

Widerlegung der Brauchbarkeit einiger neuerer Verfahren zur analytischen Bestimmung des Bindungszustandes einzelner organischer Säuren im Weine.

Von

W. J. Baragiola und Ch. Godet.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung der Schweizerischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil.

[Eingegangen am 16. Februar 1916.]

Allgemeines.

Der Wein ist, von dem Standpunkte aus, den wir hier einnehmen müssen, betrachtet, eine wässrig-alkoholische Lösung von Säuren und Basen, worin erstere überwiegen. Die im Weine vorhandenen Basen genügen also nicht zur Absättigung sämtlicher Säuren und müssen sich deshalb auf diese verteilen. Das geschieht nicht wahllos und zufällig, sondern nach mathematischen Gesetzen, die von den neueren Lösungstheorien erkannt worden sind. Diese fordern, daß die Verteilung einer Base zwischen zwei oder mehreren Säuren, die in größerer als zur Sättigung jener Base hinreichenden Menge vorhanden sind, nach der Stärke der Säuren, also nach der Größe ihrer Dissoziationskonstanten und nach ihren Äquivalentmengen geschieht. Die wichtigsten organischen Säuren des Weines sind nach abnehmender Stärke derselben geordnet: Weinsäure¹⁾, (Citronensäure?), Äpfelsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gerbsäure, Kohlensäure²⁾. In jedem Weine, der diese Säuren überhaupt enthält, muß jede derselben teils in freiem, teils in gebundenem Zustande vorkommen. Sobald also in einem Weine überhaupt z. B. Weinsäure zugegen ist — und das trifft bei allen Weinen mit Ausnahme von gewissen Krankheitszuständen und von zu stark entsäuerten Getränken immer zu —, so muß er sowohl freie als gebundene Weinsäure enthalten. Das gleiche gilt für jede der übrigen organischen Säuren. Es mag dem Chemiker der alten Schule, der gewohnt war anzunehmen, nur gewisse Weine, z. B. solche aus sehr unreifen Trauben, enthielten Weinsäure in freiem Zustande schwer fallen, sich von den früheren Anschauungen loszureißen und in den neuen Gedankenkreis sich einzuleben; das hindert aber nicht, daß die von W. Ostwald, J. H. van't Hoff, S. Arrhenius, W. Nernst³⁾ begründeten Theorien zu Recht bestehen und auch für den Wein Gültigkeit haben.

¹⁾ Noch vor der Weinsäure käme eigentlich die aldehydschweflige Säure, welche etwa so stark ist wie Salzsäure. Deshalb verhält sich diese Säure im Weine auch wie eine Mineralsäure und wird daher hier nicht zu den organischen Säuren gezählt.

²⁾ Bezüglich der Stärke der Kohlensäure siehe auch eine spätere Anmerkung.

³⁾ Wer sich in die Anwendung der neueren Lösungstheorien auf den Wein einarbeiten will, kann dies auch ohne spezielles Studium dieser grundlegenden Arbeiten an Hand der Veröffentlichungen von Th. Paul und A. Günther (deutsch), von A. Quartaroli, von C. Mensio und von G. Paris (italienisch), von P. Dutoit und M. Duboux (französisch)

Außer in freier Form kommt jede organische Säure im Weine auch in gebundenem Zustande vor, und zwar die einbasischen Säuren Milchsäure, Essigsäure und Gerbsäure als normale Lactate, Acetate und Tannate; die zweibasischen Säuren Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Kohlensäure als saure Salze, also als Bitartrate, Bimalate, Bisuccinate und Bicarbonate, die noch je ein sauer wirkendes Wasserstoffatom enthalten; die dreibasische Citronensäure ebenfalls in Form saurer Salze, und zwar als primäre Citrate, worin noch zwei Wasserstoffatome sauer wirken. Für die allermeisten Zwecke genügt es anzunehmen, der Wein stelle in bezug auf die organischen Säuren, wie soeben ausgeführt wurde, eine wässerig-alkoholische Lösung von freien Säuren, von sauren Salzen der mehrbasischen und von normalen Salzen der einbasischen Säuren dar.

Für besondere Zwecke und wenn die Genauigkeit weiter getrieben werden soll, ist noch folgendes zu beachten. Die sauren Salze sind selbst Säuren, wenn auch allerdings meist sehr schwache, denn das zweite oder gar das dritte saure Wasserstoffatom ist viel weniger dissoziiert als das erste. Auch diese Säuren kommen im Weine zum Teil in freier Form, also z. B. als primäres Malat, primäres Citrat, zum Teil in gebundenem Zustande, also z. B. als normales Malat, sekundäres Citrat vor. Da aber die primären Tartrate, Citrate, Malate, Succinate, Carbonate nur recht schwache Säuren sind, können sie nur einen sehr geringen Teil der Basen für sich beanspruchen, d. h. die normalen Salze der zweibasischen Säuren und die einfach sauren Citrate kommen nur in so geringen Mengen im Weine vor, daß der Gehalt an solchen im allgemeinen nicht berücksichtigt zu werden braucht. Aber immerhin hat man also eigentlich nicht nur mit den 8 erwähnten, bis jetzt bekannten organischen Säuren des Weines zu rechnen, sondern strenger genommen mit folgenden 14 Säuren:

	Dissoziationskonstante
Weinsäure	0,00097
Citronensäure	0,00082
Äpfelsäure	0,000395
Milchsäure	0,000138
Bernsteinsäure	0,0000665
Primäre Tartrate	0,000045
Essigsäure	0,0000180
Primäre Citrate	?
Gerbsäure	0,000009 ¹⁾
Primäre Malate	0,0000075
Primäre Succinate	0,0000027
Kohlensäure	0,0000003 ²⁾
Primäre Carbonate	0,0000000006
Sekundäre Citrate	?

tun. Alle diese Arbeiten finden sich in den verschiedenen Veröffentlichungen über physiko-chemische Untersuchung des Weines unseres Laboratoriums und desjenigen der Weinbauversuchsanstalt in Geisenheim a. Rh. (C. von der Heide) immer wieder angeführt. Es sei besonders auf die Veröffentlichung von C. von der Heide und W. J. Baragiola, Landw. Jahrbücher 1910, 39, 1021—1081, verwiesen.

¹⁾ Da die Dissoziationskonstante der Weingerbsäure nicht bekannt ist, muß man die Konstante der Eichengerbsäure benutzen.

²⁾ Dies ist die scheinbare Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Siehe darüber z. B. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914, S. 12. Die wahre Disso-

Es wurde gesagt, daß die im Weine vorhandenen Basen, soweit sie nicht von stärkeren anorganischen Säuren in Anspruch genommen werden, sich auf die organischen Säuren im Verhältnis der Dissoziationskonstanten und der Äquivalentmengen derselben verteilen. Vermehrt oder vermindert man die Menge der Basen, so vermehrt oder vermindert sich dadurch zunächst der gebundene Anteil sämtlicher organischer Säuren. Bildet die zugefügte Base mit einer der Säuren ein unlösliches Salz, so verbindet sie sich allerdings vorwiegend mit dieser Säure, weil die löslichen Salze sich zu dem unlöslichen umsetzen und das unlösliche Salz ausfällt; davon macht man bekanntlich bei der Entsäuerung des Weines mit Kalk Gebrauch. Vermehrt oder vermindert man die Menge auch nur einer einzelnen organischen Säure, so vermehren oder vermindern sich die freien Anteile sämtlicher organischer Säuren. Die Gesamtmenge der gebundenen organischen Säuren muß im letzteren Falle gleich bleiben, weil die Menge der Basen unverändert geblieben ist. Aber diese gesamte gebundene Menge setzt sich ganz anders aus den einzelnen Säuren zusammen, als vor der Vermehrung oder vor der Verminderung der Menge auch nur einer einzelnen Säure. Es besteht somit im Weine ein Gleichgewicht zwischen den vorhandenen Basen und den vorhandenen Säuren oder also zwischen den gebundenen und den freien Anteilen sämtlicher organischer Säuren. Das ganze Gleichgewicht wird gestört, sobald man die Menge des gebundenen oder des freien Anteils auch nur einer einzigen Säure verändert. Weil es sich um ein solches Gleichgewicht handelt, ist es unmöglich, auf chemischem Wege den freien oder den gebundenen Anteil der einzelnen organischen Säuren zu ermitteln. Nehmen wir an, es bestände z. B. ein Titrierverfahren, das gestattete, freie Äpfelsäure mit Hilfe eines besonderen Indicators oder in anderer Weise neben freier Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure usw. zu bestimmen, oder nehmen wir an, es bestände z. B. ein Fällungsmittel für freie Äpfelsäure allein, so würde uns die Anwendung dieser Verfahren gar nichts nützen, sobald auch gebundene Säuren zugegen sind. Würden wir beispielsweise damit beginnen, einen kleinen Teil der freien Äpfelsäure als unlöslichen Niederschlag auszufällen, so wäre augenblicklich das ganze Gleichgewicht gestört. Es würde sofort eine völlig andere Verteilung der Basen auf sämtliche Säuren erfolgen, d. h. es würde ein neues, vom früheren gänzlich verschiedenes Gleichgewicht sich einstellen. Mit jedem Tropfen des angewandten Fällungsmittels würden wir den Bindungszustand, den wir ermitteln wollen, verändern. Es ist also unmöglich, auf analytischem Wege zu bestimmen, wie die einzelnen organischen Säuren des Weines gebunden sind; es ist unmöglich, analytisch festzustellen: der Wein enthält soundsoviel freie Milchsäure, soundsoviel gebundene Weinsäure usw. Das gilt natürlich nicht nur beim Wein, beim Obstwein usw., sondern ganz allgemein bei allen Lösungen. So legen E. Hintz und L. Grünhut¹⁾ folgendermaßen die Unmöglichkeit dar, die Bindungsverhältnisse der Kohlensäure in Mineralwässern auf rein analytischem Wege zu bestimmen: „Die heutige Forschung lehrt uns, daß durch jeden dynamischen Eingriff, wie ihn auch das Wegkochen der Kohlensäure darstellt, das chemische Gleichgewicht derart verschoben wird, daß aus dem Zustande

