

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 50.

Einige Mittheilungen über  
die Weinsäurebestimmung von Halenke-  
Möslinger in der Fassung der Reichsvor-  
schriften für die Untersuchung des Weines.

Von

Dr. P. Kulisch, Dr. P. Kohlmann und Max Höppner.

## I. Über die Berechnung der Weinsäure und die Art ihrer Bindung im Wein.

Die Berechnung des Weinsteins, der an Erdalkalien gebundenen und der freien Weinsäure erfolgt bekanntlich in der Weise, dass man ausser der nach Halenke-Möslinger bestimmten Gesammtweinsäure die Gesammtalkalität und die wasserlösliche Alkalität der Weinasche heranzieht. Ohne hier näher darauf einzugehen, inwieweit diese Berechnungsweise richtig ist, sei nur zum leichteren Verständniss der folgenden Erörterungen ausgeführt, dass man als freie Weinsäure denjenigen Theil der Gesammtweinsäure anspricht, welcher durch die Gesammtalkalität der Asche nicht zu Bitartraten gebunden werden kann. Soweit die vorhandene Gesammtweinsäure dazu ausreicht, berechnet man als Weinstein diejenige Weinsäuremenge, welche der wasserlöslichen Alkalität entspricht, unter der Voraussetzung, dass auch diese Alkalimenge in Form von Bitartrat gebunden ist. Als an alkalische Erden gebunden sieht man ferner denjenigen Theil der Gesammtweinsäure an, der nicht durch den Weinstein gehalt in Anspruch genommen wird und noch durch die in Wasser unlösliche Alkalität der Weinasche zu Bitartrat gebunden werden kann.

Die in der amtlichen Anweisung gewählte Berechnungsweise ist nach unserer Ansicht sehr wenig anschaulich. Zunächst wird mindestens das Verständniss nicht erleichtert, wenn in so eng zusammengehörenden Rechnungen derselbe Buchstabe mit verschiedener Bedeutung angewendet wird. Bei der Berechnung der Gesammtweinsäure bedeutet  $a$  die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Lauge, bei der Berechnung des Weinsteins dagegen benutzt man diesen Buchstaben für die angewendete Weinmenge. Diese letztere wird, obwohl sie bei der Bestimmung der freien Weinsäure und des Weinsteins nach der Vorschrift gleich ist,

Ch. 98.

ein Mal mit  $a$ , das andere Mal mit  $d$  bezeichnet. Unnötig verwickelt werden mehrere Formeln auch dadurch, dass man, statt die Alkalität, ausgedrückt in  $\frac{1}{4}$  Normallösung, direct positiv in die Formel einzustellen, die Differenz der beim Titiren zugesetzten Säure und der zum Rücktitiren verbrauchten Lauge in den Berechnungen benutzt. Dass die Beziehung zwischen der Gesammtweinsäure und derjenigen Menge, welche durch die wasserlösliche Alkalität gebunden werden kann, viel unmittelbarer zur Anschauung gebracht werden kann, als es durch die Ermittelung des Werthes  $n$  bei der Weinsteinberechnung geschieht, hat schon Fresenius hervorgehoben<sup>1)</sup>.

Wie wenig übersichtlich die ganze Berechnungsweise ist, erhellt wohl am besten aus dem Umstände, dass trotz der Einfachheit der zu Grunde liegenden Voraussetzungen ein grober Fehler in der Berechnungsweise vorhanden ist, und dass dieser Fehler bisher nicht in der Öffentlichkeit besprochen wurde, obwohl die amtliche Anweisung nun schon von zwei Seiten interpretirt ist<sup>2)</sup>.

Die Beziehungen, welche durch die Berechnung dargelegt werden sollen, dürften am besten hervortreten, wenn man ausser der Gesammtweinsäure die der wasserlöslichen Alkalität und der Gesammtalkalität entsprechende Weinsäuremenge berechnet. Diese Berechnungsweise ist keineswegs umständlicher als irgend eine andere, hat aber den grossen Vorzug, dass die Werthe, durch deren Verhältniss die verschiedene Bindungsart der Weinsäure bestimmt wird, wirklich als solche bei der Berechnung zu Tage treten.

