Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens von zur Weinbehandlung benützter Kohle

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **25 (1934)**

Heft 2-3

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983255

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

ABONNEMENT:
Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang.
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XXV 1934 HEFT 2/3

Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens von zur Weinbehandlung benützter Kohle.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Die Verwendung von Kohle als Kellerbehandlungsmittel geschieht vor allem bei kranken oder gefährdeten Weinen, um allerhand fremde Geruch- und Geschmackstoffe, unnormale Färbungen und Bakterien zu entfernen.

Kohle adsorbiert alle Weinbestandteile in mehr oder weniger weitgehendem Masse, wie dies z. B. *C. von der Heide*[1]) im Falle des Eponits für Weinsäure, Zucker, Farbstoff, Gerbstoff und Zuckercouleur quantitativ nachgewiesen hat. Bei den niedriger molekularen Verbindungen, wie Säuren und Zucker, ist die Adsorption praktisch gering, während sie bei Farbstoff und Gerbstoff bei genügendem Kohlezusatz leicht quantitativ verlaufen kann. Allerdings ist ein Uebermass an Kohle zu vermeiden, weil dadurch neben den genannten Stoffen auch wertvolle Aromastoffe mitentfernt werden können.

Das Adsorptionsvermögen von Kohle wurde von *Rocques*[2]) durch Entfärben eines aus Rotwein bereiteten sogenannten «Kunstrosé» bestimmt, dessen Färbung derjenigen eines Gemisches von 8 cm³ $\frac{n}{10}$-$KMnO_4$, 16,8 cm³ $\frac{n}{10}$-$K_2Cr_2O_7$ und 975,2 cm³ Wasser entspricht. Der Kunstrosé wird hergestellt durch Verdünnen des Ausgangsweins mit 1%iger Weinsäure auf die vorgeschriebene Farbstärke. Zur Prüfung der Kohle werden 0,05 g davon mit 200 cm³ des Kunstrosé 15 Minuten lang geschüttelt und filtriert. Ist

[1]) Wein und Rebe, **4**, Heft 8—9, 1923.
[2]) Ann. Fals., **17**, 215, 1924; Ann. de Chim. analyt., 2. Serie, **6**, 65, 1924.

das Filtrat noch nicht entfärbt, so werden so lange weitere Mengen Kohle zugefügt, bis dies der Fall ist. Nach diesem Verfahren hat auch *W. Müller*[3]) gearbeitet.

A. Widmer und *O. Kalberer*[4]) bestimmen die Adsorption von Methylenblau an die zu untersuchende Kohle. Als Masstab für die entfärbende Wirkung geben sie die Anzahl cm^3 $\frac{n}{200}$-Methylenblaulösung an, die von 1 g Kohle entfärbt wird. Ueber die eigentliche Methodik machen sie keine genauern Angaben.

Die Bestimmung der totalen Adsorption, wie sie bei diesen beiden Methoden ausgeführt wird, schien mir den Nachteil zu haben, dass der Endpunkt nicht leicht zu erkennen ist. Die allerletzten Anteile des Farbstoffs erfordern zu ihrer Adsorption eine unverhältnismässig grössere Kohlenmenge, als die ersten Anteile, da sich die Adsorptionskurve gegen ihr Ende zu verflacht. Wenn nun der eine Beobachter unter Entfärbung eine wirklich vollständige Adsorption des Farbstoffs versteht, ein anderer sich aber mit der Entfernung der Hauptmenge des Farbstoffs begnügt, so dürfte die Erzielung übereinstimmender Resultate etwas schwierig sein. Man bestimmt bei der Totaladsorption das Entfärbungsvermögen im unempfindlichsten Bereich der Kurve, in dem Bereich, in welchem die Kohle am allerschlechtesten ausgenützt wird. Erniedrigt man hingegen die Kohlenmenge, so dass ein Teil des Farbstoffs erhalten bleibt, so wird die Kohle besser ausgenützt und der Versuch entspricht auch eher den Verhältnissen der Praxis, weil es sich ja bei der Kellerbehandlung der Weine nie um eine vollständige Entfärbung handelt.

Bei meinen Versuchen wählte ich anfänglich ein bestimmtes Mengenverhältnis zwischen Kohle und Farbstofflösung, wobei letztere im Ueberschuss gewählt wurde. Obgleich es sich dann zeigte, dass ein solches Verfahren zur Charakterisierung der Kohlen ungeeignet war, so genügte es doch zur Vergleichung verschiedener Proben Kunstrosé miteinander, um die Frage zu entscheiden, ob sich Kunstrosé überhaupt für unsere Zwecke eignet. Später ging ich dann dazu über, zu bestimmen, wie viel Kohle verwendet werden muss, um die Adsorption bis zur Hälfte des zu adsorbierenden Stoffes durchzuführen und zwar wurden diese Versuche mit Methylenblaulösung und zum Teil mit Tannin durchgeführt, da sich zeigte, dass Kunstrosé je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial verschieden reagiert. In einer Kommissionssitzung zur Bearbeitung des Kapitels Wein für die Neuauflage des Lebensmittelbuchs wurde ich dann von Dr. *Widmer* darauf aufmerksam gemacht, dass in den meisten Fällen die Entfernung von Geruchstoffen, nicht von Farbstoffen das Ausschlaggebende sei und dass daher geprüft werden sollte, ob die mit Farbstoffen erhaltenen Resultate auch ge-

[3]) Diese Mitt., **16**, 77, 1925.

[4]) Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz, 1924, 664.

genüber Geruchstoffen ihre Gültigkeit behielten. Es wurden daraufhin Versuche angestellt, um diese Frage abzuklären.

Ich war in der günstigen Lage, die Kohlen, mit welchen *W. Müller* im Jahre 1925 gearbeitet hatte, noch in unserm Laboratorium vorzufinden und konnte daher seine Werte mit meinen auf andere Weise erhaltenen vergleichen. Es blieb mir somit erspart, Bestimmungen nach *Rocques* selbst vorzunehmen.

Ich traf unter diesen alten Kohlen eine Auswahl von 5 Mustern. Sie entsprechen folgenden Nummern in der Tabelle von *Müller*. (Vergl. loc. cit., S. 82.)

1. Carbo animalis purus, nach *W. Müller*, Nr. 3
2. Tierkohle . . . . . » » » 5
3. Eponit . . . . . » » » 11
4. Lindenholzkohle . . » » » 10
5. Holzkohle . . . . » » » 6

Die Kohlen wurden vor der Benützung einige Stunden im Trockenschrank auf 130° erhitzt.

