiten Bläuung, muss aber nothwendiger Weise verbraucht worden sein zur Oxydation erstens der schwefligen Säure und zweitens eventuell im Weine vorhandener leicht oxydabler Verbindungen. Diese Verbindungen können nur nichtflüchtige Körper sein, da nach den Versuchsreihen d) und e) flüchtige oxydable Bestandtheile in nennenswerther Menge im Weine nicht vorkommen.

440 Ripper: Die schweflige Säure im Weine etc.

Zur quantitativen Bestimmung dieser nichtflüchtigen Bestandtheile werden 50 Ccm. Wein in ein mit Kohlensäure gefülltes Kölbchen von ca. 100 Ccm. Inhalt gebracht, mit etwas Stärkelösung versetzt und ziemlich rasch bis zur zweiten Bläuung mit $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung titirt. Von demselben Weine wurde in 100 Ccm. nach Haas die schweflige Säure gewichtsanalytisch bestimmt.

Vers.- Nr.	Sorte des Weines	In 100 Ccm. Wein gefunden:		Differenz
		Durch Titration mit Jod, Gramme SO ₂	Nach Haas Gramme SO	
7.	Enghöller 1886	0,0012	0,00917	0,00797 Grm. SO ₂
8.	Rhein Hessisch 1886	0,0014	0,00918	0,00778 „ „
9.	Nahewein 1886	0,0014	0,00942	0,00802 „ „
10.	Rhein Hessisch 1886	0,0028	0,01060	0,00780 „ „
11.	„ „ „	0,0012	0,01060	0,00940 „ „
12.	„ „ „	0,0018	0,01316	0,01136 „ „
13.	„ „ „	0,0040	0,00834	0,00434 „ „
14.	„ „ „	0,0008	0,00989	0,00909 „ „
15.	„ „ „	0,0012	0,00980	0,00860 „ „
16.	„ „ „	0,0012	0,01340	0,01220 „ „
17.	„ „ „	0,0006	0,01260	0,01200 „ „
18.	„ „ „	0,0010	0,01340	0,0124 „ „
19.	„ „ „	0,0018	0,01380	0,0120 „ „
20.	„ „ „	0,0018	0,01110	0,00930 „ „
21.	„ „ „	0,0012	0,01260	0,01140 „ „

Die erhaltenen Resultate entsprechen keineswegs der Erwartung. Da bei der Titration ausser der schwefligen Säure voraussichtlich noch andere oxydable Weinbestandtheile auf die Jodlösung einwirken, so hätte nach dieser Methode ein höherer Gehalt an schwefliger Säure gefunden werden müssen, als wirklich im Weine vorhanden ist. Statt dessen gab die gewichtsanalytische Bestimmung nach Haas weitaus höhere Resultate.

Zuerst glaubte ich diese überraschenden Differenzen auf den störenden Einfluss irgend welcher Weinbestandtheile auf die Jodtitration zurückführen zu müssen. Zur Entscheidung dieser Frage benützte ich den folgenden

II. Fundamental-Versuch. — In 30 Ccm. Wein wurde der Jodverbrauch bis zum Eintritt der 1. Bläuung be-

stimmt. Hierauf wurde zu 30 Ccm. desselben Weines eine gemessene Menge schwefliger Säure von bekanntem Gehalte zugesetzt und abermals bis zum Eintritt der 1. Bläuung titirt. Wäre nun ein die Jodstärkereaction störender Körper im Weine vorhanden gewesen, welcher nach Fundamental-Versuch I sich ganz bedeutend bemerkbar machen musste, so konnte die dem Weine zugesetzte Menge schwefliger Säure nicht ganz wieder gefunden werden. Dies war aber nicht der Fall. Es wurde mit ganz unwesentlichen Differenzen dieselbe Menge schwefliger Säure, nach Abzug der im Weine bereits enthaltenen, wiedergefunden. Es verbrauchten nämlich:

Vers.- Nr.	Sorte des Weines	30 Ccm. Wein verbrauchten $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös. für sich	30 Ccm SO ₂ - Lösung verbrauchten $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös. für sich	30 Ccm. Wein + 30 Ccm. SO ₂ - Lösung verbr. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös.
22.	Rüdesheimer 1887	0,2 Ccm.	17,8 Ccm.	17,7 Ccm.
23.	Schiersteiner 1888	0,2 „	17,95 „	18,0 „
24.	Nieder-Wallufer	0,2 „	17,7 „	18,1 „
25.	Moselwein 1886	0,2 „	17,7 „	17,9 „
26.	Moselwein 1887	0,2 „	17,7 „	17,7 „
27.	Hochheimer	0,7 „	18,1 „	18,8 „
28.	Assmannshäuser 1886	1,1 „	18,1 „	18,9 „

Ein die Jodstärkereaction störender Einfluss irgend eines Weinbestandtheiles konnte mithin nicht constatirt werden. Die geringen Differenzen erklären sich leicht daraus, dass der Eintritt der Jodreaction nicht stets genau zu erkennen war.¹⁾ Gleichzeitig war nach diesem Versuche die Möglichkeit gegeben, die freie schweflige Säure oder eine ihrer Verbindungen im Weine quantitativ durch directe Titration mit Jodlösung zu bestimmen.

Bisher galt als feststehend, dass die schweflige Säure, welche theils durch das Schwefeln der Fässer, theils durch das Schwefeln des Weines selbst in diesen gelangt, entweder vollständig oder doch zum grössten Theil im freien Zustande, oder aber gebunden an Kalium oder Natrium als saures Salz vor-

¹⁾ Diese Schwierigkeit wurde, wie im Verlauf der Arbeit gezeigt werden wird, durch eine Modification der Methode beseitigt.

handen ist. Ob frei oder in dieser Weise gebunden, jedenfalls gehört zu den wesentlichen Eigenschaften der schwefligen Säure die leichte Oxydirbarkeit. Die schwächsten Oxydationsmittel führen sie in ihre höheren Oxydationsstufen über. Würde demnach die schweflige Säure nur als solche oder gebunden an Kalium oder Natrium im Weine vorhanden sein, so hätte bei der Behandlung mit Jod, da die Jodtitration störende Körper nicht vorhanden sind, ein grösserer Verbrauch an demselben stattfinden müssen, als es thatsächlich der Fall war.

Bei jedem geschwefelten Weine, der zur Untersuchung kam, liess sich die Thatsache feststellen, dass die zur Oxydation der schwefligen Säure nöthige Jodmenge viel geringer war, als sie sich aus der nach Haas gefundenen Menge schwefliger Säure berechnet. Dass hier kein Zufall vorlag, bewiesen die vielen übereinstimmenden Bestimmungen in den verschiedensten Weinen. Zieht man nun in Betracht, dass einerseits die schweflige Säure durch Jod sehr energisch oxydirt wird, andererseits im Weine keine die Jodtitration (siehe Fundamental-Versuch II) störenden Körper vorhanden sind, so konnte diese auffallende Erscheinung nur durch die Annahme erklärt werden, dass im Weine selbst, entgegen der herrschenden Meinung, die nach Haas gefundene schweflige Säure zum grössten Theil weder als freie Säure noch in Form von Salzen der Alkalien enthalten ist.

Eine weitere Stütze erfährt diese Auffassung durch den folgenden Versuch.

III. Fundamental-Versuch. Leitet man durch eine Lösung von freier schwefliger Säure, oder durch eine Lösung von schwefligsaurem Kalium anhaltend einen Luftstrom, so wird nach einiger Zeit die schweflige Säure zum grössten Theil oxydirt. Die Schnelligkeit der Oxydation ist, Lösungen von gleichem Gehalt an SO_2 vorausgesetzt, hauptsächlich abhängig von der Dauer und Geschwindigkeit des durchgeleiteten Luftstromes.

Bestimmt man vor und nach dem Luftdurchleiten die Menge schwefliger Säure, so giebt die Differenz die Menge der oxydirten Säure an.

Vers.- Nr.	Art der Lösung	Vor d. Luft- durchleiten, Anzahl Cem. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös.	Nach d. Luft- durchleiten, Anzahl Cem. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlös.	Dauer des Luftstrom- durchleitens
29.	50 Cem. SO ₂ -Lösung	4,1	1,2	1 Stunde
30.	25 „ KHSO ₃ -Lös.	20,0	1,8	1 Stunde
31.	50 „ K ₂ SO ₃ -Lös.	10,4	1,3	2 Stunden

Leitet man durch eine gemessene Menge Wein, der eben so viel schweflige Säure enthält, wie die zum vorhergehenden Versuche angewandte Lösung von schwefliger Säure resp. saurem schwefligsaurem Kalium (nach der Haas'schen und nach meiner Destillationsmethode bestimmt) einen Luftstrom von derselben Stärke und Dauer wie vorher, so sollte man à priori annehmen, dass ein entsprechender Prozentsatz der schwefligen Säure oxydirt würde, vorausgesetzt, dass eben die schweflige Säure als solche oder gebunden an Alkalien im Weine vorhanden ist. Der Versuch bestätigt diese Annahme keineswegs; in manchen Weinen wurde nur ein ganz geringer Bruchtheil, in einigen gar keine schweflige Säure oxydirt.

Vers.- Nr.	Sorte des Weines	Vor d. Luft- durchleiten, Anzahl Gramme SO ₂	Nach d. Luft- durchleiten, Anzahl Gramme SO ₂	Dauer des Durchleitens
32.	Vondersheimer 1887	0,0145	0,0110	1 Stunde
33.	Niederolmer 1887	0,0043	0,0043	2 Stunden
34.	Zornheimer 1886	0,0105	0,0105	2 Stunden
35.	Geisenheimer 1888	0,0064	0,0062	2 Stunden

Diese Thatsachen berechtigen demnach zu dem Schlusse: Im nicht frisch geschwefelten Weine können freie schweflige Säure oder deren Salze nur in verschwindend geringer Menge vorhanden sein.

Die nach der Haas'schen und nach meiner Destillationsmethode gefundene schweflige Säure kann nur auf zwei Quellen zurückgeführt werden: Entweder entstehen bei dem Erhitzen des Weines aus bisher noch nicht bekannten schwefelhaltigen Bestandtheilen desselben flüchtige Schwefelverbindungen, welche als schweflige Säure berechnet werden, oder aber die schweflige Säure ist in irgend einer Weise so gebunden, dass sie ihre leichte Oxydirbarkeit eingebüsst hat, beim Erhitzen aber wieder in Freiheit gesetzt wird.