In der nachfolgenden Erörterung bedeute:  
 $c_1$  die Gesammtweinsäure,  $c_2$  die als Weinstein gebundene Weinsäure,  $c_3$  die an alkalische Erden gebundene Weinsäure,  $c_4$  die freie Weinsäure (in 100 cc Wein);

$n$  diejenige Weinsäuremenge, welche durch die wasserlösliche Alkalität zu Weinstein,  $m$  diejenige Weinsäuremenge, welche durch die Gesammtalkalität zu Bitartraten gebunden werden kann (gleichfalls berechnet für 100 cc Wein).

<sup>1)</sup> Analyse des Weines S. 41, Fussnote 2.

<sup>2)</sup> Windisch, Untersuchung und Beurtheilung des Weines, S. 120 bis 132. W. Fresenius, Analyse des Weines, S. 40 bis 45.

Ferner sei  $a$  die Anzahl cc  $\frac{1}{4}$  Normal-Lauge, welche die der Gesammtweinsäure entsprechende Weinsteinmenge sättigt,  $a_m$  die wasserlösliche Alkalität der Weinasche aus 100 cc,  $a_m$  die Gesammtalkalität derselben Aschenmenge, beide gleichfalls ausgedrückt in cc  $\frac{1}{4}$  Normallauge.

Dann gestaltet sich die Berechnung wie folgt.

#### 1. Berechnung der Gesammtweinsäure ( $c_1$ ):

Angewendete Weinmenge 100 cc. Verbrauchte Lauge  $a$  cc.

$$a = a + 0,6$$

$$c = a \cdot 0,0375.$$

#### 2. Berechnung der freien Weinsäure ( $c_3$ ):

Angewendete Weinmenge  $v$ . Alkalität der angewendeten Aschenmenge  $a_m$  cc.

$$a_m = \frac{a_m \cdot 100}{v}.$$

Ist  $v = 50$ , so wird  $a_m = 2 a_m$ .

Ist  $v = 25$ , so wird  $a_m = 4 a_m$ .

$$m = a_m \cdot 0,0375.$$

Ist  $v = 50$ , so wird  $m = a_m \cdot 0,075$ .

Ist  $v = 25$ , so wird  $m = a_m \cdot 0,15$ .

Ist  $m$  gleich oder grösser als  $c$ , so ist freie Weinsäure nicht vorhanden. Ist  $m$  kleiner als  $c$ , so ist

$$c_3 = c - m.$$

#### 3. Berechnung der zu Weinstein gebundenen Weinsäure ( $c_1$ ) und des Weinsteins ( $t$ ):

Angewendete Weinmenge  $v$ . Wasserlösliche Alkalität der angewendeten Aschenmenge  $a_n$  cc.

$$a_n = \frac{a_n \cdot 100}{v}.$$

Ist  $v = 50$ , so wird  $a_n = 2 a_n$ .

Ist  $v = 25$ , so wird  $a_n = 4 a_n$ .

$$n = a_n \cdot 0,0375.$$

Ist  $v = 50$ , so wird  $n = a_n \cdot 0,075$ .

Ist  $v = 25$ , so wird  $n = a_n \cdot 0,15$ .

Ist  $n$  gleich oder grösser als  $c$ , so ist  $c_1 = c$ .

Ist  $n$  kleiner als  $c$ , so ist  $c_1 = n$ .

$$t = c_1 \cdot 1,2533.$$

#### 4. Berechnung der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure ( $c_2$ ):

Ist  $c$  gleich oder kleiner als  $n$ , so ist Weinsäure an alkalische Erden nicht gebunden.

Ist  $c$  grösser als  $n$ , aber kleiner als  $m$ , so ist

$$c_2 = c - n.$$

Ist  $c$  gleich oder grösser als  $m$ , so ist

$$c_2 = m - n.$$

Zur Controlle der Rechnung dient die Beziehung

$$c = c_1 + c_2 + c_3.$$

Die vorstehende Berechnungsweise hat, wie oben schon betont, den Vorzug, dass die Weinsäure als solche bei allen Berechnungen in Erscheinung tritt. Noch einfacher gestalten sich die letzteren, wenn man, statt aus der Alkalität die Weinsäure zu ermitteln, die Alkalität der Asche von 100 cc Wein als solche, ausgedrückt in cc  $\frac{1}{4}$  Normal-Lösung, in Vergleich stellt zu der Menge Lauge, welche bei der Bestimmung der Gesammtweinsäure den dieser entsprechenden Weinstein absättigt. Diese Möglichkeit ergibt sich aus folgenden Erwägungen.