Die Analysen der Kohlen sind bereits durch *W. Müller* angegeben. Herr *J. Ruffy* hat sie in einigen Punkten* ergänzt. Wir haben:

Tab. 1. *Analysen von Kohlen.*

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser*	4,93 %	3,24 %	3,33 %	3,04 %	4,27 %
In HCl-lösliches	0,40	0,90	0,70	7,08	1,65
Gesamtasche	5,97	1,99	1,60	16,42	2,04
davon in HCl unlöslich	5,95	1,28	1,12	11,61	0,26
» » » löslich	0,02	0,71	0,48	4,81	1,78
% der Asche in HCl unlöslich . .	99,6	64,2	69,9	70,7	12,7
% » » » » löslich . . .	0,4	35,8	30,1	29,3	87,3
Aschenalkalität in cm^3 n pro L.* .	2,50	1,44	2,36	81,00	29,48
Wässriges Extrakt*	0,24	0,28	0,60	0,73	0,51
Farbe des wässrigen Auszugs . . .	farblos	farblos	farblos	schwach gelbl.	schwach gelbl.
Reakt. auf Sulfate darin mit $Ba(NO_3)_2$	klar	klar	trüb	klar	klar
Reakt. auf Chloride darin mit $AgNO_3$	opalescierend	schwach opal.	schwach opal.	schwach opal.	schwach opal.
Säureverbr. in cm^3 n pro 100 g Kohle*	47	34	29	52	6
Farbe der Lösung*	farblos	farblos	farblos	gelblich	farblos

Die Aschenalkalität wurde nach meinem Verfahren[5]) ausgeführt.

Zur Bestimmung des wässrigen Extraktes wurden 5 g Kohle in einem Erlenmeyerkölbchen mit 100 cm^3 destilliertem Wasser geschüttelt und über

[5]) Mitt., 7, 81, 1916.

Nacht stehen gelassen. 50 cm^3 klare Flüssigkeit wurden in einer Platinschale eingedampft.

Der Säureverbrauch wurde folgendermassen bestimmt: 10 g Kohle wurden mit 100 cm^3 einer Lösung von 10 g Weinsäure und 100 cm^3 Alkohol im Liter gut verrührt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag nochmals durchgerührt. Nach dem Absetzen wurden 10 cm^3 abpipettiert und titriert. Der Wert wird vom Titrationswert der ursprünglichen Lösung abgezogen.

Die auffälligsten Resultate gibt die Lindenholzkohle No. 4. Sie ist mit Wasserglas behandelt worden, wie die Untersuchung der Asche zeigte. Daher weist sie auch einen so hohen Aschengehalt, hohe Aschenalkalität und hohen Säureverbrauch auf. Bei der Holzkohle No. 5 ist der Säureverbrauch merkwürdigerweise bedeutend geringer, als die Aschenalkalität. Demnach scheint die Base in der Kohle nur teilweise als Carbonat vorzuliegen, hauptsächlich aber als Salz einer organischen Säure. Bei den Kohlen 1, 2 und 3 ist der Säureverbrauch viel höher, als die Aschenalkalität. Da alle 3 Kohlen hochaktiv sind im Gegensatz zu den Kohlen No. 4 und 5, muss wohl angenommen werden, dass es sich hier weniger um eine Neutralisation, als hauptsächlich um eine Adsorption von Säure handelt.

Versuche mit Kunstrosé.

Die folgenden Versuche sollten zeigen, ob sich die Adsorption mit Kunstrosé für unsere Zwecke eigne. Es wäre ja sehr wünschenswert, direkt mit dem Farbstoff des Weins arbeiten zu können, weil wir so den Verhältnissen der Praxis am nächsten kommen würden. Wenn wir aber bedenken, dass im Rotwein doch wohl mindestens zwei rote Farbstoffe, das Glycosid Oenin und das durch Abspaltung von Zucker daraus hervorgegangene Oenidin vorkommen, daneben noch gelbe Farbstoffe, wie Quercetin u. a.[6]), dass wir ferner verschiedene Gerbstoffe und gewiss noch weitere hochmolekulare, leicht absorbierbare Verbindungen haben, so ist schon a priori zu vermuten, dass sogenannter «Kunstrosé», aus verschiedenem Ausgangsmaterial hergestellt, sich Kohle gegenüber kaum stets gleich verhalten wird. Je mehr der genannten Begleitkörper zugegen sind, desto mehr Kohle wird durch sie beansprucht, desto weniger bleibt aber für den roten Farbstoff übrig, dessen verschwinden unser Kriterium für die Qualität der Kohle bildet.

Die in Arbeit genommenen Rotweine wurden vorschriftsgemäss mit 1%iger Weinsäure auf die festgesetzte Farbstärke verdünnt. Sodann wurden die Weine derart vorbehandelt, dass ein Teil des Farbstoffs und der übrigen zu adsorbierenden Körper entfernt wurde, worauf der Wein wiederum mit Weinsäure auf die festgesetzte Farbstärke verdünnt wurde. Die Vorbehandlung geschah mit gut und mit schlecht adsorbierender Kohle

[6]) Vergl. diese Mitt., 4, 1, 1913.

und mit Gelatine. Es wurden auch Adsorptionsversuche mit Tannin ausgeführt, indem man hoffte, hierdurch Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob die relative Verschiedenheit der Kohlen zum Teil mit dem Gerbstoffgehalt der Kunstrosé zusammenhänge.

Die Arbeitsweise war bei diesen Versuchsreihen folgende:

0,1 g Kohle wurde mit 100 cm^3 Kunstrosé 15 Minuten lang geschüttelt, filtriert und das Filtrat kolorimetrisch geprüft. Durch Subtraktion des noch vorhandenen Farbstoffs vom verwendeten ergab sich die Menge des adsorbierten. Man bestimmt also, wie viel Prozente des vorhandenen Farbstoffs adsorbiert wird bei Verwendung von 1 g Farbstoff pro Liter.

Dies Verfahren ist nicht einwandfrei, weil es die verschiedenen Kohlen je nach ihrer Qualität bei verschiedenem Adsorptionsgrad miteinander vergleicht. Es genügt aber, um die einzelnen Kunstrosés miteinander zu vergleichen und wurde zu diesem Zweck wegen seiner Einfachheit gewählt. Zum Vergleich bringen wir die umgerechneten Zahlen, welche *Müller* bei der Totaladsorption erhalten hatte.

