

und nur sehr schlecht brennbar. Gegen Lösungsmittel verhalten sie sich in der Beziehung genau wie die Cellulosenitrate, dass sämtliche Lösungen colloidaler Natur sind. Im Übrigen unterscheiden sie sich wesentlich von den Nitraten in ihrem Lösungsvermögen in verschiedenen Mitteln. Das Acetat ist völlig unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äthylacetat, Amylacetat, Aceton und Äther, löslich dagegen in Äthylbenzoat, Chloroform, Epichlorhydrin, Chloroform, Acetanhydrid, Eisessig und Nitrobenzol. Die Lösung des Tetracetats in Nitrobenzol erstarrt beim Erkalten zu einer festen, aber völlig transparenten Gallerte. Merkwürdigerweise lassen sich Lösungen des Tetracetats in Chloroform, Epichlorhydrin oder Äthylbenzoat mit Aceton in jedem gewünschten Grade verdünnen, ohne dass Fällung desselben stattfindet. Auf Glasplatten verdunstet, liefern die Lösungen des Acetats Blätter (Films) von ganz hervorragender Transparenz, die noch völlig continuirlich sind, wenn ihre Dicke innerhalb der Grenzen der Dicke irisirender Blättchen fällt. Derartige Films zeigen das prächtige Farbenspiel von Seifenhäutchen ausserordentlich schön.

Gegen chemische Reagentien ist das Tetracetat von bemerkenswerther Beständigkeit. Gegen mässig concentrirte Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, ist es ebenso beständig wie die Cellulosenitrate; wässrige Alkalien, welche die Nitrate schon in der Kälte völlig zerstören, greifen das Tetracetat selbst bei höherer Temperatur absolut nicht an. Mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift sehr dünne Blätter vollständig. Dies geschieht jedoch ohne Desintegration der Substanz, so dass nicht nur die Form der Blätter, ihr Zusammenhang, sondern auch ihre Transparenz erhalten bleibt.

Bemerkenswerth ist auch das elektrische Isolationsvermögen des Acetats, welches das des Kautschuks und der Guttapercha ganz bedeutend übertrifft.

Ebenso ist das Acetat gegen höhere Temperatur sehr beständig, indem erst bei ungefähr 150° Erweichung eintritt, die aber nicht von Zersetzung begleitet ist.

In seinen chemischen Eigenschaften, seiner Resistenz gegen chemische Agentien und höhere Temperatur, ebenso wie in seinen elektrischen Eigenschaften ist das Cellulose-tetrabutyrat dem Acetat durchaus ähnlich. Es ist jedoch bedeutend leichter löslich als das Acetat in den für dieses angeführten Lösungsmitteln und ist ferner auch löslich in Äthylacetat und Aceton. Aus dem Butyrat hergestellte Films sind denen aus Acetat in

jeder Beziehung ähnlich, aber etwas biegsamer und weicher.

Durch die im Vorstehenden aufgeführten Eigenschaften ist die technische Bedeutung des Cellulose-tetracetats und Butyrats klar gekennzeichnet. Dass diese Körper berufen sind, in der Folge dem Celluloid gewisse Anwendungsbezirke streitig zu machen, leuchtet zunächst ein. Besonders wird dies der Fall sein für alle die Anwendungen, wo ein unentzündliches Material einem hochentflammaren Körper gegenüber wünschenswerth erscheint. Dies allein würde diesen neuen Producten schon ein erhebliches Anwendungsgebiet sichern, wie aus den zahlreichen Patenten zur Verminderung der Entflammbarkeit des Celluloids hervorgeht. In Verbindung mit dieser Unentflammbarkeit, seiner Indifferenz gegen Feuchtigkeit und verhältnissmässig hohe Temperaturen, erscheint das hohe Isolationsvermögen dieser Celluloseester ganz besonders werthvoll, und dürften dieselben in dieser Richtung wichtige und ausgedehnte Anwendung finden, sowohl in der Form von Blättern an Stelle der gegenwärtig üblichen Glimmerblätter, als auch für Umschalter und Isolationskörper aller Art. Dass die oben erwähnten Eigenschaften diesen Estern auch einen hervorragenden Vorthail in ihrer Anwendung als Metalllacke gewähren, ist augenscheinlich, da gerade für diese Verwendung deren ausserordentliche Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse von höchster Bedeutung ist. Die Verwendbarkeit der genannten Celluloseester ist mit den erwähnten Beispielen noch lange nicht erschöpft, dieselben werden aber genügen, eine Vorstellung von der unzweifelhaft bedeutenden technischen Zukunft dieser interessanten Körper zu geben.