Bei der Veraschung werden die Bitartrate in Carbonate übergeführt: Weinstein liefert z. B.  $K_2CO_3$ ; saurer weinsaurer Kalk liefert  $CaCO_3$ . Jedes Molekül der Carbonate kann demnach 2 Moleküle Weinsäure zu Bitartrat binden, oder 1 Äqu. Alkali in der Weinasche vermag 1 Mol. Weinsäure zu sättigen.

Dasselbe ist nun der Fall bei der Titration der Gesammtweinsäure. Diese wird zuvor in Weinstein übergeführt. Jedes Mol. Weinstein erfordert zur Neutralisation 1 Äqu. Alkali. Auch hier entspricht also 1 Äqu. Alkali 1 Mol. Weinsäure im Wein.

Vergleicht man also die cc  $\frac{1}{4}$  Normal-Lauge, welche bei der Bestimmung der Gesammtweinsäure verbraucht wurden (natürlich einschliesslich der Correctur von 0,6 cc), mit derjenigen Anzahl der cc derselben Lauge, welche der wasserlöslichen und Gesammtalkalität entspricht, so ergibt sich daraus direct die Art der Bindung der Weinsäure.

Haben  $a$ ,  $a_n$ ,  $a_m$ ,  $c$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  dieselbe Bedeutung wie oben, so ergeben sich folgende Beziehungen:

#### 1. Berechnung der Gesammtweinsäure ( $c_1$ ):

Angewendete Weinmenge 100 cc. Verbrauchte  $\frac{1}{4}$  Normallauge:  $a$  cc. Dann ist

$$a = a + 0,6.$$

$$c = a \cdot 0,0375.$$

#### 2. Berechnung der freien Weinsäure ( $c_3$ ):

Angewendete Weinmenge v. Alkalität der angewendeten Weinasche in cc  $\frac{1}{4}$  Normal-Lauge =  $a_m$ .

$$\text{Dann ist } a_m = \frac{a_m \cdot 100}{v}.$$

Ist  $v = 50$ , so wird  $a_m = 2 a_m$ .

Ist  $v = 25$ , so wird  $a_m = 4 a_m$ .

Ist  $a_m$  gleich oder grösser als  $a$ , so ist freie Weinsäure nicht vorhanden. Ist  $a_m$  kleiner als  $a$ , so ist

$$c_3 = (a - a_m) \cdot 0,0375.$$

#### 3. Berechnung der als Weinstein gebundenen Weinsäure ( $c_1$ ) und des Weinsteins ( $t$ ):

Angewendete Weinmenge v. Wasserlösliche Alkalität der angewendeten Weinasche in 100 cc  $\frac{1}{4}$  Normallauge  $\alpha_n$ .

$$\text{Dann ist } a_n = \frac{\alpha_n \cdot 100}{v}.$$

Ist  $v = 50$ , so wird  $a_n = 2 \alpha_n$ .

Ist  $v = 25$ , so wird  $a_n = 4 \alpha_n$ .

Ist  $a_n$  gleich oder grösser als a, so ist  $c_1 = c$ .

Ist  $a_n$  kleiner als a, so ist

$$c_1 = a_n \cdot 0,0375.$$

$$t = c_1 \cdot 1,2533.$$

#### 4. Berechnung der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure ( $c_2$ ):

Ist a gleich oder kleiner als  $a_n$ , so ist an alkalische Erden gebundene Weinsäure nicht vorhanden.

Ist a grösser als  $a_n$ , aber kleiner als  $a_m$ , so ist

$$c_2 = (a - a_n) \cdot 0,0375.$$

Ist a gleich oder grösser als  $a_m$ , so ist

$$c_2 = (a_m - a_n) \cdot 0,0375.$$

Wir haben in den vorstehenden Berechnungen für alle auftretenden Werthe, ebenso wie es in der Reichsvorschrift geschieht, besondere Buchstaben eingeführt. Es ist leicht ersichtlich, dass man die Buchstaben  $\alpha$ ,  $\alpha_n$  und  $\alpha_m$ , ohne der Klarheit Eintracht zu thun, auch entbehren kann.