Die Tabelle No. 2 bringt die Resultate folgender Versuchsreihen:

1. Griechischer Rotwein von 1928, notwendige Verdünnung 1:17.
2. Italienischer Rotwein, vino corato von 1931, notwendige Verdünnung 1:25.
3. Waadtländer Rotwein, Seibel von 1931, notwendige Verdünnung 1:17.
4. Griechischer Rotwein, mit Weinsäure auf die doppelte Farbstärke des Kunstrosé verdünnt, mit 1,8 g der hochaktiven Tierkohle No. 1 pro Liter behandelt. Das Filtrat ist 1,14 mal stärker, als der Typ und wird auf dessen Farbstärke verdünnt.
5. Griechischer Rotwein, ebenso verdünnt, mit 3 g der schwach wirkenden Lindenholzkohle pro Liter vorbehandelt. Das Filtrat ist 1,4 mal stärker, als der Typ und wird auf dessen Farbstärke verdünnt.
6. Italienischer Rotwein, mit 1 g reinster Gelatine (Marke Gold) pro Liter geschönt, wobei nahezu die Hälfte des Farbstoffs ausgefällt wird. Das Filtrat wird wiederum bis zum Typ des Kunstrosé verdünnt.
7. 1 g Tanninum puriss. leviss. Merk wird unter Zusatz von so viel Phosphorsäure zum Liter gelöst, dass die Lösung gegen Methylorange $\frac{n}{10}$ wird. P_H dieser Lösung ist, mit dem Folienkolorimeter gemessen, gleich wie bei einer 1%igen Weinsäurelösung, nämlich 6,2. Die nach der Kohlenbehandlung im Filtrat verbleibende Gerbstoffmenge wird durch Bichromatverbrennung[7]) bestimmt.

Man erhält folgende Resultate:

[7]) Siehe diese Mitt., 18, 290, 1927.

Prozentuale Adsorption mit Kunstrosé unter Verwendung von 1 g Kohle pro 1000 cm³

Tab. 2.

	1. Carbo animalis	2. Tierkohle	3. Eponit	4. Lindenholzkohle	5. Holzkohle
1. Griechischer Rotwein	51,2	63,3	66,7	31,0	22,0
2. Italienischer Rotwein	71,3	86,0	86,0	40,0	30,0
3. Waadtländer Rotwein	73,3	93,4	94,1	20,0	13,3
4. Griech. Rotwein, mit Tierkohle Nr. 1 vorbehandelt	40,0	53,3	52,7	26,0	20,0
5. » » » Lindenholzkohle Nr. 4 »	40,5	64,7	64,7	25,2	20,8
6. Italien. Rotwein, mit Gelatine vorbehandelt	67,3	—	85,7	25,0	25,0
7. Tannin	24	31	32	6,5	10,5
Dasselbe, auf griech. Rotwein umgerechnet	51,2	66,2	68,2	13,4	22,4
8. Griech. Rotwein, Totaladsorption n. *W. Müller*	28,2	66,6	44,5	4,0	1,6

Die aus den 3 Rotweinen hergestellten Kunstrosés unterscheiden sich bei den einzelnen Kohlen bedeutend voneinander. Der griechische Wein No. 1 wird durch die hochaktiven Kohlen 1, 2 und 3 weniger stark entfärbt, als der Italiener und der Waadtländer, bezüglich der schwach aktiven Holzkohlen, hingegen steht er mitten drin. Der Italiener und der Waadtländer unterscheiden sich bei den hochaktiven Kohlen wenig, bei den Holzkohlen ganz bedeutend.

Man könnte daraus wohl den Schluss ziehen, dass der Griechenwein im Verhältnis zum Farbstoff mehr Gerbstoff bezw. mehr andere hochmolekulare Stoffe enthält, als die beiden andern Weine und dass diese Stoffe eben die Kohle weitgehender beanspruchen. Es ist aber ebensogut möglich, dass die Unterschiede in der Adsorption weniger auf Verschiedenheiten im Gerbstoffgehalt beruhen als darauf, dass die beiden roten Farbstoffe, das Oenin und das Oenidin, in verschiedenem Verhältnis vorhanden sind. Da der Griechenwein 3 Jahre älter ist, als die beiden andern Weine, enthält er vermutlich weniger Oenin und mehr Oenidin. Seine Farbe ist auch etwas gelbstichiger, wie das bei ältern Weinen der Fall zu sein pflegt.

Wie sich der Gerbstoff verhält, sehen wir bei den Versuchen mit Tannin. Umgerechnet auf den Rosé aus Griechenwein gibt das Tannin bei den Kohlen No. 1, 2, 3 und 5 recht ähnliche Werte, wie beim Wein; hingegen ist die Adsorption an die Lindenholzkohle bedeutend geringer. Dies dürfte wohl damit zusammenhängen, dass diese Kohle, wie wir gesehen haben, mit Wasserglas beladen ist. Sie hat dadurch offenbar sauren Charakter angenommen und adsorbiert Gerbsäure schlechter, als z. B. die Holzkohle No. 5.

Wenn nun aber eine Herabsetzung der Wirkung der Lindenholzkohle ein Merkmal für einen hohen Gerbstoffgehalt ist, so sollte der Waadtländerwein einen besonders hohen Gerbstoffgehalt haben. Damit stimmt aber schlecht

überein, dass er auch durch die Holzkohle No. 5 am schlechtesten und dass er durch die aktiven Kohlen am besten adsorbiert wird.

Die Vorbehandlung des Griechenweins mit Tierkohle erniedrigte den Wert gegenüber den 3 hochaktiven Kohlen stark, gegenüber den schwach aktiven schwach oder kaum. Die Vorbehandlung mit der Lindenholzkohle erniedrigte nur den Wert gegenüber Kohle 1 und 4 beträchtlich. Bei den aktiven Kohlen treten hier Unterschiede zu tage, welche wir bisher noch nicht beobachtet hatten. Wir können aber daraus keine Schlüsse ziehen auf irgendwelche Weinbestandteile, welche etwa bei der Vorbehandlung besonders stark adsorbiert worden wären.

Die Gelatineschönung des italienischen Rotweins setzt nur bei einer einzigen Kohle die Wirkung beträchtlich herab und zwar bei der Lindenholzkohle. Dies deutet darauf hin, dass durch diese Vorbehandlung vermutlich verhältnismässig mehr Gerbstoff, als Farbstoff entfernt worden ist.

Unsere Versuche zeigen, dass «Kunstrosés», aus verschiedenen Rotweinen bereitet, sich nicht nur gegenüber ein und derselben Kohle verschieden verhalten, sondern dass sie auch auf die verschiedenen Kohlen relativ verschieden reagieren. Diese Unterschieden rühren davon her, dass nicht nur ein, sondern dass mindestens zwei rote Farbstoffe von verschiedenem Dispersitätsgrad im Rotwein enthalten sind und dass diese begleitet werden von einer Reihe weiterer hochmolekularer Verbindungen in wechselndem Verhältnis, von gelben Farbstoffen und von Gerbstoffen.

Es gelang nicht, durch vorgängige Adsorption mit Kohle oder durch Gelatineschönung eine Egalisierung der Kunstrosés aus verschiedenem Ausgangsmaterial herbeizuführen.