Dass thatsächlich schweflige Säure beim Abdestilliren des geschwefelten Weines übergeht, wurde von allen Forschern, die sich mit der schwefligen Säure im Weine beschäftigten, bestätigt. Für uns war es aber zunächst von Interesse, festzustellen, ob nicht neben der schwefligen Säure noch andere flüchtige Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane u. a. m. bei der Destillation mit übergehen. Diesbezügliche Versuche ergaben sämmtlich negative Resultate, selbst Spuren solcher Körper konnten nicht nachgewiesen werden.

Als Endresultat der 3 Fundamental-Versuche ergibt sich demnach, dass die nach Haas und nach meiner Detillationsmethode gefundene Menge schwefliger Säure thatsächlich im Weine vorhanden ist, aber nicht, wie bisher angenommen, als freie Säure (resp. als saures Alkali-Salz), sondern zum grössten Theile in einer organischen Verbindung, in welcher sie ihre leichte Oxydirbarkeit verloren hat.

Versuche über den Nachweis der Form, in welcher die schweflige Säure zum grössten Theil im Weine vorhanden ist.

Die meisten Forscher, die sich mit der schwefligen Säure im Weine beschäftigten, nahmen stillschweigend an, dass dieselbe als solche oder in Form von schwefligsauren Alkalien im Weine vorhanden sei. Nichts war so natürlich als dies. Gelangt doch die schweflige Säure als solche in den Wein und kann nach dem Erhitzen des Weines im Destillat als solche nachgewiesen werden. Trotzdem finden wir mannigfaltige Angaben, dass mit schwefliger Säure versetzte Weine nicht immer den charakteristischen Geruch nach schwefliger Säure zeigen, wie er dem Gehalt an SO_2 entsprechend auftreten sollte, dass alte Weine trotz der leichten Oxydirbarkeit der schwefligen Säure bedeutende Mengen an derselben enthalten u. a. m. Dies glaubte man erklären zu können¹⁾ durch die Annahme, die schweflige Säure sei als saures schwefligsaures Kali in dem Weine enthalten, indem sich neutrales Kaliumtartrat mit schwefliger Säure zu saurem weinstein-saurem Kalium und saurem schwefligsaurem Kali umsetze.

¹⁾ L. Pfeiffer, Die schweflige Säure, S. 15.

Schon die erste Voraussetzung dieser Annahme entspricht wohl kaum der Wirklichkeit. Meines Wissens ist noch von Niemand im Weine neutrales Kaliumtartrat nachgewiesen. Es ist bei Anwesenheit einer solchen Menge freier Säuren, wie sie thatsächlich in jedem Weine vorhanden sind, sicher höchst unwahrscheinlich, dass überhaupt neutrales Kaliumtartrat sich in demselben vorfindet. Wie aber Pfeiffer und die an der „Münchener Untersuchungsanstalt beschäftigten Herren“ die Erscheinung der Umsetzung von schwefliger Säure und dem neutralen Kaliumtartrat zu Weinstein und saurem schwefligsaurem Kalium im Weine selbst „wahrnehmen“, ist leider nicht angegeben.

Es ist allerdings à priori anzunehmen, dass die schweflige Säure als kräftige Säure irgend einer schwächeren organischen Säure im Weine ihre Base entzieht, doch liegen in der mir zugänglichen Literatur keine Versuche hierfür vor.

Doch selbst diese Annahme, dass die schweflige Säure im Weine als KHSO_3 oder als irgend ein anderes Salz enthalten sei, kann, wie ich weiter oben gezeigt habe, das eigenthümliche Verhalten des geschwefelten Weines gegen Jod nicht erklären. Ebenso wie gegen Jod zeigte die im Weine enthaltene Verbindung der schwefligen Säure auch gegen andere Reagentien, speciell gegen salpetersaures Silber, ein Verhalten, das von dem der schwefligen Säure resp. ihrer sauren Alkalisalze wesentlich abweicht.

Verhalten des Schwefligsäure-Körpers¹⁾ im Weine gegen salpetersaures Silber.

Das schwefligsaure Silber ist schon lange als das best charakterisirte und unlöslichste Salz der schwefligen Säure bekannt, und wird daher die Ueberführung derselben in ihr Silbersalz als eine unserer besten Reactionen auf dieselbe empfohlen. Schon früher war mir aufgefallen, dass der in zweifellos schweflige Säure enthaltenden Weinen durch salpetersaures Silber erzeugte Niederschlag nach Zusatz von Salpetersäure sich nur höchst selten um ein merkliches ver-

¹⁾ Der Kürze halber will ich mit diesem Ausdruck vorläufig die im Weine enthaltene Schwefligsäure-Verbindung bezeichnen.

minderte, woraus hervorgeht, dass kein Ag_2SO_3 mit ausgefallen ist. Ich glaubte damals dieses Verhalten der Löslichkeit des schwefligsauren Silbers in organischen Säuren zuschreiben zu müssen. Diese Annahme war aber, wie ich weiter unten zeigen werde, falsch. Ein Wein, welcher nach Haas 12 Milligr. SO_2 in 100 Ccm. enthielt, gab, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber (1:10) versetzt, nur eine schwache Trübung. Diese Trübung war nur um ein geringeres stärker, als diejenige, welche in salpetersaurer Lösung mit demselben Reagens hervorgerufen wurde.

Derselbe Wein gab nach Hinzufügen von 2 Milligr. SO_2 zu 100 Ccm. Wein mit salpetersaurem Silber einen reichlichen Niederschlag, der sich in Salpetersäure bis auf einen geringen Theil (AgCl) wieder löste. Dieses Verhalten konnte an den verschiedensten geschwefelten Weinen, bei dem einen deutlich, bei dem andern weniger deutlich (je nach dem Gehalt an dem Schwefligsäure-Körper und an Chlor) beobachtet werden.

Diese Versuche zeigen aber nun, dass das schwefligsaure Silber in irgend einer Säure des Weines in nennenswerther Menge nicht löslich ist. Es müsste daher in dem Weine mit 12 Milligr. SO_2 durch salpetersaures Silber ein reichlicher Niederschlag entstanden sein, sobald die schweflige Säure als solche oder als irgend eines ihrer Salze vorhanden gewesen wäre; da aber dies nicht der Fall war, so ist dies eine Bestätigung meines aus dem Fundamental-Versuche gezogenen Schlusses, dass die schweflige Säure zum grössten Theil im Weine als solche nicht vorhanden sein kann.

Dieses Verhalten des salpetersauren Silbers zu dem Schwefligsäure-Körper im Weine veranlasste mich, dieselben Versuche im Destillate der Weine zu machen. Von V. Wartha¹⁾ wurde vorgeschlagen, zum Zwecke des Nachweises der SO_2 im Weine von demselben einige Cubikcentimeter abzudestilliren und das Destillat mit einigen Tropfen einer Lösung von Silbernitrat zu versetzen. Ein weisser Niederschlag resp. Trübung soll das Vorhandensein von schwefliger Säure anzeigen. Die von verschiedenen Seiten vorgenommene Prüfung dieses Nachweises veranlasste in der Fachpresse leb-

¹⁾ Ber. 13, 660

hafte Erörterungen¹⁾, in deren Verlauf Haas²⁾ schliesslich feststellte, dass aus einer Trübung durch salpetersaures Silber in einem Weindestillat wohl auf die Möglichkeit der Anwesenheit von schwefliger Säure geschlossen werden kann, dieselbe aber noch kein stricter Beweis für deren Anwesenheit ist.

Es war mithin sicher, dass die schweflige Säure im Weindestillate als solche nachweisbar ist, sobald sie im Weine vorhanden ist. Da dieselbe aber im Weine direct nicht nachweisbar war, so musste beim Erhitzen eine Zersetzung des Schwefligsäure-Körpers im Weine zu SO_2 und einem Körper X stattfinden. (Was ja auch aus den Fundamental-Versuchen schon hervorging.)

Um dieses Verhalten des salpetersauren Silbers zu den Weindestillaten näher kennen zu lernen, und dadurch einen Einblick in die Zersetzungsprodukte des Schwefligsäure-Körpers zu erhalten, benützte ich ein halbes Jahr alte Weindestillate, die in einer Flasche von 6—7 Liter Inhalt aufbewahrt waren und von den Alkoholbestimmungen 70—75 verschiedener Rheinweine herstammten, die sämmtlich geschwefelt waren.

100 Ccm. dieser Weindestillate ergaben nach Haas einen Gehalt an SO_2 von 0,0046 Grm.

100 Ccm. dieser Weindestillate ergaben nach meiner Destillationsmethode einen Gehalt an SO_2 von 0,0049 Grm.

100 Ccm. dieser Weindestillate, direct mit Jod titirt, ergaben einen Gehalt an SO_2 von 0,0000 Grm.

Diese Weindestillate mit salpetersaurem Silber versetzt gaben nicht einmal eine Trübung. Es war mithin auch der Schwefligsäure-Körper in dem Weindestillat vorhanden, der hier dasselbe Verhalten wie im Weine zeigte: nämlich indifferent gegen Jod und salpetersaures Silber zu sein. Dass aber auch hier etwa nicht fremde Einflüsse zu Täuschungen Anlass gaben, zeigen die folgenden beiden Versuche, welche den Zweck hatten, etwaige die Jodtitration störende Körper und etwaige die schwefligsaure Silberfällung hindernde Verbindungen in den Weindestillaten nachzuweisen.

¹⁾ Liebermann, Ber. 15, 439 u. 2553; S. Kiticsán, das. 16, 1179; Wartha, das. 15, 1398.

²⁾ Mittheilungen der k. k. chem. physiol. Versuchsst. 4, 28.

448 Ripper: Die schweflige Säure im Weine etc.

50 Ccm. der Weindestillate mit Stärkelösung versetzt, brauchten zum Hervorbringen der blauen Jodstärke = 1 Tropfen $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung.

20 Ccm. einer SO_2 -Lösung verbrauchten für sich = 15,05 Ccm. $\frac{1}{50}$ -N.-Jodlösung.

20 Ccm. derselben SO_2 -Lösung und 50 Ccm. Weindestillate verbrauchten = 15,00 Ccm. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung.

10 Ccm. einer SO_2 -Lösung verbrauchten für sich = 7,5 Ccm. $\frac{1}{50}$ -N.-Jodlösung.

10 Ccm. derselben SO_2 -Lösung und 50 Ccm. Weindestillate verbrauchten = 7,45 Ccm. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung.

5 Ccm. einer SO_2 -Lösung verbrauchten = 3,7 Ccm. $\frac{1}{50}$ -N.-Jodlösung.

5 Ccm. derselben SO_2 -Lösung und 50 Ccm. Weindestillate verbrauchten = 3,7 Ccm. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung.