ziationskonstante ist nach Untersuchungen von A. Thiel und R. Strohecker, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1914, 47, 945, sehr viel größer, etwa 0,0005. Die scheinbare Schwäche der Kohlensäure kommt nur daher, daß die eigentliche Kohlensäure H_2CO_3 immer nur in äußerst kleiner Menge neben dem gelösten CO_2 vorhanden ist.

¹⁾ Deutsches Bäderbuch 1907, S. 51.

nach dem Eingriff nicht mehr auf denjenigen vor demselben zurückgeschlossen werden darf.“

Man darf nun nicht glauben, wenn es nach den Lösungstheorien unmöglich ist, auf analytischem Wege den Bindungszustand der einzelnen organischen Säuren im Weine zu ermitteln, müsse es ebenso ausgeschlossen sein, durch die Analyse den Bindungszustand der gesamten organischen Säuren zu bestimmen. Letzteres ist vielmehr recht wohl durchführbar. Bekanntlich gibt in erster Annäherung die Alkalität der Asche ein Maß für den Gehalt des Weines an nichttitrierbaren organischen Säuren und der Gehalt des Weines an titrierbarer Säure (sog. Gesamtsäure) ein Maß für das Vorhandensein von freien bzw. halbgebundenen organischen Säuren. C. von der Heide und W. J. Baragiola¹⁾ haben gezeigt, welche Korrekturen an der Aschenalkalität und an der titrierbaren Säure angebracht werden müssen, um zuverlässige Werte für die Menge der nichttitrierbaren und der titrierbaren organischen Säuren im Weine zu erhalten. Gelegentlich weiterer Arbeiten auf diesem Gebiete haben wir die bezüglichen Formeln noch etwas abgeändert, sodaß wir gegenwärtig folgende Berechnungsweisen empfehlen:

$$n = F - \frac{2}{3} PO_4 + (NH \text{ bzw. org. Basen}) + (SO_{4A} - SO_{4W}) - \frac{SO_3}{2}$$

$$t = T - \frac{1}{3} PO_4 - \frac{SO_3}{2}$$

worin bedeuten:

n = nichttitrierbare organische Säuren des Weines,

t = titrierbare organische Säuren des Weines,

F = Alkalität der Weinasche nach K. Farnsteiner,

T = titrierbare Säure des Weines (sog. Gesamtsäure),

PO_4 = Gehalt der Asche bzw. des Weines an Phosphatrest,

NH_4 bzw. org. Basen = Gehalt des Weines an Ammonium und an organischen Basen,

SO_{4A} = Gehalt der Asche an Sulfatrest,

SO_{4W} = Gehalt des Weines an Sulfatrest,

SO_3 = Gehalt des Weines an Sulfitrest bzw. an sog. freier schwefliger Säure.

Diese Formeln haben sich bei einer Reihe von Arbeiten aus unserem Laboratorium (W. J. Baragiola mit W. Boller, Ch. Godet, O. Schuppli), sowie aus denjenigen von Geisenheim (C. von der Heide) und von Asti (C. Mensio mit E. Garino-Canina) als sehr gut brauchbar erwiesen. Wir kommen indessen hier auf diese Fragen nicht zurück, sondern beschränken uns im weiteren auf eine Kritik der Verfahren zur analytischen Bestimmung des Bindungszustandes einzelner organischer Säuren im Weine, also auf eine Betrachtung des Gleichgewichtes zwischen diesen einzelnen Säuren und den Basen des Weines.

Das Gleichgewicht zwischen organischen Säuren und Basen des Weines ist in Wirklichkeit noch viel verwickelter, als es sich aus der Annahme der gleichzeitigen Anwesenheit von etwa 14 organischen Säuren und ihren Salzen in Mengen, die alle zueinander in bestimmten Beziehungen stehen, ergibt. Diese Säuren und Salze sind nämlich in Lösung nur teilweise als solche vorhanden, zum Teil sind sie in ihre Ionen gespalten. Unter diesen Ionen besteht wiederum ein Gleichgewicht. Die

¹⁾ Landw. Jahrb., Berlin 1910, 39, 1021—1081.

organischen Salze sind im Weine wohl alle ziemlich gleichmäßig ionisiert, etwa zu 90⁰/. Die organischen Säuren jedoch sind ganz verschieden stark in Ionen gespalten, und zwar zunächst im Verhältnis ihrer Dissoziationskonstanten. Ihre Ionisation erleidet sodann aber eine mehr oder weniger starke Rückdrängung durch gleichartige Ionen einerseits der Salze, andererseits der Säuren selbst unter sich. Wir sahen, daß die analytischen Verfahren versagen, wenn es sich darum handelt, das Gleichgewicht der Säuren und Basen zu ermitteln. Erst recht versagen sie, wenn man daran gehen wollte, das Gleichgewicht der Ionen von Säuren und Salzen zu bestimmen. Jeder geringste Eingriff, z. B. die einfache Verdünnung des Weines mit Wasser, verschiebt das chemische Gleichgewicht nach dieser oder nach jener Richtung. So können wir mit R. Höber¹⁾ sagen: „Der zuvor geführte Beweis des Vorkommens reversibler Vorgänge in den Lösungen (welche die Organismen durchtränken)²⁾, der Nachweis echter chemischer Gleichgewichte in ihnen ist gleichbedeutend mit der Erkenntnis, daß die gewöhnlich geübten analytischen Methoden für die Untersuchung irgend welcher Materien hier nicht zureichend sein können. Denn gerade so wie man Gefahr läuft, den totalen Zusammenbruch eines Uhrwerkes herbeizuführen, wenn man, während es läuft, hineingreift, um ein Rad herauszulösen, gerade so stürzt ein chemisches System, dessen einzelne Bestandteile sich gegenseitig äquilibrieren, zusammen, wenn man eine Veränderung daran vornimmt.“

Es sei also wiederholt, daß man somit auf analytischem Wege nicht zu bestimmen vermag: ein Wein enthält soundsoviel freie Weinsäure oder soundsoviel gebundene Milchsäure. Noch viel weniger kann man auf analytischem Wege ermitteln: der Wein enthält soundsoviele Ionen z. B. von Wasserstoff, und wenn in neueren Arbeiten dennoch diese Bindungszustände der einzelnen organischen Säuren sich angeführt finden oder die Konzentration z. B. des Wasserstoffions angegeben ist, so fußen diese Angaben, sofern sie Anspruch auf Zuverlässigkeit machen können, nicht auf Untersuchungen mit den üblichen Hilfsmitteln der analytischen Chemie, sondern es mußten physikalische Verfahren herangezogen werden. R. Höber³⁾ sagt weiterhin: „Es ist eine der großen Errungenschaften der physikalischen Chemie, hier die Mittel gegeben zu haben, auch echte Gleichgewichtszustände untersuchen zu können.“

Neu ist dies alles nicht. In den Lösungstheorien, mit der im Jahre 1887 durch S. Arrhenius⁴⁾ begründeten Lehre der Dissoziation der Elektrolyte beginnend, waren diese Erwägungen alle schon im Keime enthalten. Spät erst sind sie aber auf die analytische Chemie übertragen worden, und zwar im Zusammenhange zunächst von W. Ostwald in seinen Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie⁵⁾. Physikochemische Arbeitsverfahren waren schon längst in der Analyse verwendet worden; so auch bei der Weinuntersuchung z. B. die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zur Ermittlung des Alkoholgehaltes durch E. Boggio-Lera⁶⁾, wie G. Lo Priore⁷⁾ dargelegt hat, schon vor zwanzig Jahren. Aber lange Zeit ließ die

¹⁾ R. Höber, *Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe*, 3. Aufl., Leipzig 1911, S. 135—136.

