erst die Flüssigkeit und dann den Niederschlag auf's Filter zu bringen, sondern den grösseren Theil der Flüssigkeit in ein anderes Gefäss abzugliessen, mit dem Reste derselben die Fällung auf's Filter zu spülen und dann erst die Hauptmenge der Fällflüssigkeit zu filtriren.

Rom, im Juli 1887.

Zur Bestimmung der Weinsäure.

Von

F. Gantter.

Zur Bestimmung der Weinsäure in den Rohmaterialien, Halbfabrikaten und Rückständen, welche zum Zweck der Controle der Weinsäurefabrikation regelmässig untersucht werden müssen, eignet sich die sogenannte Goldenberg'sche Methode*) überall da sehr gut, wo nur die Menge der gesammten Weinsäure, also gleichgültig ob in Form von Kaliumbitartrat, Calciumtartrat oder frei vorhanden, zu bestimmen ist. Die Methode, im Princip vollkommen richtig, bedarf jedoch zur Erreichung zuverlässiger Resultate einiger Abänderungen der ursprünglichen Form und genauer Einhaltung einiger Bedingungen, welche Weigert**) bereits näher untersucht und folgendermaassen festgestellt hat. 1) Der Ueberschuss an kohlensaurem Kali soll möglichst gering sein. 2) Essigsäure muss in entsprechendem Ueberschuss zugesetzt werden. 3) Es muss lange genug ausgewaschen werden. 4) Das mit Essigsäure versetzte Gemisch von kohlensaurem und neutralem weinsaurem Kali muss beim Versetzen mit Alkohol noch Wasser enthalten.

Auf die Genauigkeit der Resultate sind aber noch einige andere Bedingungen von Einfluss; zunächst die Menge der anzuwendenden Substanz. Nach der ursprünglichen Methode werden 3 g Substanz in Arbeit genommen, von denen schliesslich 1,5 g zur Titration kommen und wobei durch Multiplication der zur Neutralisation erforderlichen Anzahl Cubikcentimeter Normallauge mit 10 direct die Procente erhalten werden. Wird beim Titriren 0,1 cc mehr oder weniger gefunden, so ergibt sich hieraus im Resultat eine Differenz von $\pm 1\%$ Weinsäure. Eine Differenz von 0,1 cc wird aber bei stark gefärbten Weinsteinen

*) Diese Zeitschr. **22**, 270.

) Ebendasselbst **23, 359.

und Hefen zwischen zwei Controlbestimmungen sehr leicht gefunden, und man erhält dann bei ein und derselben Substanz eine Differenz von 1%, welche für die Fabrikationscontrole und für die Handels- und Schiedsanalyse entschieden zu gross ist. Diese Fehlerquelle muss daher durch Anwendung einer grösseren Substanzmenge vermieden werden.

Von Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate ist ferner die Ueberführung des neutralen weinsauren Kalis durch den Zusatz von Essigsäure in das saure Salz. Die Zersetzung ist nur bei reinen Lösungen, welche keine fremden Salze, sondern fast nur den Ueberschuss des kohlensauren Kalis und das neutrale weinsaure Kali enthalten, wie bei gefällttem weinsaurem Kalk und reineren Weinsteinen, in 1—2 Minuten vollendet. Bei unreinen Lösungen, wie sie von Rohweinsteinen, Hefen, Fabrikrückständen, Laugen etc. erhalten werden, nimmt die Reaction mehr Zeit in Anspruch und muss durch längeres Erwärmen unterstützt werden. Aus derartigen Lösungen scheiden sich beim Eindampfen mit zunehmender Concentration häufig organische Substanzen und anorganische Salze aus und es entsteht dann auf Zusatz von Essigsäure ein Krystallbrei, der eine gleichmässige Einwirkung derselben auf alle Theile der Flüssigkeit verhindert. In solchen Fällen darf man das Eindampfen nicht bis auf 5 cc fortsetzen, sondern muss dasselbe unterbrechen, wenn das Volumen der Flüssigkeit noch 20—30 cc beträgt; die Essigsäure darf nur allmählich zugesetzt werden und für ihre gleichmässige Einwirkung muss durch sorgfältiges Umrühren gesorgt werden. Zur vollständigen Zersetzung muss dann noch schliesslich auf dem Wasserbade etwa 15 Minuten lang erwärmt werden.

Die Fällung mit Alkohol und das Auswaschen muss dann mit der grössten Sorgfalt unter den von Weigert angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt werden.