Die Uebereinstimmung der Resultate ist eine fast absolute. Die Endreaction ist hier scharf begrenzt, indem kein Verblässen der Jodstärke wie im Weine auftritt, sondern die Blaufärbung bestehen bleibt. Hierdurch ist der exacte Beweis geführt für die schon früher S. 438 beim Vergleich der Ergebnisse meiner Destillationsmethode mit denjenigen der Haas'schen gemachten Beobachtungen, dass die neben der Schweflige Säure im Weine vorkommenden durch Jod oxydablen Verbindungen nicht flüchtiger Natur sind.

Gegen salpetersaures Silber zeigten die Destillate genau dasselbe Verhalten wie der Wein selbst, und zwar konnte hier die Nichtausscheidung von schwefligsaurem Silber viel leichter constatirt werden, weil eine Beeinträchtigung der Reaction durch die etwaige Ausscheidung anderer unlöslicher Silberverbindungen ausgeschlossen war.

Zunächst wurde durch die folgenden Versuche festgestellt, dass die Weindestillate keine Körper enthielten, welche die Ausscheidung des schwefligsauren Silbers verhindern. Ich benutzte hierzu dieselben Destillate, wie zu den vorhergehenden Versuchen und setzte zu je 50 Ccm. derselben eine genau bestimmte Menge reine Schwefligsäurelösung und einige Tropfen salpetersaure Silberlösung (1:10). Es ergaben:

50 Ccm. Destillate	+ 0 Milligrm. SO_2 ,	keine Trübung.
50 „ „	+ 0,75 „ „	deutliche starke Trübung.
50 „ „	+ 0,375 „ „	noch beträchtliche Trübung.
50 „ „	+ 0,150 „ „	schwache Trübung.
50 „ „	+ 0,075 „ „	schwache, jedoch noch erkennbare Trübung.

Es sind demnach in 100 Ccm Weindestillat noch 0,150 Milligr. SO_2 scharf zu erkennen.¹⁾ Es konnte daher eine Menge von 0,0046 Grm. SO_2 dem Nachweis mit salpetersaurem Silber nicht entgehen; da aber die Destillate nach den beiden Destillationsmethoden einen solchen Gehalt an schwefliger Säure aufwiesen, — demnach war dieselbe in den Destillaten vorhanden — so konnte das Nichtauftreten eines Niederschlages mit salpetersaurem Silber nur ebenfalls der Beweis für das Vorhandensein des Schwefligsäure-Körpers in den Weindestillaten sein. Destillirt man aber die Weindestillate direct in eine salpetersaure Silberlösung ab, so fällt sehr bald ein weisser Niederschlag aus, der bei fortgesetzter Destillation, bis etwa $\frac{2}{3}$ des Destillates übergegangen ist, mit reducirtem Silber verunreinigt ist. Filtrirt man diesen Niederschlag ab mit der Vorsicht, dass keine Oxydation stattfindet (ich benutzte hierzu Filtration im Kohlensäurestrom), so gelingt es leicht, denselben als Ag_2SO_3 zu erkennen.

Durch diese letzten Versuche war aber nachgewiesen, dass auch derselbe Schwefligsäure-Körper in den Weindestillaten geschwefelter Weine enthalten ist, dass aber derselbe nicht etwa direct unzersetzt übergeht, sondern dass er durch das Erhitzen in seine Componenten zerlegt wird, die Zersetzungsprodukte in das Destillat übergehen und hier nach sehr kurzer Zeit sich wieder zu demselben Körper vereinigen. Dass hierbei natürlich nicht dieselbe Menge des Körpers gebildet wird, ist verständlich, denn einestheils oxydiren sich bei der Destillation geringe Mengen der schwefligen Säure, andernteils erscheinen Verluste an derselben oder eventuell auch der anderen Componente durch Verflüchtigung nicht ausgeschlossen.

Wie schnell aber diese Bildung des Schwefligsäure-Körpers in den Weindestillaten vor sich gehen muss, ist aus den folgenden Versuchen ersichtlich:

500 Ccm. Wein (Assmannshäuser 1888) wurden durch einen gewöhnlichen Schlangenkühler, wie er für Alkoholbestimmungen gebräuchlich ist, in ein 500 Ccm.-Kölbchen abdestillirt, zur Marke aufgefüllt und dann:

1. 50 Ccm. direct mit Jod titirt. Gefunden = 0,0007 Grm. SO_2 , d. i. in 100 Ccm. = 0,0014 Grm. SO_2 .

¹⁾ Vorausgesetzt, dass keine anderen mit AgNO_3 fällbaren Verbindungen vorhanden sind.

450 Ripper: Die schweflige Säure im Weine etc.

2. 50 Ccm. direct mit Jod titrirt. Gefunden = 0,0007 Grm. SO_2 ,
d. i. in 100 Ccm. = 0,0014 Grm. SO_2 .

In 50 Ccm. nach Haas die Menge bestimmt. Gefunden = 0,0013 Grm.
 SO_2 , d. i. in 100 Ccm. = 0,0026 Grm. SO_2 .

In 50 Ccm. nach meiner Destillationsmethode gefunden = 0,0014 Grm.
 SO_2 , d. i. in 100 Ccm. = 0,0028 Grm. SO_2 .

Da nach den vorhergehenden Versuchen die directe Titration in den Weindestillaten mit reiner schwefliger Säure richtige Resultate ergab, so konnten die gefundenen 0,0014 Grm. SO_2 nur als solche in demselben vorhanden gewesen sein. Die Differenz 0,0014 Grm. SO_2 zwischen der direct gefundenen Menge SO_2 mit der nach Haas gefundenen giebt die als in den Weindestillaten gebundene Menge SO_2 an.

Dabei scheint die gebildete Menge dieses Schwefligsäure-Körpers von der Zeitdauer der Einwirkung der SO_2 auf die Destillate abhängig zu sein.

So wurden von einem Weine 300 Ccm. abdestillirt und 12 Stunden das Destillat stehen gelassen. Nach dieser Zeit ergab

die directe Titration in 100 Ccm. 0,0004 Grm. SO_2 ,

die Bestimmung nach meiner Destillations-

methode in 100 Ccm. 0,0064 Grm. SO_2 .

Es waren also nach diesem Zeitraume von 12 Stunden 6 Milligr. SO_2 in 100 Ccm. nicht mehr als freie schweflige Säure enthalten. Während das Destillat unmittelbar nach dem Abdestilliren mit salpetersaurem Silber einen bedeutenden Niederschlag gab, trat nach Verlauf von obigem Zeitraume nur eine ganz unbedeutende Trübung auf.

Durch die Erkenntniss des Vorkommens und der Bildung dieses Schwefligsäure-Körpers in den Weindestillaten konnten nun bereits über die Natur dieses Körpers einerseits Hypothesen aufgestellt werden, andererseits war die Hoffnung vorhanden, den Körper, nachdem er bereits von den nichtflüchtigen Weinbestandtheilen durch Destillation und Neubildung in dem Destillat getrennt war, auch von den übrigen flüchtigen Weinbestandtheilen zu isoliren, um seine Zusammensetzung und chemische Constitution festzustellen. — Wegen der besonderen Eigenschaft des Körpers, sich beim Erwärmen zu zersetzen, konnte an eine Isolirung durch fractionirte Destillation der Weindestillate nicht gedacht werden. Versuche,

den Schwefligsäure-Körper durch Vacuumdestillation von den übrigen Bestandtheilen des Weindestillats (Alkohol, Essigsäure etc.) zu trennen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele, indem auch hier Zersetzung eintrat. Nicht viel erfolgreicher waren die Versuche, den Körper durch verschiedene Lösungsmittel, wie Aether, Chloroform, Petroläther u. a. m. auszuschütteln, indem einige von diesen Lösungsmitteln entweder die schwefligsäure Verbindung nicht lösten, oder wenn schon eine Aufnahme stattgefunden hatte, beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder Zersetzung des Körpers eintrat. So löste Aether, welcher sowohl von Sauerstoff, wie auch von Wasserstoffsperoxyd befreit sein muss, den Schwefligsäure-Körper ziemlich leicht, beim Verdunsten des Aethers, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wirkt das sich immer bildende Wasserstoffsperoxyd zersetzend auf den Körper ein.

Es konnte daher auf diese Art keine Isolirung des Schwefligsäure-Körpers des Weines erzielt werden; nicht einmal eine concentrirtere Lösung desselben konnte dargestellt werden. Da nun die Menge des Schwefligsäure-Körpers selbst in stark geschwefelten Weinen eine sehr geringe ist, so war es bis jetzt nicht möglich, verschiedene Verbindungen des Körpers darzustellen, deren Studium einen Schluss erlaubt hätte auf die Natur resp. Constitution desselben.

Ich musste daher, um einigermaßen eine Anschauung von der chemischen Zusammensetzung des Körpers zu gewinnen, das Verhalten desselben gegen verschiedene Reagentien untersuchen.

Verhalten des Schwefligsäure-Körpers gegen Kalilauge.

In der Annahme, dass der Schwefligsäure-Körper ein Ester sei, wurde die Einwirkung von Kalilauge auf die Weindestillate versucht. Bekanntlich werden die Ester durch Kalilauge in die betreffende Säure und den betreffenden Alkohol zerlegt. Lag demnach ein Ester vor, so musste nach der Spaltung mit KOH durch Ansäuern die schweflige Säure in Freiheit gesetzt werden und mit ihren sämtlichen Eigenschaften nachweisbar sein.

50 Ccm. von den oben erwähnten Weindestillaten wurden mit 10 Ccm. N.-Kalilauge versetzt. Nachdem die Einwirkung einige Zeit gedauert hatte, wurde die zugesetzte Kalilauge mit 10 Ccm. N.-Schwefelsäure neutralisirt. Die Flüssigkeit reagirte schwach sauer und zeigte folgendes Verhalten:

Mit salpetersaurem Silber trat ein reichlicher Niederschlag ein, welcher sich auf Zusatz von Salpetersäure wieder löste.

Durch Jod blau gefärbte Stärkelösung wurde entfärbt.

Mit salpetersaurem Quecksilber entstand ein bräunlicher Niederschlag.

Chromsaures Kali wurde reducirt.

Diese Reactionen stellen ausser Zweifel, dass aus den Weindestillaten durch die Behandlung mit Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern thatsächlich schweflige Säure in Freiheit gesetzt wird und berechtigen wohl zu der Annahme, dass der Schwefligsäure-Körper ein Ester der schwefligen Säure ist. Weiter gestützt wird diese Annahme durch das schon oben charakterisirte chemische Verhalten des Schwefligsäure-Körpers: es ist ja bekannt, dass es nicht gelingt, die Mineralsäuren in ihren Estern direct durch ihre bekannten Reactionen nachzuweisen. So geben z. B. die Ester der Schwefelsäure mit Baryumchlorid keine Niederschläge.