²⁾ Bezw. hier im Weine, der ja ursprünglich auch in Zellsaft ist.

³⁾ A. a. O. S. 136.

⁴⁾ *Zeitschr. f. physikal. Chemie* 1887, 1, 631.

⁵⁾ *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, Leipzig 1894.

⁶⁾ *Nuova rassegna*, Catania 1896, 5, 65.

⁷⁾ *Staz. sperim. agrar. ital.* 1915, 48, 5—18.

Durchdringung der Weinchemie durch physikochemische Denkweise überhaupt auf sich warten. Th. Paul und A. Günther¹⁾ haben hier bahnbrechend gewirkt. Unabhängig von ihnen hat besonders A. Quartaroli²⁾ wohl als erster auf das hingewiesen, was wir in der vorliegenden Arbeit von neuem und von anderen Gesichtspunkten aus behandeln, nämlich auf die Zwecklosigkeit einer ganzen Anzahl von analytischen Verfahren der Weinchemie. In einer Reihe von zum Teil gemeinsam mit der Weinbauversuchsanstalt in Geisenheim a. Rh. veröffentlichten Untersuchungen waren dann auch wir selbst bestrebt, nach und nach immer neue Fragen der Weinchemie vom Standpunkte der physikochemischen Lehren aus zu bearbeiten. Gestützt auf diese Untersuchungen hat z. B. das Schweizerische Lebensmittelbuch³⁾ im Jahre 1912 die getrennte Bestimmung von freier Weinsäure und Weinstein fallen gelassen, während der kurz zuvor erschienene Codex alimentarius austriacus⁴⁾ noch das mit den neuen Lösungstheorien in Widerspruch stehende Verfahren der Bestimmung von freier Weinsäure nach B. Haas aufgenommen hatte. Das Deutsche Kaiserl. Gesundheitsamt hat ebenfalls vorgesehen, bei der in Angriff genommenen Neugestaltung der amtlichen Anleitung zur Untersuchung des Weines die getrennte Bestimmung von freier, an Alkalien und an Erdalkalien gebundener Weinsäure aufzugeben.

Aber obschon das hier als Einleitung Gebrachte keineswegs neu ist und bereits, wie wir sahen, stellenweise sogar auf die Umgestaltung amtlicher Untersuchungsverfahren, die doch naturgemäß meist nur langsam und spät grundsätzlichen Abänderungen zugänglich sind, eingewirkt hat, war es wohl nicht unnötig, es hier nochmals im Zusammenhang kurz gesagt zu haben. Sieht man doch bis in die jüngste Zeit hinein immer neue Verfahren entstehen, deren Urheber sich vergeblich bemühen, das Problem von der Bestimmung des Bindungszustandes einzelner organischer Säuren im Weine auf rein analytischem Wege zu lösen. So sind noch, nachdem doch bereits eine ganze Anzahl von Arbeiten über die Anwendung physikochemischer Lehren auf die Weinchemie erschienen waren und teils sogar diesen Arbeiten gewissermaßen zum Trotze, wieder neue Verfahren zur analytischen Ermittlung des Bindungszustandes der drei meistbestimmten organischen Säuren des Weines, nämlich der Essigsäure, der Milchsäure und der Weinsäure veröffentlicht worden. Diese Arbeiten sollen im folgenden einzeln einer Kritik unterzogen werden.

Man darf nämlich nicht alle solchen Verfahren in Bausch und Bogen verurteilen. Auch hier bekennen wir uns zu der Auffassung, die R. Höber⁵⁾ im oben angeführten Zusammenhange vertritt und die wörtlich anzuführen uns gestattet sei: „Allerdings ist sicherlich die Gefahr, alle normalen Verhältnisse durch chemische Festlegung, durch Ausfällung, durch Ausschüttelung od. dgl. aufzuheben, nicht immer gleich groß. Wo neue Gleichgewichte nach der Herausnahme eines Bestandteiles sich nur außerordentlich langsam einstellen, wo also die „chemischen Widerstände“ bei den Reaktionen sehr groß sind, da gelingt eventuell die Feststellung der normalen Menge einer Komponente des Gleichgewichtssystems, noch bevor durch dessen Zusammenbruch alle Mengenverhältnisse und damit auch die Mengen der der Analyse

¹⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1905, 23, Heft 1.

²⁾ Staz. sperim. agrar. ital. 1907, 321—350.

³⁾ Bern 1912, 3. Aufl., 1. Abschn.

⁴⁾ Wien 1911, 1, 368.

⁵⁾ A. a. O. 136.

unterworfenen Komponente geändert sind.“ Trotzdem im allgemeinen daran festgehalten werden muß, daß die analytische Bestimmung des Bindungszustandes der einzelnen Säuren im Weine nicht möglich ist, haben, von gleichen Erwägungen wie R. Höber ausgehend, W. J. Baragiola und O. Schuppli in zwei Fällen dennoch mit Erfolg besondere Bindungszustände der Schwefelsäure im Weine auf rein analytischem Wege ermittelt. So wurde von ihnen¹⁾ ein analytisches Verfahren dazu verwendet, um im Weine anorganisch und organisch gebundene Schwefelsäure zu trennen, und es wurde an gleicher Stelle dargelegt, daß dies möglich ist, weil das Ion $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4'$ jedenfalls sehr beständig ist und nur äußerst langsam in das Ion SO_4'' übergeht. Ferner haben die gleichen Verfasser²⁾ in einem Weine mit freier Schwefelsäure den freien Anteil derselben dadurch ermittelt, daß sie prüften, wieviel Lauge dem Weine zugesetzt werden könne, ohne daß dabei die wahre nach K. Farnsteiner³⁾ ermittelte Aschenalkalität über Null steigt. Mit Rücksicht darauf, daß in einem Weine, solange er freie Schwefelsäure enthält, die Gegenwart nur von freien, nicht aber von gebundenen organischen Säuren denkbar ist, und daß die zugefügte Lauge zunächst nur die viel stärkere Schwefelsäure, nicht aber die organischen Säuren absättigen wird, ist es in diesem Sonderfalle erlaubt, so vorzugehen.

Da also der Satz von der Unmöglichkeit der analytischen Bestimmbarkeit des Bindungszustandes einzelner organischer Säuren im Weine praktisch doch gewisse Ausnahmen zuläßt, darf man zum genannten Zwecke vorgeschlagene Verfahren nicht samt und sonders ablehnen, sondern sie müssen einzeln geprüft werden.

1. Das von U. Gayon und J. Laborde⁴⁾ angegebene Verfahren zur Trennung von freier, gebundener und veresterter flüchtiger Säure im Weine.

Noch im Jahre 1912, nachdem doch A. Quartaroli⁵⁾, G. Paris⁶⁾ und andere die mit der Bestimmung der flüchtigen Säure im Weine zusammenhängenden Fragen schon allgemein vom Standpunkte der neueren Lösungstheorien behandelt hatten, schlugen U. Gayon und J. Laborde ein Verfahren zur Trennung von freier, gebundener und veresterter flüchtiger Säure im Weine vor, das auf veralteten Anschauungen beruht. Nach Gayon und Laborde⁷⁾ kommt die flüchtige Säure im Weine in folgenden Bindungszuständen vor:

1. in freiem Zustande; in diesem befindet sich nach den genannten Forschern derjenige Anteil der flüchtigen Säure, der mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann und im Destillate titrierbar ist;

2. in gebundenem Zustande; das ist, immer nach Gayon und Laborde, derjenige Anteil, der durch Entsäuerungsmittel, welche zur Verdeckung des Stiches dem Weine zugegeben worden sind, in Salzform übergeführt wurde und der erst

¹⁾ Diese Zeitschr. 1915, 29, 193—221.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1916, 55 (im Druck).

³⁾ Diese Zeitschr. 1907, 13, 305—338.

⁴⁾ Vins, Paris 1912, S. 117 ff.