Es ist bereits erwähnt worden, dass das hier verwendete Verfahren, eine bestimmte Menge Flüssigkeit stets mit ein und derselben Menge Kohle zu behandeln, wohl benützt werden konnte, um die hier behandelte Frage nach der Gleichmässigkeit oder Ungleichmässigkeit verschieden hergestellter Kunstrosés zu beantworten, dass es sich aber nicht eignet, um den Wirkungsgrad der Kohlen miteinander zu vergleichen, da dieser wechselt je nach dem Ueberschuss des angewendeten Farbstoffs. Dies geht aus der folgenden Versuchsreihe hervor, bei welcher je 100 cm^3 aus dem Waadtländerwein bereiteter Kunstrosé mit steigenden Mengen Kohle behandelt wurden.

Da es sich dabei zeigte, dass beim Abfiltrieren der Kohle ein beträchtlicher Teil des noch vorhandenen Farbstoffs durch das Filter zurückgehalten wird, wurde die Vergleichslösung ebenfalls durch ein Filter von derselben Grösse gegossen. Allerdings wird der Adsorptionsfehler dadurch nur teilweise kompensiert, da der adsorbierte Anteil von der Konzentration des Farbstoffs abhängt. Selbstverständlich leiden auch alle Resultate der Tabelle 2 an dem durch die Adsorption durch das Filter bewirkten Fehler.

Man fand nun folgende Werte:

Tab. 3. *Adsorption mit Kunstrosé.*

g Kohle auf 100 cm³	Tierkohle No. 2 % adsorbiert	g Kohle auf 100 cm³	Holzkohle No. 5 % adsorbiert
0,01	20	0,25	10,5
0,025	46,5	0,50	17
0,05	73,3	1,00	30
0,1	93,4	2,00	50,4

Bei der Tierkohle sind durch ca. 0,03 g bereits 50% des Farbstoffs adsorbiert, durch die 3,5-fach grössere Menge, 0,1 g, erst 93%. Die volle Adsorption würde schätzungsweise mit 0,17 g erreicht, also mit einer 5,7 mal grössern Menge, als die Halbadsorption.

Bei der Holzkohle sind wir durch die 3 ersten Bestimmungen erst zur Adsorption von 30% des Farbstoffs gelangt. Der letzte Wert wurde durch Extrapolation abgeschätzt. Die Kurve verläuft so flach, dass der eigentliche Endpunkt jedenfalls schwer zu erfassen wäre.

Versuche mit Methylenblau.

Da sich Kunstrosé für unsere Zwecke nicht gut eignet, wurde nun versucht, nach dem Vorschlag von *Widmer* und *Kalberer* Methylenblau zu verwenden. Diese Autoren schlagen eine $\frac{n}{200}$-Lösung des Farbstoffs vor. Das wären, als Chlorid $C_{16}H_{18}N_3SCl$ berechnet, 1,617 g im Liter. Da nun aber hier stöchiometrische Verhältnisse nicht in Betracht kommen, zog ich vor, mit einer wässrigen Lösung von 1 g Methylenblau-Chlorhydrat im Liter zu arbeiten, und zwar verwendete ich solches von Dr. *G. Grübler* & Co., Leipzig. Wie Dr. *Zäch* in unserm Laboratorium festgestellt hat, unterscheiden sich verschiedene Methylenblaumarken des Handels stark voneinander; gewisse Sorten sind bedeutend schwächer, als die genannte und enthalten Zink.

Es sollte bestimmt werden, bei welchem Verhältnis von 0,1%iger Methylenblaulösung und Kohle genau die Hälfte des Farbstoffs adsorbiert wird. Dieser Wert soll ausgedrückt werden in g Methylenblauchlorhydrat pro 100 g Kohle. Wir nennen das die prozentuale Adsorption. Da die Filtration bei Methylenblau noch verhängnisvoller ist, als bei Kunstrosé, indem verhältnismässig mehr Farbstoff durch das Filterpapier aufgenommen wird, war es notwendig, die Lösungen zu zentrifugieren. Obschon die Hauptadsorption bereits nach einigen Minuten beendigt ist, wurden die Aufschwemmungen doch zur Sicherheit stets unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen und dann zentrifugiert.

Zunächst wurde die Adsorption von zwei Kohlen, der hochaktiven Tierkohle No. 2 und der wenig aktiven Lindenholzkohle No. 4 bei steigenden Kohlenmengen mit je 10 cm³ Methylenblaulösung festgestellt.

Die zweite Kolonne der Tabelle 4 gibt an, wie stark 1 cm³ der nach dem Zentrifugieren überstehenden Lösung für die kolorimetrische Prüfung verdünnt wurde; in der 3. Kolonne sind die Schichthöhen im Kolorimeter

Tab. 4

Adsorption der Tierkohle No. 2 und der Lindenholzkohle No. 4 mit Methylenblau.

	g Kohle auf 10 cm³	Verdünnung	Schichthöhe	Intensität, bez. auf		Prozentuale Adsorption	Halb-adsorption	Prozentuale Adsorption $\frac{0,5}{a}$
			Typ 1 : 40 Lösung	Typ 1 : 40	Unverdünnte Lös.			
				Tierkohle No. 2				
1.	0,02	1 : 25	8 : 7,1	1,12	0,70	30		
2.	0,03	1 : 20	8 : 7,4	1,08	0,54	46		
3.	0,04	1 : 13	8 : 6,0	1,33	0,433	56,7		
4.	0,05	1 : 8,5	8 : 6,0	1,33	0,282	71,8	0,0338	**14,8**
5.	0,06	1 : 6	8 : 5,2	1,57	0,235	76,5		
6.	0,08	unverdünnt	3 : 4,9	0,61	0,015	98,5		
7.	0,10	farblos	— —	0	—	100		
				Lindenholzkohle No. 4				
1.	0,1	1 : 34	8 : 7,0	1,11	0,969	3,1		
2.	0,2	1 : 30	8 : 7,0	1,11	0,855	14,5		
3.	0,4	1 : 26	8 : 8,8	0,91	0,59	41,0		
4.	0,8	1 : 11	8 : 7,5	1,02	0,293	70,7	0,25	**1,0**
5	1,2	1 : 3	8 : 7,5	1,02	0,080	92,0		
6.	1,6	unverdünnt	4,1 : 15,0	0,237	0,0086	99,32		
7.	2,0	unverdünnt	1,1 : 15,0	0,073	0,0018	99,88		

bei Vergleichung mit der auf das 40-fache verdünnten Methylenblaulösung aufgeführt. In der 4. Kolonne haben wir die Farbintensitäten, bezogen auf den Typ 1:40. In der 5. Kolonne steht die Farbintensität, auf die unverdünnte Lösung bezogen. Sie wird erhalten durch Multiplikation der Intensität mit dem Ausdruck $\frac{\text{Verdünnung}}{40}$. Es folgt in der 6. Kolonne die prozentuale Adsorption, berechnet durch Subtraktion der Zahlen der 5. Kolonne von 100. Nach diesen Zahlen wird nun eine Kurve aufgestellt und daraus die Halbadsorption a entnommen, d. h. die Kohlenmenge, welche nötig ist, um die Hälfte des Farbstoffs zu adsorbieren. Aus der Halbadsorption berechnet sich nach dem Ausdruck $\frac{0,5}{a}$ die prozentuale Adsorption, d. h. die Menge festen Methylenblaus, welche durch 100 g Kohle unter den festgesetzten Bedingungen aufgenommen wird. Die Berechnung ergibt sich daraus, dass 5 cm³ 0,1 %ige Methylenblaulösung = 0,005 g Farbstoff durch a g Kohle adsorbiert wird.