Andererseits lässt sich aber nicht verhehlen, dass auch sehr gewichtige Gründe gegen diese Annahme sprechen. In der mir zugänglichen Literatur fand ich stets als charakteristische Eigenschaft der Schwefligsäure-Ester angegeben,¹⁾ dass sie sehr wenig beständig sind und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol zersetzen. Ferner giebt Kolbe²⁾ für schwefligsaures Aethyl an, dass dasselbe mit Ammoniak ziemlich hoch erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden. Der in Frage stehende Schwefligsäure-Körper aber ist bei gewöhnlicher Temperatur (Fundamental-Versuch III) sehr beständig, ferner wird er beim Erhitzen mit Ammoniak verseift.

Es ist deshalb schwer anzunehmen, dass im Weine ein Ester der schwefligen Säure vorkommen soll, der sich in seinen Eigenschaften von allen bekannten Schwefligsäure-Estern so

¹⁾ Carius, Ann. Chem. **110**, 209 u. **111**, 96; Warlitz, das. **143**, 75.

²⁾ Kolbe, Ausführliches Lehrbuch der org. Chemie, 2. Aufl. **1**, 163.

wesentlich unterscheidet. Das bisher ermittelte chemische Verhalten des Schwefligsäure-Körpers lässt sich aber auch mit dem Verhalten keiner mir bekannten organischen Verbindung der schwefligen Säure in Einklang bringen. — Ich versuchte nun auf synthetischem Wege Aufschluss zu erhalten.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Aethylalkohol.

Der nächstliegende Gedanke war jedenfalls, dass der Schwefligsäure-Körper im Weine entsteht durch Einwirkung der schwefligen Säure auf Aethylalkohol. Namentlich spricht hierfür sein den Estern ähnliches Verhalten zu starken Basen. Es wurde deshalb versucht, den Schwefligsäure-Körper aus schwefliger Säure und 10 procentigem Alkohol in folgender Weise darzustellen.

10 procent. Alkohol wurde mit einer reinen SO_2 -Lösung versetzt, gut durchgeschüttelt und unter Wasserstoffdruck gebracht, um eine Oxydation der SO_2 während der folgenden Bestimmungen zu vermeiden.

In dieser Flüssigkeit wurden in je 50 Ccm. sowohl die schweflige Säure durch directe Titration mit Jod, als auch dieselbe nach meiner Destillationsmethode bestimmt. Es ist klar, dass die Differenz zwischen beiden Bestimmungen die Menge der nicht freien schwefligen Säure angiebt.

Es wurden gefunden in 100 Ccm.:

direct titirt	0,0090 Grm. SO_2 ,
nach der Destillationsmethode	0,0090 „ „

Aus der Uebereinstimmung ersieht man, dass unmittelbar nach dem Zusammenbringen die Gesamtmenge der SO_2 im freien Zustande vorhanden ist. Hierauf wurde die ganze Menge des mit schwefliger Säure versetzten Alkohols in kleine, dunkle Weinflaschen (à 250 Ccm. Inhalt) gebracht, verkorkt und gut versiegelt aufbewahrt. Die Flaschen waren vorher mit Kohlensäure gefüllt, um womöglich Verluste an SO_2 durch Oxydation zu vermeiden. Nach verschiedenen, in der nachstehenden Tabelle angegebenen Zeitintervallen wurde je eine Flasche geöffnet und die Menge der freien schwefligen Säure (durch directe Titration mit Jod) und die Gesamtmenge an SO_2 (nach der Destillationsmethode) in je 50 Ccm. bestimmt. Die Differenz ergiebt die vermuthlich als Schwefligsäure-Körper vorhandene schweflige Säure.

Vers.- Nr.	Zeit der Untersuchung	In 100 Cem. Alkohol		
		freie SO ₂	Gesammte SO ₂	Gebundene SO ₂
36.	3. Februar 1889	0,0090 Grm.	0,0090 Grm.	0,0000 Grm.
	11. „ „	0,0082 „	0,0088 „	0,0006 „
	7. März „	0,0081 „	0,0087 „	0,0006 „
	3. April „	0,0079 „	0,0086 „	0,0007 „

Es waren demnach innerhalb der ersten 8 Tage ca. 8 % der gesammten schwefligen Säure zu dem Schwefligsäure-Körper umgebildet. Nach diesem Zeitraume fand keine weitere Bildung mehr statt. Die geringen Differenzen ergeben sich als Methodenfehler. In den Weinen aber finden sich, wie die Fundamental-Versuche zeigten, 90 %—99 % der gesammten schwefligen Säure als Schwefligsäure-Körper vor. Es konnte daher der Stillstand der Reaction, nachdem 8 % der Gesamt-SO₂ in den Schwefligsäure-Körper umgewandelt waren, nur dadurch erklärt werden, dass noch andere Bedingungen zur Bildung dieses Körpers mitwirken, resp. dass ein in dem Alkohol bereits vorhandener Körper die Ursache der Erscheinung war.¹⁾ Dies wurde vollauf bestätigt durch die Versuche mit reinem Alkohol, der über Aetzkalk destillirt wurde und wobei nur die mittlere Fraction, die genau bei der reducirten Temperatur von 78,26°²⁾ überging, als reiner Alkohol aufgefangen wurde.

Dieser Alkohol, mit einer reinen schwefligen Säurelösung von derselben Stärke wie zu den obigen Versuchen versetzt, zeigte selbst nach 2 Monaten keine Spur von der Bildung des Schwefligsäure-Körpers. Mithin konnte die Bildung unserer Verbindung nur durch eine Verunreinigung des Alkohols verursacht werden. Thatsächlich enthielt jener zum ersten Versuch benützte Alkohol reichliche Mengen von Aldehyden resp. Acetonen, geringe Mengen von Essigsäure und Spuren von Fuselöl. Es war mithin nicht ausgeschlossen, dass aus einer dieser Verbindungen der Schwefligsäure-Körper bei Einwirkung von SO₂ sich bilde.

¹⁾ Bekanntlich enthält selbst der als chemisch rein bezogene Alkohol noch eine ganze Reihe fremder Beimengungen, welche theils der mangelhaften Reinigung, theils dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs zuzuschreiben sind.

²⁾ B. Röse, Ztschr. f. angew. Chemie 1888, S. 33.

Schon der erste Versuch mit den Aldehyden zeigte, dass wir endlich auf der richtigen Fährte waren.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Aldehyde.

Schon seit langer Zeit sind die Doppelverbindungen der Aldehyde und Ketone mit den Alkalidisulfiten¹⁾ bekannt. Beide Arten von Verbindungen werden beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalicarbonaten wieder in ihre Bestandtheile zerlegt. Hingegen ist über die Einwirkung von freier SO_2 auf Aldehyde und Ketone noch sehr wenig bekannt. Ich glaube, D. Mendelejeff²⁾ war der erste, der eine ketonschweflige Säure durch directe Einwirkung von Oenanthol auf schweflige Säure darstellte und beschrieb. Neuerdings stellte auf dieselbe Art P. Boessneck³⁾ die acetonschweflige Säure dar und erwähnt auch die Bildungsweise von aldehydschwefliger Säure durch Einwirkenlassen von SO_2 auf die Aldehyde. Nach letzterem Autor wird die SO_2 beim Einleiten in Aldehyde der Fettreihe unter starker Wärmeentwicklung vollständig absorbirt und die Absorption lässt erst dann nach, wenn ungefähr die entsprechenden molekularen Mengen des Gases aufgenommen worden sind. Bössneck glaubt, dass thatsächlich hierbei eine wirkliche chemische Verbindung entsteht. Soweit die Angaben, die in der Literatur hierüber zu finden waren.

Für mich war es von besonderem Interesse, das Verhalten dieser aldehydschwefligen Säure gegen verschiedene Reagentien kennen zu lernen, um sie mit den Reactionen unseres Schwefligsäure-Körpers zu vergleichen. Zu diesem Behufe stellte ich mir zunächst die aldehydschweflige Säure durch Einleiten von reiner SO_2 in eine 4procent. Acetaldehydlösung dar. Mit der raschen Absorption der eintretenden schwefligen Säure trat hierbei starke Erwärmung der Flüssigkeit auf. Nachdem die Absorption nachgelassen hatte, wurde der schweflige Säurestrom unterbrochen. Es war der Aldehydgeruch verschwunden, statt dessen trat ein eigenthümlicher, stechender, aber nicht unangenehmer Geruch auf. Es wurde zu dieser Flüssigkeit

¹⁾ Bertagnini, Ann. Chem. 85, 179 u. 268; Limpricht, das. 93, 238.

²⁾ D. Mendelejeff, Petersb. Acad. Bull. XVII, 350 durch Ann. Chem. 110, 241.

³⁾ P. Boessneck, Ber. 1888, S. 1906

noch so viel 4procent. Aldehydlösung zugesetzt, bis wieder ein schwacher Aldehydgeruch bemerkbar wurde. Dies geschah, um etwaige vorhandene freie SO_2 , die auf die später anzustellenden Reactionen hätte störend wirken können, ebenfalls in die Aldehydverbindung überzuführen. Diese Flüssigkeit, entsprechend verdünnt, zeigte nun genau dasselbe Verhalten zu den verschiedensten Reagentien, wie unser Schwefligsäure-Körper in den Weindestillaten und in dem Weine selbst.

Leider war es mir nicht gelungen, den Schwefligsäure-Körper aus dem Weine rein abzuscheiden und ihm ganz besonders eigenthümliche Reactionen zu finden. Ich konnte daher den Beweis für die Identität des Schwefligsäure-Körpers des Weines mit der aldehydschwefligen Säure nur dadurch führen, dass ich erstens nachwies, dass beide Körper sich zu einer Reihe von Reagentien ganz gleich verhalten, und zweitens den im Weine und Weindestillate enthaltenen Schwefligsäure-Körper direct in SO_2 und Aldehyd zerlegte. Bereits früher S. 449 habe ich versucht nachzuweisen, dass der Schwefligsäure-Körper des Weines derselbe sei, wie derjenige des Weindestillats und führte dort auch die Gründe an, weshalb die meisten Reactionen in den Weindestillaten vorgenommen wurden. So auch hier, wo gezeigt werden soll, dass die beiden Körper, der Schwefligsäure-Körper in den Weindestillaten und die Aldehydschwefligsäure, sich zu einer Reihe von Reagentien gleich verhalten. Zum besseren Vergleiche führe ich in nachstehender Tabelle dieselben Reactionen mit einer reinen Schwefligsäurelösung an.¹⁾

Benützt wurden:

1. Eine schweflige Säurelösung, die in 100 Ccm. = 5,02 Milligrm. SO_2 enthielt.
2. Weindestillate, welche keine freie schweflige Säure enthielten, nach der Haas'schen Destillationsmethode in 100 Ccm. = 4,73 Milligrm. SO_2 aufwiesen.
3. Acetaldehydschweflige Säurelösung, welche, wie oben dargestellt, nach der Destillationsmethode in 100 Ccm. = 5,78 Milligrm. SO_2 ergab.