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.

[Schluss von d. Z. 1898, 1143.]

2. Über die Ermittlung der wasserlöslichen Alkalität der Weinasche.

Nach der Reichsvorschrift (No. II, 14, c) soll die unter den gebotenen Vorsichtsmaassregeln gewonnene Weinasche „mit heissem destillirten Wasser ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt und die Schale, sowie das Filter mit heissem Wasser

sorgfältig ausgewaschen“ werden. Im Sinne der ganzen Vorschrift muss man als sorgfältiges Auswaschen ein solches ansehen, welches bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction im Waschwasser fortgesetzt wird. Da ja die Bestimmung des Weinstein neben der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure auf der Trennung der wasserlöslichen Alkalität von der in Wasser unlöslichen beruht, so muss, wenn man dem Geiste der Vorschrift Rechnung tragen will, das wasserlösliche Alkali auch vollständig ausgelaugt werden. Eine Gewissheit darüber, wann dieser Punkt erreicht ist, kann man nur gewinnen, wenn man die Reaction des Waschwassers prüft und als Maassstab benutzt.

Da der Zweck des Auswaschens — wenigstens nach der der Bestimmung zu Grunde liegenden Theorie — die vollständige Lösung der kohlensauren Alkalien ist, so sollte man meinen, dass dieses Ziel — Neutralität des Waschwassers — unschwer zu erreichen sei. Auf dieser Voraussetzung beruht auch offenbar die Fassung der Reichsvorschrift. Der Vorschlag, die wasserlösliche Alkalität zur Bestimmung des Weinstein zu benutzen, rührt von Barth her¹⁾. An der Stelle, wo er selbst zuerst über die Benutzung dieser Methode berichtet²⁾, gibt er nur an, dass „ein in entsprechender Weise gewonnener Aschenrückstand mit 25 cc destillirten Wassers ausgekocht und mit der filtrirten Lösung genau so weiter verfahren wird, wie mit der gesammten Asche“. Hier ist die Verwendung einer bestimmten Wassermenge zum Auskochen der Asche vorgeschrieben; über das Auswaschen des Filters aber, welches ja unter keinen Umständen zu umgehen ist, wenn man die kohlensauren Alkalien vollständig gewinnen will, fehlen nähere Angaben. Man müsste denn einen aliquoten Theil des Filtrats benutzen, was aber in der Beschreibung der Methode nicht angegeben ist.

Bei unseren Bemühungen, die Methode thunlichst exact zu gestalten, wandten wir auch der Art des Auswaschens unsere Aufmerksamkeit zu und fanden dabei ausnahmslos, dass zur vollkommenen Auslaugung der in Wasser löslichen, alkalisch reagirenden Substanzen aus der Asche von 50 cc Wein sehr grosse Flüssigkeitsmengen erforderlich sind. In den meisten Fällen reicht eine Wassermenge von 500 cc nicht aus, oft wird sogar mehr als 1 Liter Waschwasser erforderlich.

Prüft man den wässerigen Auszug mit empfindlichem neutralem Lackmuspapier, wie

es in der Reichsvorschrift zur Bestimmung der Säuren vorgeschrieben ist, so erhält man bis zur Verwendung der oben angegebenen Wassermengen noch eine deutliche alkalische Reaction. Es blieb zunächst zweifelhaft, ob die Menge der diese Reaction bedingenden Substanzen von nennenswerthem Einfluss auf das Ergebniss der Bestimmung sei. Dies ist leicht festzustellen, wenn man die beim Auslaugen der Asche gewonnene Flüssigkeit in Fractionen zerlegt und die Alkalität dieser letzteren ermittelt.