Bei einer grossen Zahl von Weinanalysen, bei denen die Weinsäure und ihre Bindungsart nach der Reichsvorschrift berechnet war, ergab sich bei der Controlle, dass die Summe der als Weinstein und an alkalische Erden gebundenen Weinsäure erheblich höher gefunden war als die Gesammtweinsäure. Wir führen in der nachstehenden Tabelle einige Beispiele an, welche zeigen, dass bei sehr verschiedenartigen Objecten derartige Differenzen vorkamen, und dass dieselben den Werth dieser Berechnungsweise vollständig in Frage stellen:

grenzen abwischen, der Werth für die an alkalische Erden gebundene Weinsäure in einem Grade verschieden befunden wurde, der zu den thatsächlich beobachteten Differenzen in keinem Verhältniss stand. Dafür bietet die nachstehende Tabelle einige sprechende Belege.

	Nach der Reichsvorschrift verbrauchte cc $\frac{1}{4}$ Normal-Kali zur Bestimmung von			
	Gesamtweinsäure	Freie Weinsäure	Weinstein	Daraus berechnet Weinsäure an alkalisch. Erden gebunden
96er Elblingwein, gezuckert . .	5,79	15,57	16,80	0,0
Tresterwein a . .	4,26	16,78	17,57	0
Tresterwein b . .	3,94	16,89	17,73	0
Tresterwein c . .	4,37	16,60	17,51	0
			17,55	0,071

Zur Erklärung dieser Differenzen, die nach der theoretischen Grundlage der ganzen Berechnungsweise ja unmöglich sein sollten, konnte nur ein Fehler in der gewählten Berechnungsweise in Betracht kommen, der bei näherer Prüfung in derjenigen Formel gefunden wurde, nach welcher die Berechnung der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure erfolgt.

Eine einfache Überlegung, bez. eine Übersetzung der gewählten Formel in Worte lässt auch erkennen, dass diese letztere den Werth der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure nicht für alle Fälle richtig angeben kann. Die Formel besagt ja in Worten, dass diejenige Weinsäremenge an alkalische Erden gebunden sei, welche dem Unterschied zwischen der Gesammtalkalität und der wasserlöslichen Alkalität der Weinasche entspricht. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn die Gesammtweinsäure nicht kleiner

Bezeichnung der Proben	In 100 cc Wein sind gefunden Gramme				
	Gesammtweinsäure	Weinsäure im Weinstein	Weinsäure an alkalische Erden gebunden	Summe der gebundenen Weinsäure	Differenz der gebundenen Weinsäure und der Gesammtweinsäure
96er Rheinhessischer Most . .	0,412	0,312	0,203	0,515	0,103
96er Rheinhessischer Wein mit Zucker und wenig Wasser vergohren . . . . .	0,211	0,197	0,179	0,376	0,165
96er Rheinhessischer Wein mit Zucker und viel Wasser vergohren . . . . .	0,210	0,183	0,118	0,301	0,091
Tresterwein . . . . .	0,204	0,184	0,059	0,243	0,039

Ebenso musste es befremden, dass bei einzelnen Analysen, in welchen Doppelbestimmungen ausgeführt wurden, trotzdem diese letzteren nur innerhalb der Fehler-

ist als diejenige Weinsäremenge, welche der Gesammtalkalität entspricht. Die Formel ist also richtig in denjenigen Fällen, in welchen a bez. c gleich oder grösser sind als  $a_m$

bez. m. Ist c kleiner als m, aber grösser als n, so kann die in Wasser unlösliche Alkalität nur insoweit an Weinsäure gebunden werden, als hierzu die Menge der Gesammtweinsäure ausreicht, dann ist also  $c_2 = c - n$  oder mit Worten: In diesem Falle ist derjenige Theil der Gesammtweinsäure an alkalische Erden zu binden, welcher nicht durch die wasserlösliche Alkalität für die Weinsteinbildung in Anspruch genommen wird.

Die oben erwähnten Differenzen bei Doppelbestimmungen erklären sich daraus, dass bei ganz geringfügigen Unterschieden die eine Bestimmung der wasserlöslichen Alkalität so niedrig blieb, dass an alkalische Erden gebundene Weinsäure nicht zu berechnen war. Die zweite Bestimmung ergab ein kleines Mehr, sodass c grösser wurde als die der löslichen Alkalität entsprechende Weinsäure. In diesem Falle wurde entsprechend der Reichsvorschrift die ganze in Wasser unlösliche Alkalität als an Weinsäure gebunden angesehen, während, wie die obigen Beispiele zeigen, an der Bindung dieser unlöslichen Alkalität auch andere Säuren, z. B. die Äpfelsäure, Anteil haben können.