¹⁾ Ich hielt es für passend, um eventuellen Einwendungen zu begegnen, die zum Vergleich dienenden Lösungen von ziemlich gleicher Concentration zu nehmen; es zeigt die aldehydschweflige Säure natürlich in concentrirter Lösung dieselben Eigenschaften, nur im stärkeren Maasse.

Angewandte Reagentien	I. SO ₂ -Lösung	II. Alkoholdestillate		III. Aldehydschweflige Säure	
		Vor der Behandlung mit KOH	Nach der Behandlung mit KOH ¹⁾	Vor der Behandlung mit KOH	Nach der Behandlung mit KOH ¹⁾
Jod + Stärkelös.	Entfärbung	keine Entfärbung	Entfärbung	keine Entfärbung	Entfärbung
Chromsaures Kali	grüne Färbung	—	grüne Färbung	—	grüne Färbung
Chlorbaryum ²⁾	—	—	—	—	—
BaCl ₂ + NH ₃ Nitroprussidnatrium	Niederschlag in alkal. Lös. Reaction	Niederschlag Reaction	Niederschlag —	Niederschlag Reaction	Niederschlag Reaction
Salpetersaures Silber	Niederschlag	keinen Niederschlag	Niederschlag	keinen Niederschlag	Niederschlag
Salpetersaures Quecksilber	bräunlicher Niederschlag	—	bräunlicher Niederschlag	—	bräunlicher Niederschlag
Bleizucker	sofort Niederschlag	nach u. nach starker Niederschlag	sofort Niederschlag	nach u. nach starker Niederschlag	sofort Niederschlag
Bleilessig	Trübung	—	Trübung	—	Trübung

Es ist demnach kein Zweifel, dass in den Weindestillaten wenn nicht wirklich aldehydschweflige Säure, so doch mindestens ein sehr ähnlich zusammengesetzter Körper vorkommt.³⁾ Wenn es mir nun zu zeigen gelingt, dass in jedem geschwefelten Weine resp. in deren Weindestillaten Aldehyde nachzuweisen sind, so glaube ich den vollständigen Beweis für die Identität des Schwefligsäure-Körpers des Weines mit der aldehydschwefligen Säure erbracht zu haben.

Der Aldehydnachweis im Wein.

Wiewohl es keinem Zweifel unterlag, dass Aldehyde resp. Ketone normale Weinbestandtheile sind, da einerseits der Wein ein Produkt der Hefegärung ist, bei welcher bis jetzt die Bildung von Aldehyden und Ketonen stets beobachtet war, andererseits der Nachweis von Aldehyden und Ketonen im

¹⁾ Die zugesetzte Kalilauge wurde mit Schwefelsäure genau wieder neutralisirt.

²⁾ Zu dieser Reaction wurde die Kalilauge mit Salzsäure neutralisirt.

³⁾ Es könnte nur eine ketonschweflige Säure noch in Frage kommen.

Weine bereits geführt war¹⁾, so hielt ich es trotzdem für nothwendig, um die Identität unseres Schwefligsäure-Körpers mit der aldehydschwefligen Säure ganz zweifellos festzustellen, sowohl die oben erwähnten Weindestillate, als auch jene geschwefelten Weine, die in reichlicher Menge den Schwefligsäure-Körper enthielten, nochmals auf Aldehyde zu prüfen.

Noch ein weiterer Umstand veranlasste mich hierzu. In den letzten drei Jahren erschienen zahlreiche Arbeiten, die sich speciell mit dem Nachweis von Aldehyden und Ketonen beschäftigten; diese Arbeiten, welche auch gestatten, Schlüsse zu ziehen auf die Art des vorliegenden Aldehyds, resp. Ketons glaubte ich vortheilhaft bei meiner Prüfung des Weins auf in ihm enthaltene Aldehyde anwenden zu können.

Von den zahlreichen Reagentien, welche man zum Nachweis von Aldehyden in der Literatur angegeben findet, sind jedoch bei näherer Prüfung für die Verhältnisse, wie sie im Weine vorliegen, nur einige wenige anwendbar gewesen, indem viele nicht die nöthige Schärfe aufwiesen.

Zum Nachweise wurden von je 200 Ccm. der verschiedensten geschwefelten Weine ca. 20 Ccm. abdestillirt und der Reihe nach mit nachstehenden Reagentien geprüft, wobei folgende Erscheinungen auftraten:

Salzsaures Phenylhydrazin²⁾: sogleich keine Ausscheidung, nach 6 Stunden zahlreiche ölige Tröpfchen und einige kleine Kryställchen.

Guyon's Reagens³⁾: starke violette Färbung.

Salzsaures Metaphenylendiamin⁴⁾: deutliche Gelbfärbung.

Ammoniakalische Silberlösung, nach B. Tollens⁵⁾ bereitet: starke Reduction.

Resorcin und Salzsäure⁶⁾: nach 12 Stunden in 100 Ccm. Wasser geschüttet; schwache Ausscheidungen.⁷⁾

¹⁾ Acetaldehyd im Weine: Magne Lahens, Journ. d. pharm. [3] 27, 37, durch Maumané Traité du Travail des vins 1874, S. 93. Brockhaus, Repert. d. analyt. Chem. 1882, 2, 363. C. Weigel, oenolog. Jahrb. 1882, S. 126. — Glycol im Weine: A. Henninger, oenolog. Jahrb. 1882, S. 126. — Furfurol im Weine: K. Förster, Ber. 15, 322.

²⁾ E. Fischer, Ber. 17, 572.

³⁾ Compt. rend. 1887, S. 105.

⁴⁾ Windisch, Z. anal. Chem. 27, 514.

⁵⁾ Ber. 15, 1629.

⁶⁾ Michael u. Ryder, Am. J. 9, 134, durch Z. anal. Chem. 27, 513.

⁷⁾ Bei der vergleichswisen Prüfung mit verdünnten Aldehydlösungen zeigte diese Art des Nachweises nur geringe Empfindlichkeit. Sie wurde trotzdem ausgeführt, weil diese Reaction nur den Aldehyden eigen ist.

Diese Reactionen traten bei sämtlichen darauf untersuchten Weinen auf. Nur manchmal blieben die kleinen Kryställchen bei der Phenylhydrazinprobe aus (Abwesenheit von Ketonen, wahrscheinlich Furfurol.) Es lässt sich demnach mit Bestimmtheit sagen, dass in den zur Untersuchung gelangten Weinen stets Aldehyde von einbasischen Säuren und nur spurenweise Ketone vorhanden waren.

Aldehydschweflige Säure als normaler Bestandtheil der geschwefelten Weine.

Es war mithin der Identitätsnachweis des Schwefligsäure-Körpers des Weines mit der aldehydschwefligen Säure geführt. Da nun in jedem bisher zur Untersuchung gelangten geschwefelten Weine die aldehydschweflige Säure nachgewiesen werden konnte, so ist dieselbe ein normaler Bestandtheil der geschwefelten Weine.

Ich gebe hier noch einmal kurz die bisher ermittelten Eigenschaften derselben wieder: Die Aldehydschwefligsäure bildet sich beim Zusammenbringen von SO_2 und Aldehyd unter beträchtlicher Erwärmung. Ueber die Constitution derselben etwas Bestimmteres anzugeben, ist mir nicht möglich, da in dieser Richtung vorgenommene Versuche noch des Abschlusses harren. Die Aldehydschwefligsäure ist eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Beim Erhitzen, wie auch durch starke Mineralsäuren im concentrirten Zustande wird sie in SO_2 und Aldehyd zerlegt. Ebenso setzten alkalisch reagirende Körper die SO_2 in Freiheit unter gleichzeitigem Verharzen des Aldehyds.

Verdünnte starke Säuren, sowie schwache Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung.

Die Bestimmung der freien, Gesamt- und Aldehydschwefligsäure im Weine durch directe Titration mit Jod.

Die in dem vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Eigenschaften der Aldehydschwefligsäure lassen deutlich erkennen, welcher Weg zur directen quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure im Weine eingeschlagen werden muss. Es ist klar, dass man die SO_2 aus dem Weine durch directe Verseifung

der darin enthaltenen Aldehydschwefligsäure mit Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern in Freiheit setzen und im Wein direct mit Jod titiren kann, allerdings vorausgesetzt, dass einerseits die Umsetzung der Aldehydschwefligsäure quantitativ vor sich geht und andererseits die nichtflüchtigen Jod aufnehmenden Verbindungen des Weines unschädlich gemacht werden können. Letzteres setzt aber vor allem die nähere Kenntniss derselben voraus. Zur Entscheidung dieser Frage wurden der Reihe nach sämmtliche bis heute bekannten normalen Bestandtheile des Weines auf ihr Jodabsorptionsvermögen geprüft. Diese Versuche zeigten, dass nur der rothe und weisse Weinfarbstoff, Tannin und Eiweiss¹⁾ bestimmbar Mengen von Jod aufnehmen. Man kann sich hiervon sehr leicht überzeugen, indem man einen ungeschwefelten oder nur schwach geschwefelten Rothwein (Rothweine kommen sehr häufig ungeschwefelt vor) mit Thierkohle behandelt, abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Stärkelösung versetzt und nun verdünnte Jodlösung zutröpfeln lässt. Es wird der erste Tropfen schon Blaufärbung hervorrufen, während der Rothwein vor der Behandlung mit Thierkohle (zum Erkennen des Umschlags ist derselbe mit Wasser zu verdünnen) ganz bedeutende Mengen von Jod absorbirt.

In manchen Weinen konnte ausser den obigen jodabsorbirenden Verbindungen noch ein weiterer Körper, dem die Eigenschaft Jod aufzunehmen zukommt, constatirt werden. Derselbe kommt allerdings nur in ganz geringen Mengen vor, so dass er für unsere Verhältnisse kaum eine Rolle spielen kann. Dieser Körper scheint seinem chemischen Verhalten nach eine Glyconsäure zu sein. Ich behalte mir vor, demnächst näheres darüber zu berichten. Von diesen vier jodabsorbirenden Körpern kommen nur Tannin und Weinfarbstoff in erheblichen Mengen im Weine vor, Eiweiss und jener vierte Körper nur spurenweise, sehr oft fehlen die letzteren ganz und gar.