Vom grössten Einfluss auf die Richtigkeit der Resultate ist dann schliesslich die Ausführung der Titration des erhaltenen sauren weinsauren Kalis. Da das ausgeschiedene saure weinsaure Kali meistens stark gefärbt ist und daher eine mehr oder weniger braune Lösung gibt, so kann das Titriren nur durch Tüpfeln auf empfindlichstem Lackmuspapier ausgeführt werden. Das letztere muss neutral, das heisst weder ausgesprochen roth noch blau sein, so dass man auf demselben sowohl die saure als die alkalische Reaction erkennen kann. Ein Ueberschuss von 0,1 cc Normallauge in 300 cc Flüssigkeit muss auf dem Pa-

pier einen deutlichen blauen Flecken hervorbringen, welcher am schärfsten sichtbar wird, wenn man den Tropfen vorsichtig mit dem Glasstab auf das Papier bringt, so dass sich die Flüssigkeit nur sehr langsam ausbreitet; in der Mitte des entstehenden Kreises hebt sich dann der blaue Flecken sehr scharf ab. Zu bemerken ist noch, dass, wenn gegen das Ende des Titirens hin die Normallauge nur noch tropfenweise zugesetzt wird, nach Zusatz jedes Tropfens einige Minuten umgerührt werden muss, ehe weiter getüpfelt wird; es braucht so lange Zeit, bis der Tropfen in der grossen Menge Flüssigkeit gleichmässig vertheilt ist, und es kann daher vorkommen, dass bei raschem Tüpfeln die Endreaction zu früh gefunden wird.

Wenn diese Thatsachen, deren Einfluss auf das Resultat ich an den zahlreichen Weinsäurebestimmungen in meinem Laboratorium gefunden habe, berücksichtigt werden, dann erlaubt die Goldenberg'sche Methode ein so rasches und sicheres Arbeiten, dass ihre allgemeine Einführung für die Untersuchung der Rohweinsteine und Hefen erfolgen und eine Vereinbarung zur gleichmässigen Ausführung derselben getroffen werden sollte. Zu diesem Zwecke erlaube ich mir folgende in meinem Laboratorium eingeführte Ausführung der Methode vorzuschlagen.

Bestimmung der Gesamt-Weinsäure.

1) In Rohweinsteinen, Hefen und rohem weinsaurem Kalk.

10 g der Probe werden mit 60—80 cc der Lösung von kohlen-saurem Kali (100 g K_2CO_3 in 1 l) in einem Erlenmeyer'schen Kolben 1 $\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbad digerirt und dann 15 Minuten auf freiem Feuer gekocht, der Inhalt in einen 200 cc-Kolben gebracht und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt und vom Filtrat werden 100 cc = 5 g der abgewogenen Substanz in einer Schale auf 10—20 cc eingedampft, durch vorsichtigen Zusatz von 5 cc Eisessig unter Umrühren zersetzt und dann wird die Schale 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. In die Schale werden dann 100 cc Alkohol (90 %) unter fortwährendem Umrühren gebracht, der entstandene Niederschlag von saurem weinsaurem Kali durch dreimaligen Zusatz der gleichen Menge Alkohol und Abgiessen in der Schale selbst ausgewaschen, mit 90 procentigem Alkohol auf ein Filter gespritzt und hier noch so lange nachgewaschen, bis 10 cc des Filtrates nach Verdünnung mit der doppelten Menge Wasser nur 1 Tropfen Normallauge zur Neutralisation brauchen. Hierauf wird

das Filter mit einem spitzen Glasstab durchstoßen und der Niederschlag mit siedendem Wasser in ein Becherglas gespritzt und darin mit Normallauge titriert. 1 cc der letzteren entspricht 3 % Weinsäure, da die Lösung 5 g Substanz entspricht.

2) In Heferückständen, Gyps, Pressrückständen mit 0,5—2 % Weinsäuregehalt.

30 g lufttrockene Substanz werden in einer Schale zuerst mit so viel Wasser aufgeköcht, dass eine dünne Flüssigkeit entsteht, dann wird nach Zusatz von 50 cc kohlensaurem Kali eine halbe Stunde auf freiem Feuer gekocht und der Inhalt der Schale in einem hohen graduirten Cylinder auf 1 l gebracht und hierin 10—12 Stunden absitzen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Hälfte der klaren Flüssigkeit unter Berücksichtigung des Volumens des Niederschlags abgehoben, eingedampft und weiter wie oben behandelt.

1 cc Normallauge entspricht dann 1 % Weinsäure, da 15 g Substanz in Lösung sind.

Zum Beleg für die Genauigkeit der Resultate, welche nach dieser Methode erreicht werden kann, führe ich folgende von Herrn Dr. Fahrion in meinem Laboratorium ausgeführte Versuchsreihe an, welche mit reinen Substanzen, Rohmaterialien und Gemengen beider angestellt wurden. Von jeder Substanz wurden zwei Bestimmungen a und b ausgeführt.