⁵⁾ Staz. speriment. agrar. ital. 1907, 40, 321—350.

⁶⁾ Sulla determinazione della così detta acidità volatile nei vini, Avellino, Sonderabdruck ohne Herkunftsangabe.

⁷⁾ A. a. O., 117—118.

durch Zusatz von Weinsäure oder Phosphorsäure frei gemacht und übergetrieben werden kann;

3. in verestertem Zustande; nach den genannten Forschern gehen diese Ester mit den freien flüchtigen Säuren ins Destillat über und können dort nach ihrer Verseifung als Säure bestimmt werden.

Schon diese Begriffsbestimmungen fußen in mehrfacher Hinsicht auf irrtümlichen Anschauungen. Es ist zwar zweifellos richtig, daß die flüchtigen Säuren im Weine in den genannten drei Bindungszuständen vorkommen. Irrig ist es jedoch zunächst einmal anzunehmen, mit Wasserdämpfen gehe nur die freie flüchtige Säure über. Wohl geht zunächst freie flüchtige Säure in das Destillat. Dadurch erleidet aber das Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen in der destillierenden Flüssigkeit eine Störung, und diese gleicht sich in der Weise wieder aus, daß nach und nach immer neue Anteile der gebundenen flüchtigen Säure frei werden und dann ebenfalls überdestillieren, bis schließlich fast die Gesamtmenge der flüchtigen Säure übergetrieben worden ist. Jeder Wein enthält nicht nur freie, sondern auch gebundene Essigsäure. Normalerweise macht der gebundene Anteil an solcher, je nachdem weniger oder mehr Kationen vorhanden sind, etwa 1 bis 5% der Gesamtmenge aus. Es ist falsch anzunehmen, nur Weine, bei denen man versucht hat, den Stich durch Entsäuerungsmittel zu decken, würden gebundene Essigsäure enthalten. Solche Weine weisen nur deshalb mehr gebundene flüchtige Säure auf, weil sie zufolge der Beigabe des Entsäuerungsmittels mehr Kationen und deshalb überhaupt größere gebundene Anteile an sämtlichen organischen Säuren enthalten. Wenn derartige Weine trotz des Zusatzes eines Entsäuerungsmittels immer noch reich genug an freien Säuren überhaupt und an der stärksten organischen Säure, der Weinsäure insbesondere sind, so verdrängen diese stärkeren Säuren bei der Destillation nach und nach die gebundene Essigsäure und machen sie ebenfalls frei. Fügt man dem Weine von vorneherein eine stärkere nichtflüchtige Säure, z. B. Weinsäure oder Phosphorsäure zu, so wird die gebundene Essigsäure rascher und vollständiger frei gemacht und übergetrieben. Es ist ganz ausgeschlossen, daß man den freien und den gebundenen Anteil an Essigsäure durch Destillation zu trennen vermöchte. Wohl wird dabei der freie Anteil bis auf Spuren vollständig abgetrieben, aber gleichzeitig destilliert auch immer ein Teil der gebundenen Essigsäure und meistens nahezu ihre Gesamtmenge mit über.

Dasselbe, was von der an Basen gebundenen Essigsäure gesagt worden ist, gilt auch von der an Alkohole gebundenen, also von der veresterten Essigsäure. Auch die Essigsäureester erleiden teilweise eine Spaltung, wenn die freie Essigsäure abgetrieben wird. Indessen handelt es sich hier nicht um rasch verlaufende Ionenreaktionen, wie im Falle des Gleichgewichtes von Essigsäure und anorganischen Basen, sondern die Zerlegung der Ester erfolgt viel langsamer. So kann es tatsächlich möglich sein, daß man aus einem Weine, welcher freie, gebundene und veresterte Essigsäure enthält, die freie und, wie wir gesehen haben, teilweise oder ganz auch die gebundene Essigsäure abtreibt, ohne daß in dieser Zeit die Essigsäureester im Weine selbst zufolge der Gleichgewichtsstörung eine irgendwie weitgehende Zerlegung erleiden. Die flüchtigen Ester können vielmehr neben der freien oder freigemachten Essigsäure in das Destillat übergehen. Auch im Destillate muß zwar das Bestreben sich geltend machen, das unnatürliche Gleichgewicht zwischen freier Essigsäure und Essigsäureestern in ein weniger gezwungenes von etwas mehr freier Essigsäure, etwas

weniger Essigsäureester und dafür etwas an freien Alkoholen überzuführen. Indessen ist auch das ein Vorgang, der sich nur nach langer Zeit in merklichem Maße vollziehen wird, sodaß es vom Standpunkte der Lehren von den chemischen Gleichgewichten zulässig erscheint, die veresterte Essigsäure so zu bestimmen, wie Gayon und Laborde vorschlagen. Wie weit indessen die Essigsäureester unter dem Einflusse des Wasserdampfes eine Verseifung oder anderweitige Zersetzungen erleiden, bleibe dahingestellt. In dieser Beziehung haben Gayon und Laborde selbst schon Bedenken gegenüber ihrem Verfahren geäußert. Dies näher zu prüfen gehört nicht in den Rahmen unserer Untersuchung.

Mit Rücksicht darauf, daß, wie eingangs angeführt, schon Quartaroli, Paris und andere verschiedene dieser Fragen allgemein mehr oder weniger ausführlich behandelt haben, verzichten wir auf eine nähere Kritik des Verfahrens von Gayon und Laborde. Wir stellen zusammenfassend nur fest, daß es auf diesem Wege, ebensowenig wie nach anderen rein analytischen Verfahren, nicht gelingt, freie und gebundene Essigsäure im Weine voneinander zu trennen.

2. Das von Th. Roettgen¹⁾ vorgeschlagene Verfahren zur Trennung von freier und gebundener Milchsäure im Weine.

Während man bei der Essigsäure und der Weinsäure auch schon früher wiederholt versucht hatte, ihre Bindungszustände im Weine analytisch zu ermitteln, war dies unseres Wissens für die Milchsäure, wenn man von den im folgenden noch zu besprechenden Versuchen von J. A. Müller absieht, noch nicht geschehen. Man hatte sich bisher in der Regel damit begnügt, auf analytischem Wege den Gehalt des Weines an gesamtter Milchsäure zu bestimmen. Erst in jüngster Zeit wurden die vergeblichen Bestrebungen, auf dem Wege der Analyse den freien und den gebundenen Anteil einzelner Säuren im Weine voneinander zu trennen, durch Th. Roettgen auch auf die Milchsäure ausgedehnt. Wie zu erwarten war, führten diese Versuche zu Ergebnissen, welche mit den Anschauungen, die man heute vom Bindungszustande der Säuren im Weine hat²⁾, unvereinbar sind. In anderem Zusammenhange haben W. J. Baragiola und O. Schuppli³⁾ bereits kurz erwähnt, daß es sich bei dem von Roettgen vorgeschlagenen Arbeitsgange um ein Verfahren handelt, „das auf irrümlichen theoretischen Voraussetzungen beruht und das insbesondere mit den Grundlehren der Lösungstheorien in Widerspruch steht, sodaß es zu falschen Ergebnissen führen muß.“ Diese Beurteilung des neuen Verfahrens sei im folgenden eingehender begründet. Es ist das um so angebrachter, als Roettgen inzwischen, trotzdem ihm unsere Bewertung seiner ersten vorläufigen Mitteilung bekannt geworden war⁴⁾, ohne auf diese Beurteilung seines Verfahrens einzugehen oder sie zu widerlegen, seinen Arbeitsgang auch weiterhin zur Anwendung empfiehlt.

Zunächst ist zu bemerken, daß das Verfahren von Roettgen nicht einmal neu ist. Vor nahezu zwanzig Jahren schon hat J. A. Müller⁵⁾, dem wir wohl den

¹⁾ Diese Zeitschr. 1913, 26, 648—650 und 1915, 30, 294—299.

²⁾ Siehe z. B. Th. Paul, diese Zeitschr. 1914, 28, 509—547.

³⁾ Diese Zeitschr. 1914, 27, 847, Anmerk. 2.

⁴⁾ Gemäß dieser Zeitschrift 1915, 30, 294, Anmerk. 2.