Bei der näheren Prüfung auf die Jodabsorption kommen daher nur Tannin und Weinfarbstoff in Betracht. Es zeigte sich hierbei, dass das Absorptionsvermögen dieser beiden Körper

¹⁾ Wie bereits bekannt.

durch kohlen saure Alkalien vergrössert, durch Säuren, insbesondere Mineralsäuren die Aufnahme verringert, richtig gesagt, verzögert wird. Letzterer Umstand war für die Bestimmung der schwefligen Säure durch directe Titration von ganz bedeutender Tragweite, denn nur dadurch wurde es möglich, diese Art der Bestimmung zu einer exacten Methode auszubilden.

Wie ich oben gezeigt habe, können bei der Titration des Weines mit einer Jodlösung 3 Phasen unterschieden werden. Aus den bisher berichteten Versuchen lassen sich nun dieselben wie folgend erklären:

In der 1. Phase — Titration bis zur 1. Bläuung — wird die Schwefligsäure oxydirt.

In der 2. Phase — Titration bis zur 2. Bläuung — nehmen der Weinfarbstoff und das Tannin Jod auf. In dem Masse nun, als Jodwasserstoffsäure gebildet wird, verzögert sich die Jodaufnahme des Tannins und wenn ein bestimmtes Verhältniss zwischen Jodwasserstoffsäure und Tannin vorhanden ist, tritt die 3. Phase ein.

Versetzt man aber denselben Wein mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure, so tritt nach der 1. Phase sogleich die 3. Phase auf. Das heisst, nachdem die Schwefligsäure oxydirt ist, bleibt die Blaufärbung der Jodstärke 2—3 Minuten bestehen, um erst nach diesem Zeitraume zu verbleichen. Durch diese Verzögerung der Jodaufnahme des Tannins resp. Weinfarbstoffs ist aber der Endpunkt der Oxydation der Schwefligsäure im Weine genau fixirt.

Als beste Säure hierzu erwies sich die Schwefelsäure in einer Concentration von 1:3 und im Verhältniss von 5 Ccm. dieser Säure auf 50 Ccm. Wein.¹⁾

50 Ccm. eines ungeschwefelten Weissweines mit etwas Stärkelösung versetzt und mit $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung titrirt, verbrauchten bis zum Eintritt der 2. Bläuung 5 Ccm. Jodlösung, wobei nach $1\frac{1}{2}$ Minute die Blaufärbung der Jodstärke verschwand.

50 Ccm. desselben Weines mit 5 Ccm. Schwefelsäure (1:3) und etwas Stärkelösung versetzt, ergaben schon nach 2 Tropfen $\frac{1}{50}$ -N.-Jodlösung eine Blaufärbung, die 2 Minuten bestehen blieb.

Es sei aber auch nicht verschwiegen, dass bei manchen Weinen (ich beobachtete bis jetzt vielleicht 10) trotz des

¹⁾ Durch diese Menge Säure findet noch keine Zersetzung der Aldehydschwefligsäure statt.

Schwefligsäurezusatzes die Blaufärbung der Jodstärke schon nach $\frac{1}{2}$ Minute wieder verschwand, doch ist dieses Bestehenbleiben völlig hinreichend, um mit Sicherheit das Ende der Schwefligsäureoxydation anzuzeigen.

Nachdem es mir so gelungen war, den störenden Einfluss der jodabsorbirenden Bestandtheile des Weines zu beseitigen, konnte ich zu dem Versuche über die quantitative Zersetzung der Aldehydschwefligsäure des Weines durch Kalilauge schreiten. Dieselbe konnte auf zweierlei Weise festgestellt werden:

1. Durch Bestimmung der Schwefligsäure, welche durch Kalilauge aus einer bekannten Menge einer Aldehydschwefligsäure freigemacht wurde.

2. Durch Vergleich der nach Haas im Weine gefundenen Schwefligsäuremenge mit der nach Behandlung des Weines mit Kalilauge durch Titration gefundenen Menge.

Ich wählte hierzu die 2. Art des Nachweises, denn einmal war dies der viel einfachere Weg, der ziemlich schnell zum Ziele führen musste, und dann war durch eine eventuelle Uebereinstimmung der beiden Methoden sogleich die Frage der Bestimmung der freien Schwefligsäure (resp. der SO_2 , welche als Salz im Weine vorhanden ist) entschieden. Es wird nämlich nach der Behandlung des geschwefelten Weines mit Kalilauge in demselben durch directe Titration im Weine, wie später noch ausführlich begründet werden wird, die Gesamtschwefligsäure, sowohl freie wie an Aldehyd gebundene, gefunden.

Bevor ich jedoch zu dem endgiltigen Vergleiche der beiden Methoden übergang, schien es mir nothwendig, die Haas'sche Methode einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, da nach ihr in ein und demselben Weine vorgenommene Bestimmungen oft Differenzen von 1 Milligramm. SO_2 und mehrere Male darüber aufwiesen.

Auch List¹⁾ führt gelegentlich zwei Bestimmungen in ein und demselben Weine an, die ebenfalls um 1 Milligramm. SO_2 differiren. Er fand nämlich 0,0150 Grm. und 0,0160 Grm. SO_2 in 100 Ccm. ein und derselben Probe.

Bei dem Vergleiche zweier Methoden, wobei es sich nur um die Bestimmung geringer Mengen eines Körpers handelt,

¹⁾ List, Bericht über die 7. Vers. d. fr. Vereinig. d. b. Vert. 1889, S. 11.

übersteigt 1 Milligrm. aber bereits die zulässige Fehlergrenze. Es musste demnach zuerst die Fehlerquelle der Controllmethode genau bekannt sein, erst dann konnte aus einem Vergleich der beiden Methoden ein richtiger Schluss gezogen werden. Die Haas'sche Methode war allerdings wiederholt von den verschiedensten Seiten geprüft und als zuverlässig anerkannt. (Doch forderte ich von ihr eine bedeutend grössere Genauigkeit, wie bisher geschehen ist, welche ich für den Vergleich nöthig erkannte.) Trotzdem schienen mir insbesondere zwei Momente, welche bei der Prüfung der Haas'schen Methode noch keine genügende Berücksichtigung gefunden hatten, einer näheren Untersuchung werth. Dies waren

1. die Beschaffenheit der benutzten Kohlensäure,
2. die Fehlerquelle bei der Schwefelsäurebestimmung als schwefelsaurer Baryt.

1. Gewöhnlich wird im Laboratorium die Kohlensäure aus Marmor und Salzsäure entwickelt. Nun ist es eine bekannte Thatsache, dass selbst bei Anwendung von ausgekochtem Marmor¹⁾ der sich entwickelnden Kohlensäure geringe Mengen Sauerstoff beigemischt sind; ferner kann die Kohlensäure Spuren von schwefelhaltigen flüchtigen Verbindungen (H_2S) enthalten, welche von einer Verunreinigung des Marmors mit schwefelhaltigen organischen Substanzen oder von Schwefeleisen herühren. Die Verunreinigung mit Sauerstoff kann eine Oxydation der Schwefligsäure zu Schwefelsäure bewirken, ehe die Schwefligsäure noch mit der Jodlösung in Berührung gekommen ist und dadurch einen Verlust herbeiführen, während andererseits etwa beigemischter Schwefelwasserstoff durch die Jodlösung zu Schwefelsäure oxydirt wird und dadurch das Endresultat erhöht.²⁾

Diese beiden Fehlerquellen können sich allerdings annähernd compensiren. Doch meine ich, dass insbesondere die letztere bei genauen Bestimmungen eine Berücksichtigung zu

¹⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. 228, 112.

²⁾ So konnten in 5 Marmorproben verschiedenen Ursprungs in dreien nach der Zersetzung mit Salzsäure und Durchleiten des sich entwickelnden Kohlensäurestroms durch eine Jodlösung, trotz der vorgelegten Wasserwaschflasche, nach Verjagung des Jods geringe Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

finden hat, da sich dieselbe durch Waschen der Kohlensäure mit einer verdünnten Permanganatlösung leicht vermeiden lässt und es nicht ausgeschlossen ist, dass auch grössere Mengen solcher Schwefelverbindungen im Marmor einmal vorkommen können. Unter gewöhnlichen Verhältnissen sind die beiden Fehler auf das Endresultat von nicht allzu grossem Einfluss, indem sie nur Bruchtheile eines Milligramms ausmachen.

Von viel grösserem Einfluss auf das Endresultat sind die Fehler, welche durch die Schwefelsäurebestimmung als schwefelsauren Baryt verursacht werden. Wie allgemein bekannt ist, erfordert der gefällte schwefelsaure Baryt nach dem Glühen eine nochmalige Reinigung, um dadurch mit demselben verbundene oder mitgerissene Verbindungen zu entfernen.

R. Fresenius¹⁾ gebührt das Verdienst, zuerst auf die bedeutende Fehlerquelle der Schwefelsäurebestimmung hingewiesen und Vorschläge zur Behandlung behufs Reinigung des Baryumsulfats gemacht zu haben. Nach ihm beschäftigte sich noch eine ganze Reihe namhafter Forscher mit dieser Frage, wobei ich nur kurz auf die Literatur verweisen will.²⁾ Die Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass mit dem Baryumsulfat immer geringe, wechselnde Mengen Baryumchlorid und eventuell auch Alkalien, Eisen-salze u. a. m. mitgerissen werden und dass das gefällte Baryumsulfat nach dem Glühen wiederholt mit verdünnter Salzsäure auszuwaschen ist.

Neuerdings hat nun C. W. Marsh³⁾ vorgeschlagen, den geglühten Niederschlag stets mit Schwefelsäure zu behandeln, um das durch Reduction durch die Filterkohle entstandene Schwefelbaryum wieder in schwefelsauren Baryt überzuführen. Die Reduction des Baryumsulfats soll im bedeckten Tiegel zweimal so gross sein, als im offenen.

Bei dem sich heute mehr und mehr einbürgernden Verfahren, die Niederschläge womöglich mit dem Filter feucht in

¹⁾ Z. anal. Chem. 9, 52.

²⁾ Kretschy, das. 15, 43; G. Brügelmann, das. 16, 22; R. Bunsen, das. 10, 396; R. Fresenius, 19, 56; B. Schulze, JB. Wagn. 1882, S. 264; Hager, dessen Untersuchungen, 2. Aufl. 1, 711.

³⁾ The Journal anal. Chem. 1889, 3, durch Chemikerzeitung 1889, Nr. 21. Repert., S. 171.

den Platintiegel zu bringen und über der Flamme darin direct zu trocknen, geschieht es nur zu häufig, dass bei bedecktem Tiegel das Filter verkohlt und dadurch die Reduction des schwefelsauren Baryts, wie Marsh zeigte, vergrößert wird.

Thatsächlich hatte ich wiederholt Gelegenheit, diese Reduction zu beobachten, indem beim Behandeln des Baryumsulfats mit Salzsäure deutlich Schwefelwasserstoffgeruch auftrat.