50 cc eines italienischen Rothweines mit einem Aschengehalt von 0,33 g wurden verascht und die Asche mit siedend heissem Wasser ausgezogen. Das Waschwasser wurde in Fractionen von je 50 cc aufgefangen. 23 dieser letzteren reagirten noch deutlich alkalisch; erst die vierundzwanzigste war neutral. Die Alkalität der Auszüge beanspruchte zur Sättigung folgende Mengen $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure:

1. Fraction	2,25 cc
2. „	0,14
3. „	0,10
4. „	0,11
5. bis 23.,	je 0,05 bis 0,07 cc

Da naturgemäss bei der Ermittlung so kleiner Alkalimengen die Fehler der Titration sehr ins Gewicht fallen, so wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass man das Waschwasser in nur 3 Fractionen auffing, von denen die erste 100, die zweite 200, die dritte 900 cc betrug. Die Alkalität derselben entsprach 2,27, 0,49 und 0,72 cc $\frac{1}{4}$ Normal-Alkali.

Diese Versuche beweisen, dass die wasserlösliche Alkalität der Asche und daher auch der daraus berechnete Weisteingehalt der Weine ganz wesentlich davon abhängt, wie lange man das Auswaschen fortsetzt, und dass man keinesfalls die Alkalität der späteren Auszüge, welche die im Wasser schwer löslichen alkalisch reagirenden Stoffe enthalten, ohne weiteres in der Analyse vernachlässigen darf. Zur Bestätigung sei noch das Ergebniss eines ähnlichen Versuches mitgetheilt, zu welchem ein besserer, 7 Jahre im Fass gelagerter Rheingauer Wein (89er Geisenheimer Becht-Auslese) benutzt wurde. Auch in diesem Falle wurde das Waschwasser in 3 Fractionen von 100, 200 und 900 cc getheilt, deren Alkalität 0,40, 0,18 und 0,66 cc $\frac{1}{4}$ Normal-Alkali betrug (insgesamt 1,24 cc). Eine weitere Bestimmung der wasserlöslichen Alkalität dieses Weines ergab, als man bis zur vollkommenen Alkalität auswusch und die Gesamtmenge des Waschwassers titrierte, einen Verbrauch von 1,16 cc $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure.

¹⁾ Z. analyt. Chemie 1895, 288.

²⁾ Forschungsberichte 1894, 207.

In diesem Falle enthielt also die erste Fraction von 100 cc, die doch zur Lösung der vorhandenen kohlensauren Alkalien mehr als ausreichend sein sollte, nur $\frac{1}{3}$ der in Wasser löslichen Alkalität der Weinasche. Daraus ergibt sich mit aller Sicherheit, dass die wasserlösliche Alkalität der Weinasche nicht ausschliesslich durch die Gegenwart der Alkalien bedingt ist, wie es vorausgesetzt wird, wenn auf Grund derselben der Gehalt an Weinstein berechnet wird. Es müssen in der Weinasche in Wasser schwer lösliche, alkalisch reagirende Stoffe³⁾ vorhanden sein, die wie der zweite der untersuchten Weine zeigt, unter Umständen den Hauptantheil der wasserlöslichen Alkalität ausmachen. Welcher Art diese Stoffe sind, möge hier zunächst unerörtert bleiben. Wir behalten uns vor, auf unser hierauf bezüglichen Versuchsmaterial später einzugehen, wenn wir auf die Bindungsweise der Weinsäure im Weine ausführlicher zurückkommen. An dieser Stelle möchten wir nur darauf hinweisen, dass die theoretischen Voraussetzungen, auf welche die Berechnung des Weinsteingehaltes gegründet ist, durch die obigen Thatsachen als unrichtig erwiesen sind, und dass daher dieser ganzen Berechnungsweise ein wissenschaftlicher Werth nicht zugesprochen werden kann.

Will man aber die Methode, natürlich unter Berücksichtigung obiger Thatsachen bei Verwerthung der Resultate, als eine rein conventionelle beibehalten, dann ist unerlässlich, dass über die Art des Auswaschens eine genaue Vereinbarung getroffen wird. Denn der Wortlaut der Reichsvorschrift schliesst in dieser Hinsicht grosse Differenzen nicht aus.