⁵⁾ Bull. soc. chim. Paris 1896, (3), 15, 1203—1206.

ersten Nachweis von Milchsäure in gesunden Weinen zu verdanken haben¹⁾, versucht, den Gehalt des Weines an freier Milchsäure in ähnlicher Weise zu ermitteln. Nach Roettgen wird zur Bestimmung der freien Milchsäure in Trauben- und Obstweinen zunächst die flüchtige Säure mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand während 24 Stunden mit Äther ausgezogen. Dabei soll nur die freie Milchsäure in den Äther übergehen und im ätherischen Auszuge bestimmt werden können. Andererseits ermittelt man nach Möslinger²⁾, nach Kunz³⁾ oder nach einem ebenfalls von Roettgen⁴⁾ angegebenen Verfahren den Gehalt des Weines oder Obstweines an gesamter Milchsäure. Die Differenz zwischen den Gehalten an gesamter und an freier Milchsäure gibt den gebundenen Anteil der Säure. Nach diesem Verfahren fand Roettgen in Traubenweinen allgemein keine gebundene Milchsäure, wohl dagegen in Obstweinen. Nach den Lösungstheorien dagegen muß sowohl in Trauben- als in Obstweinen neben freier auch gebundene Milchsäure vorkommen. Roettgen selbst führt in einer Fußnote⁵⁾ zu seiner zweiten Veröffentlichung an, daß sein Befund im Widerspruch steht zu Untersuchungsergebnissen von C. von der Heide und W. J. Baragiola⁶⁾, die bei zwei Weinen nur 76 bis 79 Prozent der vorhandenen Milchsäure in freiem Zustande gefunden haben. Mit seiner Auffassung setzt sich Roettgen übrigens nicht nur zu den eben angeführten Befunden in Widerspruch, sondern auch noch zu allen folgenden zahlenmäßigen Angaben über den Bindungszustand der Milchsäure in Traubenweinen:

Jahr	Autor	Gefunden freie Milchsäure in % der gesamten bei Traubenweinen:
1910:	C. von der Heide und W. J. Baragiola ⁷⁾	84
1912:	A. Quartaroli ⁸⁾ ,	40, 47, 73
	P. Dutoit und M. Duboux ⁹⁾	83, 85
1913:	W. J. Baragiola und W. Boller ¹⁰⁾	66, 74, 84, 86, 87, 93
1914:	W. J. Baragiola und Ch. Godet ¹¹⁾	67, 71
	C. Mensio und E. Garino-Canina ¹²⁾	88, 84
	W. J. Baragiola und Ch. Godet ¹³⁾	85
	C. Mensio und E. Garino-Canina ¹⁴⁾	75, 75, 83, 86
1915:	W. J. Baragiola und Ch. Godet ¹⁵⁾	90.

¹⁾ Siehe W. J. Baragiola und Ch. Godet, Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensm.-Unters. u. Hyg. des Schweiz. Ges.-Amtes 1912, 3, 242, Anmerk. 4.

²⁾ Diese Zeitschr. 1901, 4, 1120—1130.

³⁾ Diese Zeitschr. 1901, 4, 673—683.

⁴⁾ Diese Zeitschr. 1915, 30, 295.

⁵⁾ Diese Zeitschr. 1915, 30, 299.

⁶⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1914, 53, 249—260.

⁷⁾ Landw. Jahrb. 1910, 39, 1021—1081.

⁸⁾ Staz. sperim. agrar. ital. 1912, 45, 89—112.

⁹⁾ L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, Lausanne 1912.

¹⁰⁾ Diese Zeitschr. 1913, 26, 369—408.

¹¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1914, 53, 100—114.

¹²⁾ Staz. sperim. agrar. ital. 1914, 47, 119—175.

¹³⁾ Landw. Jahrb. 1914, 47, 249—302.

¹⁴⁾ Ann. di chim. applic. 1914, 2, 315—340.

¹⁵⁾ Zeitschr. f. Weinbau u. Weinbehandlg. 1915, 2, 379—390.

Es ist kaum anzunehmen, daß Roettgen diese sämtlichen Veröffentlichungen auf seinem engeren Fachgebiete übersehen habe. Wenn er sie aber kannte, so ist es unverständlich, daß ihm nicht gewichtige Zweifel an der Richtigkeit seiner Ansicht aufgestiegen sind, wo diese gegenüber allen anderen Angaben gänzlich vereinzelt dasteht und sich auf keinerlei theoretische Überlegung zu stützen vermag, sondern lediglich auf einer, übrigens irrig gedeuteten analytischen Bestimmung fußt.

Warum findet Roettgen nur in Obstweinen, nicht aber in Traubenweinen gebundene Milchsäure? Weil in den Traubenweinen während des folgeweisen Entzugs der freien Milchsäure durch den Äther die stärkeren Säuren, insbesondere die Weinsäure nach und nach die gesamte Milchsäure aus ihren Salzen freimachen. In den Obstweinen dagegen ist, abgesehen von geringen Mengen nicht abgebauter Äpfelsäure, keine stärkere Säure zugegen, welche die Milchsäure aus den Lactaten völlig zu verdrängen imstande wäre. Außerdem geht die Äpfelsäure mit der Milchsäure in den Äther über und kommt dann überhaupt nicht mehr als Säure, welche die gebundene Milchsäure frei machen könnte, in Betracht, während die Weinsäure der Traubenweine nur zu einem äußerst geringen Teile vom Äther aufgenommen wird. Man bedenke, daß die Extraktion mit Äther nach Roettgen 24 Stunden dauert. Selbst wenn das durch den Entzug von freier Milchsäure mittels Äthers gestörte chemische Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen des Weines sich nur langsam wieder anders einstellen würde, hätten die stärkeren freien Säuren Zeit, die milchsäuren Salze während der Bestimmung zu zersetzen. Alles, was an der immerhin nicht mehr als $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde dauernden Trennung von freier und gebundener Essigsäure im Weine nach Gayon und Laborde gerügt wurde, gilt in verstärktem Maße für das langgezogene Verfahren der Trennung von freier und gebundener Milchsäure nach Roettgen.

Roettgen sagt in seiner ersten vorläufigen Mitteilung: „Wenn es sich bei fortgeführten Versuchen ergibt, daß Äpfel- und Birnenweine bei der direkten Ausätherung nur einen Teil ihrer Milchsäure hergeben, so wären Aussichten vorhanden, daß Zusätze dieser Obstweine zum Traubenweine chemisch nachgewiesen werden könnten.“ Diese Aussage Roettgen's zeigt, wie der Verfasser gar nicht berücksichtigt, daß, wenn man eine Lösung von freien und gebundenen Säuren, den Traubenwein, mit einer anderen Lösung von anderen und anders gebundenen Säuren, dem Obstweine, zusammenbringt, die Mischung selbstverständlich nicht mehr die gleichen freien Säuren und Salze enthält wie die beiden Lösungen, aus denen sie zusammengesetzt ist, sondern daß sich in ihr ein ganz anderer Gleichgewichtszustand einstellen wird. Würde Roettgen sich nicht darauf beschränkt haben, nur die Vermutung auszusprechen, daß es nach seinem Verfahren gelingen könnte, Obstweine in Traubenwein nachzuweisen, sondern hätte er auch selbst versucht, diesen Nachweis zu führen, so würde er gefunden haben, daß die Milchsäure eines Gemenges von Traubenwein und Obstwein sich bei seinem Verfahren so verhält, als sei sie ganz oder nahezu ganz frei, denn die stärkeren Säuren des Traubenweines zerlegen während der Extraktion auch die gebundene Milchsäure des Obstweines. Hätte Roettgen einen Traubenwein, dessen Äpfelsäure stark abgebaut ist und dem man dazu auch noch die Weinsäure zum großen Teile mittels kohlensauren Kalkes entzogen hat, nach seinem Verfahren untersucht, so würde er gefunden haben, daß dieser Wein nach seiner Auffassung als mit Obstwein verfälscht anzusprechen wäre. Denn ein solcher Wein würde auch nach seinem Verfahren gebundene Milchsäure aufweisen, weil er keine genügenden

Mengen an starken Fruchtsäuren enthält, welche die viele Milchsäure nach und nach völlig frei zu machen imstande wären.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Verfahren der analytischen Trennung von freier und gebundener Milchsäure in Trauben- oder Obstwein nach Roettgen unbrauchbar ist.

3. Das von R. Kunz¹⁾ bearbeitete Verfahren zur Bestimmung der freien, der an Kalium und der an Erdalkalien gebundenen Weinsäure im Weine.