Es ist klar: Wird ein solcher, Schwefelbaryum enthaltender Baryumsulfat-Niederschlag nach der heute allgemein gebräuchlichen Methode mit Salzsäure gereinigt, so muss ein bedeutender Fehler entstehen, da das durch die Salzsäure zersetzte Schwefelbaryum als Baryumchlorid in Lösung geht. Die erhaltenen Resultate müssen daher zu niedrig ausfallen. Andererseits schien mir der Vorschlag von Marsh, den geglühten Niederschlag mit Schwefelsäure zu behandeln, deshalb nicht vortheilhaft, weil stets der schwefelsaure Baryt hartnäckig Baryumchlorid zurückhält, welches erst nach dem Glühen auswaschbar wird. Wird nun der Niederschlag nach dem Glühen mit Schwefelsäure behandelt, so wird dieses Baryumchlorid als Baryumsulfat mit bestimmt. Die Resultate müssen dadurch zu hoch ausfallen.

Diese Uebelstände der Reinigung lassen sich aber sehr vortheilhaft durch nachstehendes Verfahren beseitigen: Der geglühte Niederschlag wird im Platintiegel mit soviel schwefelsäure- und rückstandsfreiem Bromwasser versetzt, bis die Flüssigkeit stark gelb ist. Hierauf wird auf dem Wasserbade das Brom verjagt und 1—2 Tropfen Salzsäure zugesetzt, noch einige Zeit damit erwärmt und nun erst nach Fresenius¹⁾ verfahren, Durch diese Art der Reinigung wird sämmtliches Schwefelbaryum in Baryumsulfat umgewandelt. Die Schwefelsäurebestimmung wird dadurch auch nicht im Geringsten complicirter und die dadurch erhaltenen Resultate sind zuverlässig und sehr zufriedenstellend.

Ich gebe in nachstehender Tabelle eine Zusammenstellung der Resultate von Schwefelsäurebestimmungen, wie sie nach den verschiedensten Reinigungsverfahren erhalten wurden.

¹⁾ Fresenius, Lehrb. der quantit. Analyse. 6. Aufl. 1, 391.

466 Ripper: Die schweflige Säure im Weine etc.

Columnne I zeigt das Gewicht des BaSO_4 nach dem 1. Glühen; also ohne jegliche Reinigung.

Columnne II giebt das Gewicht des BaSO_4 nach dem Behandeln mit Salzsäure, nach dem von R. Fresenius gemachten Vorschlag.

Columnne III führt das Gewicht des BaSO_4 nach dem Behandeln mit Schwefelsäure an, nach Marsh.

Columnne IV zeigt das Gewicht des BaSO_4 nach der Behandlung mit Bromwasser und Salzsäure.

Zu diesen Versuchen diente eine rückstandsfreie verdünnte Schwefelsäure, welche genau auf Kaliumtetraoxalat bei $17,5^\circ$ mit Phenolphthalein als Indicator gestellt war. Das Kaliumtetraoxalat, welches hierbei als Urmaass galt, war verschiedene Male auf seine Reinheit geprüft.

Von dieser Schwefelsäure wurden je 5 Ccm. = 0,02494 Grm. H_2SO_4 , entsprechend = 0,05933 Grm. BaSO_4 , mit 100 Ccm. über Baryumchlorid destillirtem Wasser und 3 Tropfen conc. Salzsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit je $\frac{1}{2}$ Ccm. halb kalt gesättigter Baryumchloridlösung gefällt. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, das Filter feucht in den Platintiegel gebracht, bei aufgelegtem Deckel verbrannt, geglüht, gewogen und hierauf, wie oben angegeben, den verschiedenen Reinigungsverfahren unterzogen.

Nr.	Gewicht des BaSO_4 -Niederschlags nach dem 1. Glühen I.	Gewicht des BaSO_4 -Niederschlags nach dem Behandeln mit HCl II.	Gewicht des BaSO_4 -Niederschlags nach dem Behand. mit H_2SO_4 III.	Gew. des BaSO_4 -Niederschlags nach dem Behand. mit Bromwasser u. HCl IV.
1.	0,0607 Grm	0,0591 Grm.	—	—
2.	0,0573 „	0,0472 „	—	—
3.	0,0597 „	0,0558 „	—	—
4.	0,0602 „	0,0580 „	—	—
5.	0,0598 „	—	0,0603 Grm.	—
6.	0,0593 „	—	0,0601 „	—
7.	0,0596 „	—	0,0602 „	—
8.	0,0608 „	—	0,0610 „	—
9.	0,0607 „	—	—	0,0595 Grm.
10.	0,0602 „	—	—	0,0590 „
11.	0,0573 „	—	—	0,0595 „
12.	0,0587 „	—	—	0,0593 „
13.	0,0600 „	—	—	0,0594 „

Es wurden demnach im Mittel gefunden:

Mit Kalium-tetraoxalat	Nach d. Behand. mit HCl	Nach d. Behand. mit H ₂ SO ₄	Nach d. Behand. m. Brom + HCl
= 0,05933 Grm. BaSO ₄ .	= 0,05502 Grm. BaSO ₄ .	= 0,0606 Grm. BaSO ₄ .	= 0,05934 Grm. BaSO ₄ .
Differenzen im Mittel. Ausgedrückt in Proc.	= - 7,3 %	= + 2,1 %	= + 0,01 %
Grösste Differenz	= - 20,4 %	= + 2,9 %	= + 0,29 %
Kleinste Differenz	= - 0,4 %	= + 1,3 %	= - 0,57 %

Diese Zahlen zeigen deutlich die Vortheile des Reinigungsverfahrens mit Bromwasser und Salzsäure.

Nachdem so die Fehlerquelle der Haas'schen Methode, welche in der Reinigung des schwefelsauren Baryts lag, beseitigt war, gelang es auch, sehr schön übereinstimmende Bestimmungen der schwefligen Säure nach derselben zu erhalten, wodurch sie erst zur Controllmethode geeignet gemacht wurde. — Es wurde nämlich nach Haas in ein und demselben Weine erhalten:

1. 0,0110 Grm. SO ₂ in 100 Ccm. Wein	} Den Kohlensäurestrom nur durch Wasser gewaschen.
2. 0,0109 " " " 100 " "	
3. 0,0111 Grm. SO ₂ in 100 Ccm. Wein	} Den Kohlensäurestrom durch eine KMnO ₄ -Lösung gewaschen.
4. 0,0113 " " " 100 " "	
5. 0,0112 " " " 100 " "	
6. 0,0113 Grm. SO ₂ in 100 Ccm. Wein	} Den Kohlensäurestrom durch eine KMnO ₄ -Lösung und durch eine Chromchlorürlösung (behufs Sauerstoffabsorption nach v. d. Pfordten ¹⁾ gereinigt.
7. 0,0115 " " " 100 " "	

Die quantitative Zersetzung der aldehydschwefligen Säure im Weine durch Kalilauge.

Nachdem es gelungen war, die gewichtsanalytische Bestimmung der schwefligen Säure mit dem nöthigen Maasse der Genauigkeit auszustatten, konnte an die Erledigung dieser Frage gegangen werden. Ich will hier gleich bemerken, dass die Zersetzung der aldehydschwefligen Säure mit Kalilauge quantitativ verläuft und dass demnach die folgenden Versuche zugleich die Beleganalysen für die Methode zur quantitativen Bestimmung der gesammtschwefligen Säure durch directe Titration darstellen.

¹⁾ von der Pfordten, Ann. Chem. 238, 112.

Die Art der Ausführung, welche ich hier wiedergebe, hat sich im Laufe der Untersuchung als die praktischste ergeben und ist deren stricte Einhaltung eine wesentliche Bedingung für die Genauigkeit der zu erhaltenden Resultate.

Zu ca. 25 Ccm. möglichst kohlenstofffreier N.-Kalilauge wurden in einem ungefähr 250 Ccm. fassenden Kölbchen 50 Ccm. Wein mit einer Pipette so eingebracht, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens immer in die Kalilauge eintauchte. Nachdem zur vollständigen Mischung der Flüssigkeiten einige Male vorsichtig umgeschwenkt war, lies ich die Kalilauge einige Zeit (10—15 Minuten) auf den Wein einwirken. Nach Ablauf dieser Zeit wurden 10 Ccm. verdünnte Schwefelsäure (1:3) vorsichtig zugesetzt und nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung mit $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung ziemlich rasch unter Umschwenken des Kölbchens titirt, bis die Blaufärbung der Jodstärke einige Zeit bestehen blieb.

Die Ausführung der Haas'schen Methode geschah in 100 Ccm. Wein, genau nach Vorschrift. Nur wurde dabei die eingeleitete Kohlensäure durch eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung gewaschen, ferner der schwefelsaure Baryt nach dem S. 465 angegebenen Verfahren gereinigt.

Vers.-Nr.	Weinsorte	Gramme SO ₂ , nach der Zersetzung mit KOH titirt	Gramme SO ₂ nach Haas bestimmt	Differenz
		Grm. in 100 Ccm.	Grm. in 100 Ccm.	Grm. SO ₂
37.	Niederolmer 1887	0,00426	0,004196	+0,00030
38.	—	0,00114	0,00114	±0,00000
39.	Vondersheimer 1887	0,01435	0,01393	+0,00042
40.	Zornheimer 1886	0,01048	0,01101	-0,00053
41.	Endesheimer 1888	0,00729	0,00769	-0,00040
42.	Niederolmer 1887	0,00411	0,00398	+0,00013
43.	Geisenheimer 1888	0,00617	0,00617	±0,00000
44.				
45.	Heinfelder 1888	0,00086	0,00079	+0,00007
46.	Musbacher 1886	0,01514	0,01488	+0,00026
47.	Hahnheimer 1887	0,00903	0,00943	-0,00040

Aus dem Vergleiche dieser nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen vollkommen übereinstimmenden Resultate war mithin die quantitative Zersetzung der aldehydschwefligen Säure durch Kalilauge klar erwiesen. Aber dadurch war auch die Methode gegeben, um auf eine einfache, schnelle und sichere Weise die gesamtschweflige Säure im Weine zu bestimmen.¹⁾

¹⁾ Die Bestimmung der Aldehyde im Weine lässt sich auf ein ähnliches Princip gründen, und behalte ich mir vor, demnächst darüber zu berichten.

Ich sage „die gesamtschweflige Säure“ deshalb, weil in den meisten Weinen nicht alle Schwefligsäure als aldehydschweflige Säure vorhanden ist, wenn auch die von mir bis jetzt untersuchten Weine zum grössten Theil die schweflige Säure an Aldehyd gebunden enthielten. Ein geringer Theil der schwefligen Säure ist stets im freien Zustande oder in Verbindung mit Alkalien vorhanden.