Der Theorie entspricht unseres Erachtens nur ein Auswaschen bis zur vollständigen Neutralität des Waschwassers. Wir haben daher bei unseren sehr zahlreichen Versuchen über den Werth der Methode für die Weinbeurtheilung immer in dieser Weise gearbeitet, obwohl ein so lange fortgesetztes Auswaschen ausserordentlich zeitraubend ist. Wesentlicher erscheint uns aber die Schwierigkeit, dass in der grossen Flüssigkeitsmenge eine genaue Ermittlung so kleiner Alkalimengen durch Titration schlechterdings unmöglich ist. Wenn man berücksichtigt, dass in manchen Weinen die wasserlösliche Alkalität der angewendeten Aschenmenge kaum mehr als 1 cc $\frac{1}{4}$ Normal-Lauge beträgt, während selbst ein Zusatz von 1 cc dieser letzterer in 1 l destillirten Wassers

³⁾ z. B. Kohlensaurer Kalk. Ein einfacher Versuch lehrt, dass derselbe in den hier in Betracht kommenden Mengen in das Waschwasser übergeht.

eine auf Lackmuspapier deutlich erkennbare Änderung der Reaction noch nicht hervorruft, so kommt man zu dem Schlusse, dass der mögliche Fehler mehr als 50 Proc. der vorhandenen Alkalität betragen kann, wenn man die Ermittlung derselben in dem Waschwasser vornimmt, ohne dasselbe vorher eingedampft zu haben. Wir haben, um diesen Fehler zu vermeiden, den alkalischen Auszug immer in Platinschalen auf etwa 20 cc eingeeengt und dann erst die Titration nach der Reichsvorschrift vorgenommen.

Eine so umständliche Methode zu allgemeiner Anwendung zu empfehlen, können wir uns umso weniger entschliessen, als die theoretische Grundlage derselben, wie wir oben gesehen haben, eine höchst anfechtbare ist, und praktische wichtige Consequenzen aus dem so ermittelten Weinsteingehalt nach unserer Erfahrung doch nicht zu ziehen sind. Will man daher die Methode als rein conventionelle beibehalten, so dürfte es sich doch wohl empfehlen, deren Ausführung einfacher zu gestalten. Das kann nur geschehen dadurch, dass man die Menge des zu verwendenden Waschwassers beschränkt. Zur Erzielung vergleichbarer Zahlen würde weiter nöthig sein, auch die Art der Anwendung des Waschwassers genau festzulegen. Der principielle Fehler der Methode würde dadurch natürlich nicht beseitigt, denn es ist schlechterdings unmöglich, den Punkt scharf festzulegen, wann die Alkalien vollkommen ausgewaschen sind. Eine Trennung der leicht und schwer löslichen Alkalität der Weinasche ist ja überhaupt unmöglich, da letztere natürlich auch schon in den ersten Fractionen des Waschwassers vorhanden sind.

Bei dem geringen praktischen Werth der ganzen Bestimmung verzichten wir darauf, bezüglich deren Durchführung bestimmte Vorschläge zu machen. Wir beabsichtigten nur, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen darauf zu lenken, dass die theoretische Grundlage der Weinsteinbestimmung eine sehr anfechtbare ist und dass daher auch diese Methode bei der Weinbeurtheilung nur mit allergrösster Vorsicht benutzt werden darf. Vergleichbar miteinander sind nur solche Bestimmungen, bei welchen das Auswaschen in genau derselben Weise erfolgt ist. Nähere Angaben in dieser Hinsicht dürfen daher bei Mittheilung der Resultate niemals fehlen.

3. Über die Bemessung des Zusatzes von Kaliumacetat bei Bestimmung der Gesamtweinsäure nach Halenke-Möslinger.

Der Zusatz von essigsaurem Kali hat den Zweck, die Weinsäure der Moste und

Weine, soweit dazu der Kaligehalt der zu prüfenden Flüssigkeit selbst nicht ausreichen sollte, in Weinstein überzuführen. Die Reichsvorschrift enthält in dieser Hinsicht die Bestimmung, dass 2 bis 3 Tropfen einer 20 proc. Lösung zur Anwendung gelangen sollen. Diese Fassung kann sehr wohl zu der irrthümlichen Meinung Veranlassung geben, dass obige Menge in allen Fällen zur Umwandlung der Weinsäure in Weinstein ausreichend sei. Das umsomehr, als auch in der ersten, von Barth gegebenen Beschreibung der Methode die Möglichkeit, dass unter Umständen ein stärkerer Zusatz erforderlich wird, keine Erwähnung gefunden hat, obwohl Barth's Untersuchungen sich zum Theil auf unreife und daher sehr saure Traubensäfte bezogen. Auch in der später von Halenke und Möslinger selbst veröffentlichten Besprechung der Methode ist dieser Punkt in der Vorschrift selbst nicht behandelt, sondern nur nebenher erwähnt, sodass er sehr leicht übersehen werden kann.