Zur Bestimmung der prozentualen Adsorption sind nun natürlich nicht alle diese Kurvenpunkte nötig; es genügen dazu beispielsweise die Werte 2 und 3 bei Kohle No. 2 und 3 und 4 bei Kohle No. 4. Die Kurvenstücke, welche mit Hilfe dieser Punkte erhalten werden, genügen zur Bestimmung der Halbadsorption. Bei den in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Resultaten wurden denn auch laut nachfolgender Vorschrift immer nur so viel

Punkte bestimmt, dass der eine höchstens 10—15% unter, der andere höchstens gleichviel über der Halbadsorption lag. Da, wie wir gesehen haben, bereits Filtrierpapier ein deutliches Adsorptionsvermögen gegenüber Methylenblau besitzt, wurde auch dessen Adsorption quantitativ bestimmt. Ferner wurden zum Vergleich Schreibmaschinenpapier und Zeitungspapier herangezogen. Unsere 5 eingehender untersuchten Kohlen stellen wir an die Spitze.

Tab. 5.

Prozentuale Adsorption von Methylenblau an eine Reihe von Kohlen und einige Papiersorten.

Kohlen.	Prozentuale Adsorption		Prozentuale Adsorption
1. Carbo animalis purus . .	15,2	11. Norit II	24,4
2. Tierkohle	14,8	12. Ecolit C I	25,0
3. Eponit	15,5	13. Carbo animalis	46,5
4. Lindenholzkohle	1,0	14. Ecolit C III	49,0
5. Holzkohle	0,23		
6. Lindenholzkohle II . . .	0,53	*Papiersorten.*	
7. Blutkohle	2,45	15. Filtrierpapier, Schleicher und Schüll, No. 597 .	0,60
8. Carbo animalis pulvis . .	3,33		
9. Carbo animalis, Knochenk.	16,2	16. Schreibmaschinenpapier .	1,12
10. Eponit II	17,7	17. Zeitungspapier	3,00

Die Tabelle bringt einige Ueberraschungen. Die Blutkohle No. 7 und die Carbo animalis No. 8 weisen so niedrige Werte auf, dass man sie beinahe für Holzkohlen ansehen könnte. Bei den besten Kohlen steigt das Adsorptionsvermögen nahezu auf 50%. Diese Kohlen nehmen also ungefähr ihr halbes Gewicht an Methylenblau auf.

Die Papiersorten adsorbieren den Farbstoff umso besser, je geringer, d. h. je ligninreicher das Papier ist. Bei Schreibmaschinenpapier haben wir ungefähr dieselbe Adsorption, wie bei der Lindenholzkohle No. 4 und ein bedeutend höheres, als bei den Holzkohlen No. 5 und 6, bei Zeitungspapier sogar ungefähr denselben Wert wie bei Carbo animalis No. 8. Auch das Filtrierpapier übertrifft die beiden geringern Holzkohlen.

Im folgenden sei die Methodik des genaueren wiedergegeben:

Bestimmung der prozentualen Methylenblauaufnahme durch Kohle, bestimmt bei der Halbadsorption.

Es wird bestimmt, wieviel Prozent festes Methylenblau-chlorhydrat aus einer 0,1%igen Lösung von der Kohle aufgenommen wird, wenn das Verhältnis zwischen Farbstofflösung und Kohle so gewählt wird, dass die Hälfte des Farbstoffs aufgenommen wird.

Lösung: 1 g Methylenblau-chlorhydrat von Dr. *G. Grübler* & Co., Leipzig, wird mit Wasser zum Liter gelöst.

Vorversuch: 0,2 g Kohle, bei geringen Kohlen bis 1 g, werden in einem Kölbchen mit Methylenblaulösung geschüttelt, indem man diese kubikzentimeterweise zugibt, bis die überstehende Lösung eben gefärbt erscheint. Wenn g= verwendete Kohle und c= cm^3 Methylenblaulösung, so ist $\frac{10\ g}{c}$ die Menge Kohle, welche ungefähr 10 cm^3 Methylenblau adsorbiert.

Hauptversuch: $\frac{5\ g}{c}$ Kohle werden in einem Reagensglas mit 10 cm^3 Methylenblaulösung versetzt und unter häufigem Schütteln 15 Minuten stehen gelassen. Man zentrifugiert und verdünnt 1 cm^3 der überstehenden Lösung mit Wasser auf das 20-fache. Andrerseits verdünnt man 1 cm^3 der ursprünglichen Methylenblaulösung auf das 40-fache. Die beiden Lösungen werden kolorimetrisch verglichen. Wenn sie genau gleich wären, so wären 50% des Farbstoffs durch die verwendete Kohlenmenge adsorbiert worden. Ist die Versuchslösung stärker gefärbt, so ist weniger als die Hälfte, ist sie schwächer gefärbt, so ist mehr als die Hälfte adsorbiert worden.

Der Versuch wird nun im erstern Fall mit einer etwas grössern, im zweiten Fall mit einer etwas kleinern Kohlenmenge wiederholt, so dass der eine der beiden Versuche eine Adsorption von über, der andere von unter 50% ergibt. Die Versuche sollen höchstens um 12—15% von 50 abweichen. Indem man nun die beiden verwendeten Kohlenmengen und die dazugehörigen prozentualen Adsorptionen graphisch aufzeichnet, kann man leicht berechnen, durch welche Kohlenmenge genau die Hälfte der verwendeten 10 cm^3 Methylenblaulösung adsorbiert worden wäre. Wenn wir diese Kohlenmenge a nennen, so werden durch 1 g Kohle $\frac{5}{a}$ cm^3 0,1%ige Methylenblaulösung adsorbiert. 100 g Kohle adsorbieren dann $\frac{0,5}{a}$ Gramm Methylenblau, die prozentuale Halbadsorption beträgt somit $\frac{0,5}{a}$.

Wir müssen nun noch wissen, ob die mit Methylenblau erhaltenen Resultate mit den mit Weinbestandteilen, also mit Kunstrosé und mit Tannin sich ergebenden verglichen werden können. Falls nämlich die einzelnen Kohlen sich diesem Reagens gegenüber ganz anders verhalten sollten, so wäre dieses zur Prüfung von zur Weinbehandlung dienenden Kohlen ungeeignet. Es sollte auch geprüft werden, ob sich die Adsorption von Methylenblau etwa durch Zusatz von Säure, wie sie im Wein vorkommt, ändert. Es wurden daher Adsorptionsversuche von Methylenblaulösung unter Zusatz von 1% Weinsäure ausgeführt. Ferner wurde die Halbadsorption an Kunstrosé diesmal ohne Filtration, bestimmt. Dieser Rosé wurde aus dem bereits benützten italienischen Rotwein hergestellt.