Zur Widerlegung der Brauchbarkeit dieses Verfahrens ist es angebracht, etwas weiter auszuholen. Zunächst weil R. Kunz ein spezieller Fachmann auf dem Gebiete der im Weine und in Früchten vorkommenden Säuren ist, wie er durch eine Reihe von Arbeiten über Milchsäure²⁾, Äpfel- und Bernsteinsäure³⁾, sowie über Citronensäure⁴⁾ im Weine und über die organischen Säuren in Früchten und Fruchtsäften⁵⁾ bewiesen hat; Arbeiten, von welchen jede zu ihrer Zeit einen wesentlichen Fortschritt auf unserem Gebiete bedeutet hat. Wenn ein solcher Fachmann an die Bearbeitung einer weiteren Säure des Weines geht, so verdient die Veröffentlichung schon an und für sich besondere Beachtung. Dann aber nimmt das Kunz'sche Verfahren insofern eine Sonderstellung unter den hier besprochenen ein, als sein Urheber sich bewußt zu den Lösungstheorien in Gegensatz stellt. Sagt doch Kunz an einer Stelle⁶⁾ ausdrücklich, daß er die Möglichkeit einer Trennung von freier Weinsäure, Weinstein und weinsaurem Kalk im Weine vorsieht, „trotzdem dies auf Grund der Ionenanschauung von mehreren Seiten verneint wird“⁷⁾.

Der Arbeitsgang des Kunz'schen Verfahrens ist der folgende⁸⁾:

„Für die Bestimmung im Weine werden 50 ccm Wein in eine Porzellanschale gebracht und nach Zusatz von genau 3 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure und 2 ccm 20%iger Chlorkaliumlösung auf dem Wasserbade auf ungefähr 10 ccm abgedampft. In einer zweiten gewogenen Porzellanschale werden gleichfalls 50 ccm Wein, jedoch ohne Zusatz, soweit abgedampft, daß das Gewicht des Abdampfückstandes 10 g beträgt. Ist dies nicht der Fall, so wird entweder weiter abgedampft oder das fehlende Gewicht durch Zusatz von destilliertem Wasser ergänzt. Beide Abdampfückstände werden langsam, unter lebhaftem Umrühren mit je 100 ccm Alkohol von 96 Raum-% versetzt und etwa 12 Stunden der Ruhe überlassen. Darauf werden die Niederschläge abfiltriert, sorgfältig mit Alkohol gewaschen, in die gleichfalls mit Alkohol ausgespülten Schalen zurückgebracht und nach dem Lösen in heißem Wasser mit $\frac{1}{10}$ N.-Lauge austitriert. Man erhält dabei die Gesamtweinsäure und die als Weinstein bestimmbare Weinsäure. Das Gesamtfiltrat von der Weinsteinbestimmung wird in einem Erlenmeyer'schen Kolben gesammelt und unter Umschwenken mit 2 ccm 20%iger Chlorkaliumlösung versetzt. Nach 12-stündigem Stehen werden genau 2 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure zugesetzt, worauf der vorfindliche Niederschlag abfiltriert werden kann. Nach dem gründlichen Waschen mit Alkohol wird der Niederschlag

¹⁾ Arch. f. Chem. u. Mikroskop. 1915, 8, 51—61.

²⁾ Diese Zeitschr. 1901, 4, 673—683.

³⁾ Diese Zeitschr. 1903, 6, 721—729.

⁴⁾ Arch. f. Chem. u. Mikrosk. 1914, 7, 285—299.

⁵⁾ Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 43, 749 und 44, 243.

⁶⁾ A. a. O. 55.

⁷⁾ Beispielsweise von W. J. Baragiola, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1913, 51, 289—291.

⁸⁾ Wörtlich nach Kunz, a. a. O. 55.

in den gleichfalls mit Alkohol ausgespülten Kolben zurückgebracht, in heißem Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ N.-Lauge austitriert. Hierbei erhält man die als freie Säure bestimmbare Weinsäure. Aus der Differenz der Summe der beiden letzteren Bestimmungen einerseits und der Gesamtsäurebestimmung andererseits ergibt sich diejenige Menge von Weinsäure, die im Weine an Erdalkali gebunden angenommen werden muß.“

Nach eigenen Angaben von Kunz¹⁾ beruht das Verfahren zunächst darauf, daß man, um die gesamte Weinsäure zu bestimmen, sich bestrebt, die freie Weinsäure und das weinsaure Calcium vollständig in saures weinsaures Kalium überzuführen und dieses mittels Alkohols auszufällen, dabei jedoch die Bildung von saurem äpfelsaurem Kalium, das in Alkohol auch ziemlich schwer löslich ist, zu verhindern. Um das zu erreichen, setzt Kunz Salzsäure in bestimmter Menge und einen Überschuß von Kaliumchlorid zu. Zu dieser Vorschrift gelangte er auf Grund der folgenden Versuche²⁾.

Wenn man zu einer wässerigen Lösung von Weinstein Salzsäure gibt und dann den Weinstein mit Alkohol ausfällt und bestimmt, so erhält man zu wenig Weinstein. Je mehr Salzsäure zugegeben worden war, desto größer wird der Fehler bei der Weinsteinbestimmung, indem immer mehr Weinstein von der Salzsäure zerlegt wird. Fügt man aber außer der Salzsäure noch einen beträchtlichen Überschuß an Kaliumchlorid hinzu, so erhält man bei Anwendung eines nicht allzu großen Überschusses an Salzsäure (nach Kunz bis zu 3 ccm $\frac{1}{2}$ N.-HCl auf 10 ccm Flüssigkeit) richtige Werte. Ist die Menge der zugefügten Salzsäure größer, so ergeben sich auch bei Gegenwart von Kaliumchlorid falsche Zahlen. Andererseits gelingt es aber, selbst größere Mengen von freier Weinsäure, sofern nach Kunz nicht mehr als 3 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure, wohl aber ein entsprechender Überschuß an Kaliumchlorid zugesetzt worden sind, vollständig in Weinstein überzuführen, trotzdem hierbei durch Umsetzung von Weinsäure mit dem Kaliumchlorid sehr viel größere Mengen an Salzsäure frei werden, als bei den Versuchen mit Weinstein selbst, wo schon 2 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure bei Abwesenheit von Kaliumchlorid genügten, um die Fällung unvollständig zu gestalten.

Wir glauben, die Wirkung eines Zusatzes von Salzsäure und von Kaliumchlorid auf die Fällung des Weinstein durch die folgende Zusammenstellung eigener Untersuchungsergebnisse noch übersichtlicher darlegen zu können, als sie aus den von Kunz gebrachten Beispielen sich ergibt. Zu unseren Versuchen verwendeten wir einerseits eine wässrige Lösung, die im Liter 10 g Weinstein enthielt (Reihe A), andererseits eine solche mit 8 g Weinsäure im Liter (Reihe B). Die Molekulargewichte von Weinstein (188) und von Weinsäure (150) stehen zueinander fast genau eben im Verhältnis von 10 zu 8, sodaß also beide Lösungen 8 g gesamte Weinsäure im Liter enthalten. Aus diesen zwei Lösungen fällten wir den Weinstein nach den Angaben von Kunz aus, aber unter Anwendung von wechselnden Mengen an $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure und an 20% iger Kaliumchloridlösung. Die Ergebnisse sind zum besseren Vergleich überall als Weinsäure ausgedrückt.

¹⁾ A. a. O. 51.

²⁾ A. a. O. 52. Siehe dort die zahlenmäßigen Angaben von Kunz.

Versuche.

Versuch 1	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	0	2	4	6
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	0	0	0	0
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	7,54	7,52	7,28	7,00
Versuch 2	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	0	0	0	0
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	0	2	4	6
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	7,60	7,68	7,70	7,72
Versuch 3	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	5	10	20	30
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	0	0	0	0
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	7,14	6,66	5,98	3,34
Versuch 4	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	0	0	0	0
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	5	10	20	30
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	7,62	7,60	7,62	7,64
Versuch 5	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	3	3	3	3
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	0	1	2	4
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	7,32	7,80	7,82	7,90
Versuch 6	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	3	3	3	3
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	5	10	20	30
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	7,84	7,74	7,82	7,88
Versuch 7	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	5	5	5	5
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	5	10	20	30
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	7,94	7,96	7,96	7,96
Versuch 8	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	10	10	10	10
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	5	10	20	30
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	7,66	7,66	7,72	7,72
Versuch 9	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	30	30	30	30
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	1	2	4	6
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	4,66	3,96	4,88	5,34
Versuch 10	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (ccm)	30	30	30	30
Reihe A	„ „ 20 %-iger KCl-Lösung (ccm)	5	10	20	30
„ B	Wiedergefundene Weinsäure (g im l)	5,50	5,38	6,58	5,92
	„ „ „	2,70	4,18	3,37	4,60