Von den in den folgenden Tabellen aufgeführten Substanzen wurden, wo nichts anderes bemerkt ist, je 10 g in Arbeit genommen und davon die Hälfte als saures weinsaures Kali titriert.

I. Versuche mit reinen Substanzen.

Substanz	cc Normallauge zum Titriren des sauren wein- sauren Kalis			Procenté Weinsäure		
	Gef.	Ber.	Diff.	Gef.	Ber.	Diff.
Krystallisirte Weinsäure	a) 33,38	33,33	+ 0,05	100,14	100,0	+ 0,14
	b) 33,40		+ 0,07	100,20		+ 0,20
Reiner Weinstein . .	a) 26,60	26,59	+ 0,01	79,80	79,79	+ 0,01
	b) 26,55		— 0,05	79,65		— 0,14
Reiner weinsaurer Kalk	a) 19,30	19,23	+ 0,07	57,9	57,69	+ 0,21
	b) 19,20		— 0,03	57,6		— 0,09

II. Versuche mit Rohmaterialien.

S u b s t a n z	Gefundene cc Normallauge	Procente Weinsäure	Differenz zwischen zwei Bestimmun- gen
Hefe I	a) 9,5 b) 9,6	28,5 28,8	0,3 0/0
„ II	a) 7,6 b) 7,5	22,8 22,5	0,3 „
„ III	a) 9,7 b) 9,6	29,1 28,8	0,3 „
12,5 g Gyps	a) 0,4 b) 0,35	0,48 0,42	0,06 „
a) 12,5 g Rückstände	a) 1,2	1,44	
b) 5,0 „ „	b) 0,5	1,50	0,06 „
6,840 g Rohe Lauge	a) 15,3 b) 15,2	32,97 32,76	0,21 „
6,840 g Entfärbte Lauge	a) } 23,6 b) }	51,75	0 „

Um zu sehen, ob bestimmte Mengen von reiner Weinsäure oder Kaliumbitartrat, welche den Rohmaterialien beigelegt wurden, vollständig wieder gefunden werden, wurden folgende Gemenge hergestellt und darin die Weinsäure nach der angegebenen Methode bestimmt:

	Berechneter Weinsäuregehalt des Gemenges.
100 g Hefe No. 1 von 28,65 % Weinsäuregehalt + 25 g Weinsäure	42,9 %
100 g Hefe No. 2 von 22,70 % Weinsäuregehalt + 25 g Weinsäure	38,1 »
100 g Hefe No. 3 von 28,95 % Weinsäuregehalt + 50 g Calciumbitartrat	45,86 »
9,5 g Gyps a von 0,45 % Weinsäuregehalt + 0,5 g Weinsäure	5,43 »
9,75 g » b » 0,45 % » + 0,25 g »	2,94 »
9,5 g Rückstände a von 1,47 % Weinsäuregehalt + 0,5 g Weinsäure	6,40 »
9,75 g Rückstände b von 1,47 % Weinsäuregehalt + 0,25 g Weinsäure	3,92 »

Berechneter
Weinsäuregehalt
des Gemenges.

6,84 g entfärbte Lauge a von 51,75 % Weinsäuregehalt + 1,0 g	
Weinsäure	57,91 %
6,84 g entfärbte Lauge b von 51,75 % Weinsäuregehalt + 2,0 g	
Weinsäure	62,67 »

Die Untersuchung ergab folgendes Resultat:

III. Versuche mit Gemengen von Rohmaterialien und reinen Substanzen.

Bezeichnung des Gemenges	Gefundene cc Normal- lauge	Procente Weinsäure		Differenz
		Gefunden	Berechnet	
		im Mittel		
Hefe No. 1	a) 14,3 b) 14,4	43,05	42,9	+ 0,15
" " 2	a) 12,7 b) 12,7	38,1	38,1	0
" " 3	a) 15,2 b) 15,3	45,75	45,86	— 0,11
Gyps a	1,9	5,7	5,43	+ 0,27
" b	1,05	3,15	2,94	+ 0,21
Rückstände a	2,1	6,3	6,4	— 0,1
" b	1,3	3,9	3,92	— 0,02
(7,840 g)				
Entfärbte Lauge a	30,45	58,26	57,91	+ 0,35
(8,840 g)				
Entfärbte Lauge b	37,1	62,95	62,67	+ 0,28

Diese Resultate zeigen, dass die Methode Goldenberg in der angegebenen Weise ausgeführt, für technische Untersuchungen hinreichend genau und zuverlässig ist.

Heilbronn, Chem. Laboratorium des Verfassers, Aug. 1887.