Entsprechende Versuche wurden auch wieder mit einer 0,1%igen Tanninlösung ausgeführt, welche, wie oben angegeben, mit Phosphorsäure angesäuert war.

Die Versuchsdauer betrug in allen diesen Fällen wieder 15 Minuten, die Abtrennung der Kohle erfolgte durch Zentrifugieren, die Bestimmung des Ueberschusses bei Tannin durch Chromsäureverbrennung.

Um die mit den verschiedenen Materialien gewonnenen Resultate miteinander vergleichen zu können, müssen sie auf einen einheitlichen Masstab gebracht werden. Wir setzen jeweilen die mit der Kohle No. 2 erhaltenen Zahlen = 100 und rechnen die übrigen danach um. Wir fügen auch die von *W. Müller* durch Totaladsorption erhaltenen Werte (vergl. Tab. 2) nach entsprechender Umrechnung bei. Man erhielt folgende Zahlen:

Tab. 6.

Vergleichung der prozentualen Halbadsorption von Methylenblau, angesäuertem Methylenblau, Kunstrosé, Tannin und der Totaladsorption von Kunstrosé.

	1. Carbo animalis		2. Tierkohle		3. Eponit		4. Lindenholzkohle		5. Holzkohle	
	%	umgerechnet	%	umgerechnet	%	umgerechnet	%	umgerechnet	%	umgerechnet
1. Prozentuale Halbadsorption von Methylenblau . . .	15,2	**103**	14,8	**100**	15,5	**105**	1,0	**6,7**	0,23	**1,55**
2. von Methylenblau + Weinsäure	14,2	**121**	11,7	**100**	11,7	**100**	0,77	**6,6**	0,20	**1,7**
3. Halbadsorption von Rosé: 1 g Kohle adsorbiert cm³	500	**40**	1250	**100**	1280	**102**	70	**5,6**	26,3	**2,1**
4. Prozentuale Halbadsorption von Tannin	7,9	**43,5**	18,2	**100**	14,9	**82**	0,37	**2,03**	0,07	**0,39**
5. Totaladsorption nach Versuchen von *W. Müller* . .	—	**42,2**	—	**100**	—	**67**	—	**6,0**	—	**2,4**

Die verschiedenen Verfahren geben teilweise recht verschiedene Werte, teilweise wieder weitgehende Uebereinstimmung.

Verglichen mit Tierkohle No. 2 zeigt Carbo animalis No. 1 bei Zusatz der Weinsäure zur Methylenblaulösung eine ziemliche Erhöhung der Wirkung. Wenn wir aber die nicht umgerechneten Zahlen betrachten, so zeigt es sich, dass die Wirkung bei dieser Kohle eigentlich nicht erhöht, sondern dass sie bei den beiden andern aktiven Kohlen beträchtlich erniedrigt worden ist. Die Halbadsorption an Kunstrosé ist im Gegensatz dazu bei dieser Kohle auf 40% gesunken. Bei der Halbadsorption an Tannin und bei der Totaladsorption an Kunstrosé finden wir ebenfalls Werte um 40 herum. Diese Kohle zeigt also gegenüber Kunstrosé und gegenüber Tannin ähnliche relative Werte, die aber gegenüber Methylenblau und ganz besonders gegenüber Methylenblau mit Weinsäurezusatz relativ ganz gewaltig angestiegen sind.

Der Eponit No. 3 verhält sich bei der Halbadsorption gegenüber Kunstrosé und gegenüber Methylenblau + Weinsäure gleich, wie No. 2. Bei der Prüfung gegen Tannin sehen wir eine starke, bei der Totaladsorption mit Kunstrosé eine sehr starke Erniedrigung.

Lindenholzkohle weist gegenüber Tannin eine sehr starke Erniedrigung auf, im übrigen ändert sie sich gleichsinnig, wie die Vergleichskohle.

Die Holzkohle No. 5 zeigt eine gewisse relative Zunahme bei der Halb- und der Ganzadsorption mit Kunstrosé und eine gewaltige Abnahme der Wirksamkeit gegenüber Tannin. Im letztern Punkt verhält sie sich gleich, wie die Lindenholzkohle.

Wir sehen aus dieser Versuchsreihe, dass allerdings gewisse Unterschiede in den Weinbestandteilen bezüglich ihrer relativen Aufnahmsfähigkeit durch die einzelnen Kohlen bestehen. Diese Unterschiede scheinen uns aber nicht derart gross zu sein, dass Methylenblau deshalb als Prüfungsreagens zu verwerfen wäre.

Versuche mit Schwefelwasserstoff.

Es sollten nun noch einige Versuche mit Geruchstoffen angeschlossen werden. Vorerst wurden solche mit Schwefelwasserstoff gemacht, einem Körper, der verhältnismässig leicht zu bestimmen ist und der in verdorbenen Weinen gelegentlich vorkommen kann.

Beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoff ist nun allerdings wegen seiner leichten Oxydierbarkeit auf gewisse Punkte genau zu achten, um vor Misserfolg bewahrt zu bleiben. Zur Herstellung des Schwefelwasserstoffwassers ist frisch ausgekochtes, sauerstoffreies Wasser zu verwenden, da sonst während des Versuchs eine Abnahme durch Oxydation erfolgt. Das Abpipettieren soll mit einer Pipette mit weiter Oeffnung geschehen, damit beim Aufsaugen nicht ein stärkeres Vakuum gebildet wird, welches Verluste an H_2S zur Folge hätte. Das Schütteln der Kohle mit dem Reagens geschieht in Reagensgläsern mit Glasstöpsel, wobei auch das Schwefelwasserstoffwasser, welches zum Vergleich dient, ebenso behandelt wird.

Die Bestimmung des nicht adsorbierten Schwefelwasserstoffs erfolgte kolorimetrisch durch Ueberführen in Bleisulfid, welches durch Gelatinezusatz kolloidal in Lösung gehalten wird. Die Vergleichung geschieht besser in gleich weiten Reagensgläsern, als im Kolorimeter, weil die Lösungen nicht absolut klar sind; sie enthalten etwas suspendierte Kohle. Natürlich werden dadurch gewisse Fehler bewirkt, indem etwas Bleisulfid durch diese suspendierte Kohle adsorbiert werden kann. Bei einzelnen Kohlen kann es sogar vorkommen, dass nach kurzer Zeit eine eigentliche Ausflockung erfolgt. Dann ist der Versuch natürlich unbrauchbar und muss wiederholt werden. Es hat sich gezeigt, dass das Absetzen der Kohle beim Zentrifugieren ausserordentlich beschleunigt wird, wenn man etwas Kochsalz zugibt. Dieser Zusatz ist nach den bisherigen Erfahrungen nur bei Holzkohlen notwendig.