Schon bei unseren ersten, in den Jahren 1894 und 1895 durchgeführten Versuchen über diese Methode wurden wir darauf aufmerksam, dass nach der Fassung Barth's, welche fast unverändert in die Reichsvorschrift übernommen ist, sich ein Theil der Weinsäure der Fällung entziehen kann, worauf Dr. Kulisch in der am 27. Juni 1896 in Wiesbaden abgehaltenen Sitzung der weinstatistischen Commission hingewiesen hat. Wir haben diese Frage seitdem eingehender bearbeitet, doch war es uns bisher nicht möglich, dieselbe in der Richtung zum Abschluss zu bringen, dass wir eine für alle Weine ausreichende Zusatzmenge in Vorschlag bringen könnten, was aus praktischen Gründen unbedingt erstrebt werden sollte. Trotzdem glaubten wir unsere unter No. 1 und 2 gebrachten Mittheilungen über die Weinsäurebestimmung nicht der Öffentlichkeit übergeben zu sollen, ohne die Bemessung des Zusatzes von Kaliumacetat kurz berührt zu haben.

In den weitaus meisten Weinen genügt der Zusatz von 2 bis 3 Tropfen einer 20 proc. Lösung von essigsaurem Kalium, um die Ausfällung der Weinsäure einigermaassen vollständig zu bewirken. Wendet man grössere Mengen an, erhält man in sehr vielen Fällen zwar etwas mehr Weinstein, aber die Differenzen bewegen sich doch innerhalb so enger Grenzen, dass dadurch die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt wird, wenigstens nicht für die bei der Weinbeurtheilung in Betracht kommenden praktischen Zwecke. Nur in Ausnahmefällen findet man bei Zusatz grösserer Mengen essigsauren

Kalis so erheblich mehr, dass die Bestimmung durch diese Differenzen werthlos würde. Unsere Untersuchungen, zumal diejenigen mit bekannten Mischungen der Weinbestandtheile, lassen keinen Zweifel darüber, dass in solchen Fällen die höheren Zahlen die richtigeren sind. Die naheliegende Annahme, dass nur bei sehr hohem Gehalt an Weinsäure und im Vergleich dazu niedrigen Aschengehalten ein grösserer Zusatz praktische Bedeutung gewinnt, haben wir im Allgemeinen bestätigt gefunden. Einen wesentlichen Einfluss übt in dieser Hinsicht ferner die Menge der in den Weinen vorhandenen Sulfate aus. Je grösser die Menge ist, um so mehr essigsaures Kalium ist unter sonst gleichen Umständen zur Ausfällung der Weinsäure erforderlich.

Gegenüber dem von Dr. Kulisch seiner Zeit in Wiesbaden gemachten Vorschlage bei allen Weinen grössere Mengen von essigsaurem Kalium zuzusetzen, ist angewendet worden, dass dadurch wie bei einigen älteren Methoden der Weinsäurebestimmung die Gefahr nahe gerückt würde, dass bei an sich säure- und weinsäurearmen Flüssigkeiten zu wenig Weinsäure gefunden werden könne. Wir haben diese Befürchtung bisher in keinem Falle bestätigt gefunden. Selbst diejenigen Gaben essigsauren Kaliums, welche weit über der im äussersten Falle erforderlichen Menge liegen, haben bei unseren hierauf bezüglichen Untersuchungen niemals die Menge der gefundenen Gesamtweinsäure herabgesetzt.

Wir begnügen uns an dieser Stelle mit dem Hinweis, dass in solchen Fällen, wo entweder der Gesamtgehalt an Weinsäure sehr hoch ist oder bei mässig hohem Wein-Weinsäuregehalt der Aschengehalt sehr niedrig ist, ferner wenn ein sehr hoher Gehalt von Sulfaten im Wein vorhanden, die Menge von 2 bis 3 Tropfen einer 20 proc. Lösung von Kaliumacetat unter Umständen nicht genügt, eine vollständige Ausscheidung der Weinsäure in Form von Weinstein einzuleiten. Wir behalten uns vor, bezüglich der anderweitigen Bemessung dieses Zusatzes demnächst bestimmte Vorschläge zu machen. In diesem Zusammenhange werden wir auch unser Versuchsmaterial betreffend die Abhängigkeit der Weinsteinausscheidung von den oben berührten Factoren veröffentlichen.