Versetzt man nämlich 50 Ccm. irgend eines Weines mit 5 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung, so ist schon nach den vorhergehenden Versuchen der Schluss gerechtfertigt, dass der Verbrauch von Jod bis zum Eintritt der 1—3 Minuten bestehenden bleibenden Blaufärbung nur auf Rechnung der schwefligen Säure zu setzen ist. Die im Weine vorhandenen jodabsorbirenden Körper, ausser der schwefligen Säure, sind durch den Zusatz von Schwefelsäure unschädlich gemacht (wenigstens für die Dauer der Titration). Die aldehydschweflige Säure wird, wie oben gezeigt wurde, von Jod nicht oxydirt. Es ist deshalb der Jodverbrauch bei der directen Titration des Weins nach dem Zusatz von Schwefelsäure nur zu erklären durch die Anwesenheit freier schwefliger Säure.¹⁾

Die nach der Behandlung des Weins mit Kalilauge durch Titration gefundene Menge schweflige Säure, welche, wie gezeigt wurde, mit der nach der Haas'schen Methode gefundenen genau übereinstimmt, stellt demnach die gesammte im Weine vorhandene schweflige Säure dar, aus der sich nach Abzug der freien schwefligen Säure die Menge der an Aldehyd gebundenen schwefligen Säure ergibt. Ich unterscheide demnach in dem Weine:

1. Freie schweflige Säure;
2. Aldehydschweflige Säure;
3. Gesamtschweflige Säure, als deren Summe.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen sind nöthig:

1. Eine ca. $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung. Ich bereite dieselbe vortheilhaft aus einer ca. $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung, dargestellt durch Auflösen von 12,7 Grm. Jod mit Hilfe von 40 Grm. Jodkalium und wenig Wasser in einem Literkolben. Nach der vollständigen Lösung des Jods wird zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

¹⁾ Ich schliesse in „freier schwefliger Säure“ auch diejenige SO_2 ein, die an Alkalien gebunden ist, im Gegensatz zur aldehydschwefligen Säure.

2. Eine unterschwefligsaure Natriumlösung, welche ca. 5 Grm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5 aq. im Liter enthält.

3. Stärkelösung. Am besten verwendet man hierzu wasserlösliche Stärke von Trommsdorff.

4. Sublimirtes Jod, zum Einstellen der unterschwefligsauren Natriumlösung.

5. Eine Kalilauge, welche ca. 56 Grm. möglichst kohlenstofffreies KOH im Liter enthält und endlich

6. Eine Schwefelsäure 1 : 3.

Der Ausführung der Bestimmung hat das Einstellen der Jodlösung vorauszugehen, zu dem ich nur einiges bemerken will.

Am zweckmässigsten macht man 3 Einwägungen von ungefähr 0,1 Grm. Jod und titirt in ganz schwach schwefelsaurer Lösung, da das meiste Jodkalium des Handels geringe Mengen freier oder kohlenaurer Alkalien enthält, welche bei dieser Art der Titration unschädlich gemacht werden. Von diesen 3 Titerstellungen nimmt man das arithmetische Mittel als Jodwerth der unterschwefligsauren Natriumlösung, mit welcher man wieder mit 3 Bestimmungen die Jodlösung einstellt. Die in 1 Ccm. Jodlösung enthaltene Jodmenge mit 0,2525 multiplicirt giebt dessen Schwefligsäurewerth.

Die Ausführung dieser Bestimmungen selbst geschieht wie folgt:

Bestimmung der freien schwefligen Säure.

In einem ca. 100 Ccm. haltenden Kölbchen mit nicht zu engem Halse wird durch 10 Minuten ein Kohlensäurestrom geleitet, hierauf aus der frisch entkorkten Weinflasche 50 Ccm. Wein abpipettirt, in das Kölbchen einfließen gelassen, 5 Ccm. der verdünnten Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zugesetzt und ziemlich rasch, jedoch vorsichtig, die $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung unter Umschwenken zugetröpfelt, bis die Blaufärbung der Jodstärke nach 4—5 maligem Umschwenken bestehen bleibt und selbst dann noch einige Zeit anhält. Dies ist der Endpunkt der Titration.

Aus der Beschreibung derselben könnte man den Schluss ziehen, dass das Erkennen des Endpunktes ziemlich schwierig und vor allem zu subjectiv ist. Dem ist aber nicht so. Wer einmal 2—3 Versuche gemacht hat, wird ohne Erforderniss von allzu grosser Aufmerksamkeit bei zwei aufeinander folgenden Bestimmungen in ein und derselben Probe um 0,1 Ccm. der Jodlösung kaum in Zweifel sein. Sollte man übertitirt haben, so ist ein Zurückmessen mit unterschwefligsaurem Natrium nicht statthaft. Es muss dann eine neue Bestimmung

vorgenommen werden. Aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Jodlösung ergibt sich die Menge freier Schwefligsäure im Weine.

Bestimmung der gesamtschwefligen Säure.

In einem ca. 200 Ccm. fassenden Kölbchen werden 25 Ccm. Kalilauge von der oben angegebenen Stärke gebracht und 50 Ccm. Wein so zufließen gelassen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge eintaucht. Nun lässt man die Kalilauge einige Zeit auf den Wein einwirken, es genügen 10—15 Minuten, setzt nach diesem Zeitraume 10 Ccm. der Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zu und titriert, wie oben bei der Bestimmung der freien schwefligen Säure angegeben ist.

Bestimmung der aldehydschwefligen Säure.

Aus der Differenz der freien und gesamtschwefligen Säure ergibt sich die Menge SO_2 , welche als aldehydschweflige Säure im Weine enthalten ist.

Diese Bestimmungen lassen sich bei allen geschwefelten Weissweinen in der kürzesten Zeit ausführen.

Es gelingt auch, den Farbenumschlag der Jodstärke in nicht zu intensiv gefärbten Rothweinen zu beobachten, sobald dieselben mit der gleichen Menge ausgekochtem Wasser versetzt werden. Doch empfiehlt es sich als besser, die Gesamtschwefligsäurebestimmung nach der von mir angegebenen Destillationsmethode auszuführen. Allerdings muss man sich dann mit der Bestimmung der gesamtschwefligen Säure begnügen.

Versuche, welche ich anstellte, die freie schweflige Säure eventuell in Rothweinen durch Ueberführung in schwer lösliche Metallverbindungen zu bestimmen, scheiterten theils an der leichten Oxydirbarkeit dieser Salze, theils an der nicht vollständigen Unlöslichkeit derselben.

Bestimmungen der schwefligen Säure in Rothweinen werden aber nur sehr selten nöthig sein, da im Allgemeinen Rothweine, namentlich aus Rücksicht auf die Farbe, nicht geschwefelt zu werden pflegen.

Ich führe hier, um Wiederholungen zu vermeiden, keine weiteren Belege für die Richtigkeit dieser Methode an, sie sind

vollständig in den vorhergehenden Versuchen enthalten; ich beschränke mich darauf, an einigen Weinen zu zeigen, wie die Bildung der aldehydschwefligen Säure im Weine fortschreitet. Es wurden 1—2 Lit. der unten angegebenen Weine mit einer gemessenen Menge schwefligen Säure versetzt, hierauf die freie und aldehydschweflige Säure bestimmt und die Weine in mit Kohlensäure gefüllte, dunkle Flaschen abgefüllt, verkorkt und wohl versiegelt aufbewahrt. Nach verschiedenen in der Tabelle angegebenen Zeiträumen wurde je eine Flasche geöffnet und die freie und gesamtschweflige Säure gemessen.

Sorte und Ursprung des Weines	Tag der Untersuchung	In 100 Ccm. Wein:		
		freie SO ₂ oder an Alkalien gebundene	GesamtSO ₂ , bestimmt durch Titra- tion nach der Behandl. mit KOH direct im Weine	Aldehyd- schwefl. Säure
Geisenheimer 1888	24. April 1889	Grm. 0,0273	Grm. 0,0334	Grm. 0,0061
	15. Mai 1889	0,0176	0,0287	0,0111
	31. Mai 1889	0,0126	0,0241	0,0115
	4. Juli 1889	0,0104	0,0227	0,0118
Zornheimer 1886	25. April 1889	0,0350	0,0437	0,0087
	31. Mai 1889	0,0227	0,0377	0,0150
	4. Juli 1889	0,0220	0,0385	0,0165
Heinfelder 1888	26. April 1889	0,0142	0,0148	0,0006
	1. Juni 1889	0,0080	0,0113	0,0033
	4. Juli 1889	0,0062	0,0104	0,0042
Vondersheimer 1887	1. Mai 1889	0,0081	0,0211	0,0130
	1. Juni 1889	0,0026	0,0165	0,0139
	4. Juli 1889	0,0025	0,0187	0,0162

Bei Betrachtung der Tabelle entnimmt man zunächst, dass nach Verlauf des ersten Monats nach dem Zusatze der SO₂ die Hauptmenge aldehydschweflige Säure gebildet wurde, was auf die Bindung der schwefligen Säure durch den im Weine enthaltenen fertig gebildeten Aldehyd zurückzuführen ist. Nach diesem Zeitraume nimmt die Bildung der aldehydschwefligen Säure ab, es werden nur noch ganz geringe Mengen gebildet. Doch zeigen die Zahlen deutlich den zwar geringen, doch

stetig verlaufenden Oxydationsprozess, der sich im Innern des Weins vollzieht.

Weiter sieht man, welche beträchtlichen Mengen aldehydschweflige Säure unter günstigen Umständen im Weine gebildet werden können. Da nun die Bildung der aldehydschwefligen Säure im Weine, wenn auch langsam, stetig fortschreitet und der gebildete Körper relativ sehr beständig ist, so erklärt sich hieraus der hohe Gehalt von schwefliger Säure, den man in sehr alten wiederholt geschwefelten Weinen findet.

Ueber diese und ähnliche Fragen wird später noch eingehend berichtet werden.

Es sei mir nur noch gestattet, eine kurze Zusammenstellung der in dieser Arbeit niedergelegten Resultate zu geben:

1. In geschwefelten Weinen ist die schweflige Säure theils als freie, theils als aldehydschweflige Säure enthalten.

2. Beide Arten der schwefligen Säure lassen sich durch Jod direct in der angegebenen Weise im Weine titiren.

3. Im Weine sind keine flüchtigen, durch Jod oxydable Bestandtheile enthalten.

4. Die Reinigung des Baryumsulfats mit Salzsäure bei der Schwefelsäurebestimmung giebt Anlass zu bedeutenden Fehlern.

5. Die Schwefelsäurebestimmung wird zu einer sehr genauen Bestimmung, wenn das Baryumsulfat mit Bromwasser und Salzsäure gereinigt wird.