Die Berechnung geschieht analog, wie bei Methylenblau, indem man den nicht adsorbierten H_2S bestimmt und daraus die Adsorption berechnet. Man stellt wieder an Hand einer Kurve fest, wieviel Kohle nötig wäre, um genau 50% des angewendeten H_2S, also 10 mg zu adsorbieren. Daraus ergibt

sich dann die Menge H_2S, welche durch 100 g Kohle unter den Bedingungen der Halbadsorption aufgenommen wird.

Die genaue Methodik soll hier nicht wiedergegeben werden, weil es sich im Verlauf der Untersuchung zeigte, dass Schwefelwasserstoff sich für unsere Zwecke nicht eignet.

Es wurden nun wieder die 5 Kohlen, welche wir hauptsächlich zum Gegenstand unserer Untersuchung gemacht haben, vorgenommen und die prozentuale H_2S-Adsorption bestimmt. Wie in Tabelle 6 wurden die Werte wieder so umgerechnet, dass der Wert der Kohle No. 2 = 100 gesetzt wird. Wir geben die Zahlen für die Methylenblauadsorption zum Vergleich daneben an. Man fand:

Tab. 7. *Versuche mit Schwefelwasserstoff.*

	1. Carbo animalis		2. Tierkohle		3. Eponit		4. Lindenholzkohle		5. Holzkohle	
	%	umgerechnet	%	umgerechnet	%	umgerechnet	%	umgerechnet	%	umgerechnet
Prozentuale Halbadsorption von H_2S	2,95	**176**	1,67	**100**	1,72	**103**	1,35	**81**	0,63	**38**
Prozentuale Halbadsorption von Methylenblau . . .	15,2	**103**	14,8	**100**	15,5	**105**	1,0	**6,7**	0,23	**1,55**

Die absolute Adsorption von H_2S ist bei der Kohle No. 1 fünfmal, bei No. 2 und 3 neunmal geringer als von Methylenblau. Bei No. 4 hingegen ist sie um ein Drittel grösser, bei No. 5 nahezu dreimal grösser. Noch deutlicher geht diese gewaltige Verschiebung aus den relativen Zahlen hervor. Gegenüber den Kohlen No. 2 und 3 ist No. 1 in seiner Wirksamkeit um das 1,8-fache, No. 4 und das 12-fache und No. 5 um das 25-fache angestiegen. Die beiden Holzkohlen, welche wir bisher als recht gering taxiert haben, stellen sich also gegenüber H_2S nicht viel schlechter, als die hochaktiven Kohlen. Dies Verhalten kann zwei verschiedene Ursachen haben. Entweder verhalten sich niedrigmolekulare Verbindungen, vielleicht ganz allgemein Elektrolyten, gegenüber den einzelnen Kohlen graduell anders als die kolloidalen Verbindungen, die wir vorher untersucht hatten oder aber der Schwefelwasserstoff ist bei unsern Versuchen nicht nur adsorbiert, sondern auch chemisch gebunden worden.

Um die erste Möglichkeit zu prüfen, wurden als Elektrolyten Natriumchlorid und Natriumjodid, als Nichtelektrolyten Isobutylalkohol und Vanillin untersucht. Letztere Verbindung war als typischer Riechstoff besonders interessant.

Versuche mit Elektrolyten.

Man schüttelte steigende Mengen der Kohlen No. 1 und 4 mit je 10 cm^3 0,01 n-Lösungen von Natriumchlorid und Natriumjodid, zentrifugierte nach einer Viertelstunde gut aus und titrierte die überstehenden Lösungen mit $\frac{n}{100}$-$AgNO_3$ zurück.

Bei der Kohle No. 4 erhielt man mit 1, 2 und 3 g Kohle keine merkbare Adsorption. Im Gegenteil war bei den beiden grössern Kohlenmengen eine leichte Konzentrationserhöhung der überstehenden Lösung an Chlorid bemerkbar, indem die Kohle der Lösung offenbar beträchtlich Wasser entzogen hatte. Auch Natriumjodid wurde durch 0,2, 0,5 und 1 g Kohle auf 10 cm^3 Flüssigkeit nicht merkbar aufgenommen.

Bei der hochaktiven Kohle No. 1 war eine gewisse Adsorption festzustellen. Ich kam aber bei den angewendeten Kohlenmengen nicht bis zur Halbadsorption, wohl aber über die Vierteladsorption hinaus; deshalb wurde an Hand einer Kurve festgestellt, wieviel Kohle zur Vierteladsorption notwendig wäre.

Es zeigte sich, dass 100 g Kohle No. 1 bei der Vierteladsorption 0,077 g NaCl und 0,94 g NaJ aufnehmen, während die entsprechende Zahl für H_2S 3,33 g beträgt. NaJ wird 12 mal, H_2S 43 mal stärker adsorbiert, als NaCl. Eine genauere Untersuchung würde möglicherweise zeigen, dass die Adsorption der einzelnen Ionen in der Reihenfolge der *Hofmeister*'schen Reihe der Anionen und Kationen erfolgt, analog wie bei der Quellung und der Koagulation der Kolloide. Es lag zur Zeit nicht in meiner Aufgabe, diesen Verhältnissen näher nachzugehen.

Die Vergleichung unserer beiden Kohlen zeigt, dass die hochaktive Kohle No. 1 die Elektrolyte ganz bedeutend besser adsorbiert, als die auch gegen Methylenblau schwach wirkende Kohle No. 4. Wir finden also durchaus keine Bestätigung der günstigern Wirkung der Holzkohle gegenüber Elektrolyten oder gegenüber niedrigmolekularen Verbindungen, wie wir sie nach den Resultaten der H_2S-Adsorption hätten erwarten können und müssen daraus den Schluss ziehen, dass die Adsorption von Schwefelwasserstoff durch eine chemische Bindung entweder an Alkali oder an Schwermetalle wie Eisen beeinflusst und unsere Resultate dadurch getrübt wurden.

Versuche mit Isobutylalkohol und mit Vanillin.

Isobutylalkohol wurde in 0,1%iger wässriger Lösung angewendet. Die Bestimmung in der überstehenden Lösung erfolgte analog, wie die Bestimmung der höhern Alkohole in Spirituosen. Ich arbeitete wieder nur mit den Kohlen No. 1 und No. 4.