Aus diesen Zahlenwerten ergibt sich, daß bei Anwesenheit von geringen (Versuch 1) und von größeren (Versuch 3) Mengen an Salzsäure, aber ohne Gegenwart von Kaliumchlorid die Fällung der Weinsäure als Weinstein um so unvollständiger ist, je mehr Salzsäure zugegeben wurde. Bei Anwesenheit von Salzsäure, aber mit

einem geringeren (Versuch 2) oder größeren (Versuch 4) Zusatz an Kaliumchlorid erfolgt die Ausfällung ziemlich vollständig. Die Abweichungen vom wahren, 8 g gesamte Weinsäure im Liter betragenden Werte sind offenbar dadurch bedingt, daß Kaliumbitartrat in den betreffenden Flüssigkeiten auch bei Gegenwart von Kaliumchlorid nicht ganz unlöslich ist und daß man hier im Gegensatz zu den früheren Bestimmungsverfahren keine Korrektur für diese Löslichkeit anbringt. Die Schwankungen der Abweichungen werden von Versuchsfehlern beeinflußt, die durch den Umstand, daß von 50 ccm auf 1 Liter umgerechnet wird, stark vergrößert erscheinen. Bei Gegenwart von nicht übermäßigen Mengen an Salzsäure nimmt zunächst mit steigendem Zusatz von Kaliumchlorid (Versuche 5 und 7) die Zuverlässigkeit des Verfahrens rasch zu; einen großen Überschuß an Kaliumchlorid zu verwenden (Versuch 6) ist unnütz. Bei Gegenwart von sehr viel Salzsäure ist die Wirkung von kleinen oder großen Mengen Kaliumchlorid ungenügend (Versuche 8, 9 und 10). Die von Kunz gewählten Versuchsbedingungen, nämlich Zusatz von 3 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure und von 2 ccm 20 %-iger Kaliumchloridlösung (Versuch 5, drittes Beispiel) erweisen sich als recht praktisch ausgesucht. Immerhin darf man nicht etwa meinen, die Höchstgrenze für den zulässigen Zusatz an Salzsäure betrage genau 3 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure. Es ist vielmehr ersichtlich (Versuch 7), daß auch etwas stärkere Zugaben von Salzsäure bei Anwesenheit von genügenden Mengen Kaliumchlorid die Fällung des Weinsteines noch nicht behindern. Was die zunächst etwas auffallende Erscheinung betrifft, daß die Gegenwart eines größeren Überschusses von Salzsäure weit schädlicher ist, wenn diese Säure als solche einer Weinsteinlösung zugefügt worden ist, als wenn sie durch Umsetzung von Weinsäure und Kaliumchlorid erst entsteht, dürfte die Erklärung dieses Verhaltens wohl darin liegen, daß im ersten Falle die Gesamtmenge der Salzsäure von Anfang an zugegen ist und daher besonders die Einleitung der Fällung stark verzögert und behindert, während im zweiten Falle die Salzsäure erst bei der Umsetzung der Weinsäure und des Kaliumchlorids entsteht und deshalb gerade zu Beginn, wo sie erst in geringen Mengen vorhanden ist, das Eintreten der Fällung nicht zu verzögern oder zu hemmen vermag.

Auffallender ist die Erscheinung, daß die zersetzende Wirkung der Salzsäure auf den Weinstein durch Kaliumchlorid aufgehoben wird. Dies hat Kunz wohl im Auge, wenn er sagt¹⁾: „Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens der Salzsäure und des Chlorkaliums der Weinsäure und dem Weinstein gegenüber kann ich nicht angeben. Ich nehme an, daß sich hierbei eine Doppelverbindung von Salzsäure und Chlorkalium, also ein saures Salz bildet, wie dies beispielsweise für Fluorkalium-Fluorwasserstoffsäure bekannt ist, indem letztere Verbindung sogar in krystallinischem Zustande erhalten werden kann.“

Es soll zunächst versucht werden, die von Kunz vermißte Erklärung zu geben, warum die zersetzende Wirkung der Salzsäure auf den Weinstein durch Zusatz von Kaliumchlorid aufgehoben wird. Die von Kunz gewissermaßen als Notbehelf herangezogene Annahme der Bildung eines sauren Salzes zwischen Salzsäure und Kaliumchlorid, ähnlich den bekannten Verbindungen zwischen Fluorwasserstoffsäure und Kaliumfluorid ist wohl kaum zutreffend. Aber auch, wenn eine solche Verbindung hier bestände, würde deren Bildung die von Kunz als „merkwürdiges Verhalten“ bezeichnete Erscheinung nicht ohne weiteres erklären.

¹⁾ A. a. O. 53.

Denkt man an die Lösungstheorien, so könnte man auf den ersten Augenblick versucht sein zu sagen, die Dissoziation bzw. die Stärke der Salzsäure werde hier durch den Zusatz von Kaliumchlorid zurückgedrängt bzw. die Salzsäure geschwächt, ähnlich wie die Stärke der Essigsäure durch die Gegenwart eines Acetates vermindert wird. Von dieser letzteren Erscheinung macht man ja gerade bei der Essigsäure in der analytischen Chemie häufig praktisch Gebrauch. Aber die Rückdrängung der Säuredissoziation durch gleichionige Salze tritt nur bei schwachen Säuren, nicht bei starken auf. So sagt z. B. W. Böttger¹⁾ in seinem Lehrbuche der analytischen Chemie vom Standpunkte der Ionenlehre: „. . . Essigsäure übt in Gegenwart eines Acetates viel schwächere Wirkungen aus, während die Eigenschaften von Salzsäure durch Chloride nicht in merklichem Betrage geschwächt werden.“ Richtiger sollte gesagt sein, daß gewisse Eigenschaften der Salzsäure durch Chloride merkwürdigerweise noch wesentlich verstärkt werden.

Es sei das letztere zunächst durch einige Messungen belegt. In verschiedenen der von Kunz oder bei unseren weiteren Nachprüfungen versuchsweise zur Fällung des Weinstein mit Alkohol verwendeten Medien wurde die Konstante (k) der Saccharoseinversionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur (t) von rund 33° , nämlich in dem mit siedendem Äther gefüllten Thermostaten, bestimmt. Wir fanden

Lösung von 2 ccm $\frac{1}{2}$ N.-HCl		in 10 ccm H_2O	t	k
„ „ 3 „ „ „		„ 10 „ „	32,9 ^o	0,00251
„ „ 3 „ „ „	+ 0,4 g KCl	„ 10 „ „	32,9	0,00392
„ „ 3 „ „ „	+ 1,2 „ „	„ 10 „ „	33,3	0,00499
„ „ 3 „ „ „	+ 1,2 „ „	„ 10 „ „	33,2	0,00686
„ „ 4 „ „ „	+ 0,4 „ „	„ 10 „ „	33,2	0,00654

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Stärke der Salzsäure durch Kaliumchlorid in der Tat sehr kräftig vermehrt wird. Näheres über diesen Einfluß von Neutralsalzen auf die Saccharoseinversion findet man in Arbeiten von J. Spöhr²⁾ und von S. Arrhenius³⁾. Es handelt sich um eine vom theoretischen Standpunkte auch jetzt immer noch rätselhafte Erscheinung, deren Erörterung um so weniger hierher gehört, als dieselbe bei den Versuchen von Kunz sicher nicht in Frage kommt. Denn, wenn die Salzsäure an und für sich schon zufolge ihrer Stärke den Weinstein bei dieser Bestimmung teilweise zersetzt, kann selbstverständlich der Zusatz von Kaliumchlorid nicht dadurch vorteilhaft wirken, daß er die Stärke der Säure noch mehr erhöht. Es muß also nach einer anderen Erklärung für die Wirkung des Kaliumchlorids gesucht werden.

Eine sehr naheliegende Deutung ist die, daß es sich um eine einfache Beeinflussung der Löslichkeit des Weinstein in der alkoholischen Salzsäure durch das Kaliumchlorid handelt. Dabei sind es die Kaliumionen des zugefügten Kaliumchlorids, die zur Wirkung kommen. Setzt man dieses zu der Lösung, welche teilweise Kaliumionen schon vom Weinstein her enthält, so vermehrt sich also die Konzentration der Kaliumionen, sodaß die Dissoziation des Weinstein und damit auch dessen Löslichkeit herabgesetzt wird. Die Fällung wird dadurch eine viel vollstän-

¹⁾ Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre, 2. Aufl., Leipzig 1908, S. 65.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1888, 2, 194—217.

³⁾ Ebenda 1889, 4, 226—248. Vgl. auch die neueren Veröffentlichungen von H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. 1915, 37, 2460—2482; Chem. Centrbl. 1916, I, 359.

digere. Daß es sich hier um diese Erscheinung handelt, geht aus folgenden Versuchen hervor.