In denjenigen Fällen, in welchen c grösser als n, aber kleiner als m ist, wird also die an alkalische Erden gebundene Weinsäure um so viel zu hoch befunden, als m grösser ist als c, d. h. um diejenige Weinsäuremenge, welche bei der Berechnung der freien Weinsäure desselben Weines als negativer Werth sich ergibt.

Will man im Übrigen die Berechnungsweise der Reichsvorschrift beibehalten, so ist Nummer II<sub>14d</sub> in folgender Weise abzuändern:

„β) ist n positiv gefunden worden und freie Weinsäure vorhanden, so ist

$$x = \frac{3,75(e - b)}{d}$$

Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsäure in 100 cc Wein;

γ) ist n positiv gefunden worden und freie Weinsäure nicht vorhanden, so ist

$$x = c - \frac{3,75(20 - e)}{d}$$

Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsäure in 100 cc Wein“.

(Fortsetzung folgt.)

### Zur Theorie der Sicherheitssprengstoffe.

Die Besprechung, die in dem vorgenannten Aufsatze einer von mir im „Glück auf“ (Essen) No. 34—37, Jahrg. 1898, veröffentlichten Abhandlung von J. Ephraim

zu Theil wird, gibt von meinen Ausführungen ein theils falsches, theils schiefes Bild.

Beispielsweise ist unzutreffend, dass in meiner Abhandlung „die durch theoretische Berechnung gefundenen Explosionstemperaturen mit den tatsächlich bei der Detonation der Sprengstoffe eintretenden Temperaturen, die nicht ermittelt sind, identifizirt“ werden. Denn die Überschrift des von den Explosionstemperaturen handelnden I. Abschnittes meiner Abhandlung lautet ausdrücklich „Die rechnungsmässigen Explosionstemperaturen und Arbeitsleistungen unserer Sicherheitssprengstoffe“. Demgemäß ist in dem folgenden Texte ausschliesslich entweder wörtlich oder dem Sinne nach nur von den „berechneten“ Werthen die Rede, und es ist etwaigen Zweifeln an der Rechnung Raum gelassen.

Ferner ist unzutreffend oder doch völlig schief ausgedrückt, wenn gesagt wird, dass ich mich „gegen die früheren Anschauungen“ wende und „gleichzeitig eine neue Theorie über das Eintreten von Schlagwetterexplosionen infolge der Detonation von Sprengstoffen“ aufstelle. Thatsächlich komme ich zu dem Schlusse, dass es „verkehrt wäre, wenn man die französische Theorie ganz und gar über Bord werfen wollte“ und dass vielmehr gewisse, näher angegebene Gründe dazu zwingen, „die Theorie nicht zu verlassen“. Ich weise nur auf Grund meiner tatsächlichen Beobachtungen und Versuche auf andere Umstände und Bedingungen hin, die „neben der Explosionstemperatur“ auf die Gefährlichkeit der Sprengstoffe einwirken. Von einer angeblich „ein-deutigen Erklärung“ ist also in Wirklichkeit bei mir nicht die Rede.

Von dieser allgemeinen Richtigstellung abgesehen, seien mir nur noch wenige Worte gestattet.

Die theoretischen Einwendungen des Herrn Dr. Ephraim über die von mir angenommenen Explosionszersetzungen würden praktischen Werth besitzen, wenn die Rechnung auf Grund der anderen Anschauungen tatsächlich durchgeführt und ein erheblicher Unterschied im Verhältniss der Zahlen gegenüber den von mir berechneten nachgewiesen worden wäre. Soweit ich sehen kann, würde aber eine solche Rechnung das von mir gegebene Bild nicht wesentlich verschoben haben und demgemäß für die Schlussfolgerungen ohne Bedeutung gewesen sein. Ich halte es deshalb für unfruchtbar, auf die theoretischen Einwände näher einzugehen, so angreifbar sie mir in vielen Punkten erscheinen.

Ebensowenig kann ich hier auf einige, m. E. unzutreffende Ausführungen des Ver-