100 g Kohle No. 1 nehmen bei der Halbadsorption 4,55 g Isobutylalkohol auf. Bei der Kohle No. 4 konnte mit 1,6 g auf 10 cm^3 der Lösung erst eine Adsorption von 10% des angewandten Alkohols erreicht werden. Daraus lässt sich die Halbadsorption nicht genau berechnen, sondern nur abschätzen. Es würden ca. 12 g Kohle benötigt, um die Hälfte des Alkohols aufzunehmen. Danach macht die prozentuale Adsorption ca. 0,042 aus, also etwa 100 mal weniger, als bei Kohle No. 1. Die beiden Kohlen unterscheiden sich also diesem Reagens gegenüber nicht weniger stark, als etwa Methylenblau gegenüber, sondern eher stärker.

Es wurde nun noch ein typischer Riechstoff, Vanillin, untersucht, da es uns ja besonders interessierte, ob die Kohlen sich in der Aufnahme von Riechstoffen mehr unterscheiden, als in der Aufnahme von Farbstoffen.

Ich benützte wieder die Kohlen No. 1 und No. 4 und liess sie auf Lösungen von 0,2‰ einwirken, also in gleicher Konzentration, wie bei Schwefelwasserstoff. Die Bestimmung des Vanillins erfolgte nach dem Auszentrifugieren in der überstehenden Lösung mit *Denigès* Quecksilberreagens und Nitrit[8]).

Die prozentuale Adsorption von Kohle No. 1 betrug 13,6, diejenige von No. 4 0,17, also 80 mal weniger. Auch hier ist das Verhältnis ähnlich, wie bei Methylenblau.

Es ist nun nicht einzusehen, dass sich irgendwelche Riechstoffe prinzipiell anders verhalten sollten, dass man etwa mit der einen Kohle vorwiegend «schlechte Geruchstoffe» unter gleichzeitiger Schonung der natürlichen Aromastoffe sollte entfernen können, während sich wieder andere Kohlen weniger wählerisch verhalten würden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass jede Kohle Nichtelektrolyte je nach deren grössern oder kleinern Molekulargewicht und vielleicht nach gewissen chemischen Merkmalen und dass sie Elektrolyte je nach ihrer Stellung in der *Hofmeister*'schen Reihe und wiederum nach gewissen chemischen Merkmalen mehr oder weniger gut aufnimmt. Dabei ist es klar, dass Kohlen, welche mit gewissen Stoffen (Kieselsäure, Alkalien, Schwermetallen etc.) beladen sind, gegenüber bestimmten Verbindungen eine besondere Affinität haben und sie nicht nur adsorptiv, sondern daneben noch chemisch binden. Dies sind nun aber Gesichtspunkte, auf welche bei der analytischen Prüfung nicht besonders eingegangen werden kann und es muss letzten Endes dem Praktiker überlassen bleiben, ob er in einen bestimmten Fall die eine oder andere Kohle anwenden soll.

Schlussfolgerung.

Wir haben festgestellt, dass die einzelnen Kohlen sich in ihrer Adsorptionskraft stark voneinander unterscheiden und dass auch gewisse selektive Wirkungen zu konstatieren sind, indem die eine Kohle sich von einer zweiten gegenüber einem zu adsorbierenden Körper gleich verhält, gegenüber einem andern aber Unterschiede zeigt. Diese Unterschiede sind aber, soweit unsere Untersuchungen reichen, nicht sehr gross, so dass wir es nicht für nötig halten, zur Prüfung der zur Weinbehandlung dienenden Kohlen mehr als ein Adsorbendum zu benützen. Wir schlagen als solches Methylenblau, Dr. *G. Grübler* & Co., Leipzig, vor nach der weiter oben angegebenen Vorschrift.

Beurteilung.

Da die vorliegende Arbeit im Hinblick auf den Abschnitt «Kellerbehandlungsmittel» der Neuauflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches aus-

[8]) Vergl. diese Mitt., **23**, 123, 1932.

geführt wurde, wird man auch einige Vorschläge betreffend die Beurteilung dieser Kohlen darin erwarten.

Selbstverständlich soll eine zur Kellerbehandlung von Wein dienende Kohle keine Geruch- und Geschmackstoffe, auch keine Schwermetalle an den Wein bezw. an eine 1 %ige Weinsäurelösung abgeben. Sie soll nach dem Schütteln mit Wasser ein klares, fabloses Filtrat geben, welches höchstens geringe Spuren von Chloriden oder Sulfaten enthält. Die in Salzsäure lösliche Asche soll unter 1 % liegen. Für den Säureverbrauch der Kohle dürfte sich eine Höchstzahl erübrigen, da bei dieser Probe nicht nur die Bindung der Säure durch Alkalien, sondern auch die Adsorption der Säure in Betracht fällt.

Die prozentuale Adsorption von Methylenblau, bei der Halbadsorption bestimmt, soll mindestens 10 betragen.

Zusammenfassung.

Eine Reihe von zur Weinbehandlung benützten Kohlen wird chemisch und inbezug auf ihre adsorbierende Wirkung untersucht.

Es wird bestimmt, wieviel % des zu adsorbierenden Körpers eine Kohle unter den Bedingungen der Halbadsorption aufnimmt, d. h. bei dem Verhältnis zwischen Kohle und Adsorbendum, bei welchem genau die Hälfte des Adsorbendums adsorbiert wird.

Es werden «Kunstrosés» nach *Rocques* aus verschiedenen Rotweinen und aus mit Kohlen oder mit Gelatine vorbehandelten Rotweinen hergestellt und miteinander verglichen und dabei eine mangelnde Uebereinstimmung gefunden.

Ferner wird die Adsorption von Tannin, Methylenblau, Schwefelwasserstoff, Natriumchlorid, Natriumjodid, Isobutylalkohol und Vanillin bestimmt. Gegenüber Schwefelwasserstoff verhalten sich Kohlen, welche im übrigen als sehr gering betrachtet werden müssen, auffallend günstig. Dies günstige Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass der Schwefelwasserstoff nicht nur adsorptiv, sondern zum Teil auch chemisch (an Schwermetalle) gebunden wird. Gegenüber den übrigen untersuchten Stoffen verhalten sich die Kohlen normal, d. h. eine Kohle, welche Methylenblau oder Tannin besser adsorbiert, als eine zweite Kohle, wird im allgemeinen auch Natriumjodid oder Vanillin besser adsorbieren. Ausnahmen von dieser Regel finden nur in beschränktem Umfang statt. Eine deutlich selektive Wirkung auf einzelne Stoffe in dem Sinn, dass die eine Kohle etwa speziell Geruchstoffe und nur sehr wenig Farbstoffe, die andere speziell Farbstoffe und nur wenig Geruchstoffe adsorbiere, liess sich nirgends feststellen. Man ist daher berechtigt, die Adsorption mit einem einzigen Adsorbendum auszuführen. Als solches wird empfohlen eine Lösung von 1 g Methylenblau-Chlorhydrat *Grübler* im Liter unter bestimmt definierten Bedingungen.