In einer wässerigen Lösung, welche rund 3 g Weinstein im Liter enthielt, wurde dieser nach Kunz bestimmt, aber an Stelle von Kaliumchlorid gelangten äquivalente Mengen je von Kaliumjodid, Natriumchlorid und Natriumjodid zur Verwendung. Wir fanden

nach Kunz, aber statt mit KCl, mit KJ	2,90 2,90	}	im Mittel 2,90 g Weinstein im Liter			
" " " " " " " NaCl	2,33 2,18					
" " " " " " " NaJ	2,52 2,50	}	" "	2,26 g	"	" "
			" "	2,51 g	"	" "

Kaliumjodid vermag also bei dieser Bestimmung Kaliumchlorid zu ersetzen, dagegen erhält man mit Natriumchlorid und mit Natriumjodid zu niedrige Werte. Hieraus sieht man, daß es darauf ankommt, daß das Kaliumion in genügender Konzentration zugegen sei.

Unbewußt hat also Kunz sein Verfahren zur Bestimmung der gesamten Weinsäure auf folgenden zwei sehr günstigen Umständen aufgebaut. Er nimmt erstens die Fällung der Weinsäure in einer salzsauren, also sehr stark sauren Lösung vor, deren Wasserstoffionenkonzentration durch Zusatz von Kaliumchlorid noch erhöht wird, sodaß sicher kein saures äpfelsaures Kalium auszufallen vermag. Zweitens gestaltet er die Fällung unter Aufhebung der lösenden Wirkung der Salzsäure auf den Weinstein dadurch quantitativ, daß er durch starke Zufuhr von Kaliumionen die Dissoziation und dadurch die Löslichkeit des Weinsteins sehr stark herabsetzt, ohne andererseits befürchten zu müssen, durch den Zusatz von Kaliumchlorid die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung zu vermindern, indem der Säuregrad im Gegenteil sogar noch erhöht wird. Es ist dies ein Schulbeispiel dafür, wie die praktischen Analytiker Schwierigkeiten empirisch zu lösen nicht nur verstanden, sondern jetzt noch verstehen. G. Lunge hätte dieses Beispiel in dem heftigen Streite¹⁾ über physikalische Chemie und analytische Chemie, den er vor über zehn Jahren mit F. W. Küster geführt hat, gewiß verwertet. Sein Gegner hätte aber darauf hinweisen können, daß der von Kunz versuchte Arbeitsgang wohl einen Teil des Problems löst, der ganzen Frage aber dennoch nicht gerecht zu werden vermag, weil einige Lehren gerade der physikalischen Chemie nicht berücksichtigt worden sind, wie wir im folgenden noch ausführen werden.

Im weiteren Verlaufe seiner Arbeit zeigt Kunz²⁾ zunächst noch, daß, auch wenn weinsaures Calcium in der Lösung vorhanden ist, die gesamte Weinsäure vollständig als Weinstein ausgefällt wird. Auch das ist nach dem zuvor gebrachten ohne weiteres verständlich. Wegen der hohen Wasserstoffionenkonzentration der Lösung kann das Calciumtartrat nicht als solches ausfallen. Zuzufolge der Anwesenheit von großen Mengen an Kaliumionen werden auch die aus dem Calciumsalz stammenden Tartrationen zu undissoziierten und daher weniger löslichen Weinsteinmolekeln zusammengeedrängt. Ferner weist Kunz³⁾ nach, daß auch größere Mengen freier Äpfelsäure

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1899, 19, 21 und 22.

²⁾ A. a. O. 53.

³⁾ Ebenda.

und anderer im Weine vorkommender organischer Säuren die Fällung der gesamten Weinsäure als Weinstein nicht zu beeinträchtigen vermögen. Das ist wiederum aus dem früher Gesagten erklärlich. Wenn sogar die starke Wasserstoffionenkonzentration der noch durch Neutralsalze verstärkten Salzsäure die Fällung nicht behindert, werden die sehr viel schwächeren und durch die Gegenwart gleichioniger Neutralsalze noch mehr geschwächten organischen Säuren in keiner Weise störend wirken können. Andererseits ist eine Beeinflussung der Richtigkeit der Bestimmung etwa dadurch, daß saures äpfelsaures Kalium oder irgend ein anderes in Alkohol nicht leicht lösliches organisches Salz mit dem Weinstein ausfallen könnte, wie schon früher ausgeführt, bei dem hohen Säuregrade der Lösung nicht zu befürchten.

Kunz stellt eine wässrige Lösung her¹⁾, welche in 500 ccm enthält:

2,118 g	Weinsäure
1,617 „	Weinstein
0,622 „	weinsaures Calcium
3,0 „	Äpfelsäure
2,0 „	Milchsäure
1,0 „	Bernsteinsäure

und sagt dann²⁾:

„Nach den jetzt geltenden Anschauungen können in der wässrigen Säurelösung des vorherigen Versuches die freie Weinsäure, der Weinstein und der weinsaure Kalk nicht mehr als solche bestehen, indem sie in Ionen gespalten sind. Wird aber eine derartige Lösung eingengt und mit Alkohol versetzt, so tritt wieder eine Vereinigung der Kalium- und der Kalkionen (soll heißen Calciumionen) mit den Säureionen der Weinsäure ein und es wird sich saures weinsaures Kalium und neutraler weinsaurer Kalk abscheiden, soweit eben Kalium- und Kalkionen (Calciumionen) zu dieser Bildung verfügbar waren, während die Ionen von noch etwa vorhandener Weinsäure sich in der alkoholischen Flüssigkeit vorfinden werden. Darin liegt eine Möglichkeit, die freie Weinsäure, den Weinstein und den weinsuren Kalk wieder in den gleichen Mengen aufzufinden, in welchen sie früher im Wasser gelöst worden sind.“

Kunz zeigt dies dann, indem er die bezüglichen Bestimmungen ausführt³⁾ und findet in der Tat die angewandten Mengen von freier Weinsäure, Weinstein und weinsaurem Kalk wieder, nämlich

2,109 g	Weinsäure ⁴⁾
1,692 „	Weinstein
0,657 „	weinsaures Calcium.

In diesem Zusammenhange stellt Kunz dann die eingangs schon teilweise angeführte Behauptung⁵⁾ auf: „Aus den vorliegenden Zahlen geht hervor, daß man freie, halbgebundene und gebundene Weinsäure, die nebeneinander in Wasser gelöst wurden, auf einfache Weise ziemlich richtig bestimmen kann, trotzdem dies auf Grund der Ionenanschauung von mehreren Seiten verneint wird.“ Hier verfällt Kunz in einen Trugschluß.

¹⁾ A. a. O. 53.

²⁾ A. a. O. 54.

³⁾ A. a. O. 55.

⁴⁾ Bei Kunz scheint hier ein Druckfehler vorzuliegen. Die Werte für angewandte und gefundene Menge an freier Weinsäure dürften verwechselt worden sein. In diesem Sinne haben wir berichtet.

⁵⁾ A. a. O. 55.

Man wird ohne weiteres einsehen müssen, daß, wenn man, anstatt die Versuchslösung so herzustellen, wie Kunz es getan hat, das Calcium etwa in Form von milchsaurem Salz und das Kalium als äpfelsaures Salz oder einen Teil vielleicht als bernsteinsaures Salz, dafür aber die gesamte Weinsäure nur in Form von freier Säure zusammengegeben hätte, man nach dem Verfahren von Kunz wiederum die gleichen Mengen für freie Weinsäure, Weinstein und weinsaures Calcium finden würde wie zuvor. Wiederum würden eben die am wenigsten löslichen Salze Weinstein und weinsaures Calcium ausfallen. Es trifft also nicht etwa zu, daß man nach dem von Kunz vorgeschlagenen Verfahren „die freie Weinsäure, den Weinstein und den weinsauren Kalk wieder in den gleichen Mengen aufzufinden vermag, in welchen sie früher im Wasser gelöst worden sind“. Denn eine Lösung, die nach Kunz untersucht immer die gleichen Werte für freie Weinsäure, Weinstein und weinsaures Calcium ergibt, kann in sehr verschiedener Weise zusammengestellt worden sein.

Nun handelt es sich ja aber bei der Untersuchung des Weines überhaupt nicht darum festzustellen, wie der Wein zusammengestellt worden ist, sondern wie er gegenwärtig zusammengesetzt ist. Mit anderen Worten, wir wollen bei der Weinanalyse ermitteln, wieviel freie Weinsäure, Weinstein, weinsaures Calcium sind im Weine als solche bezw. ionisiert enthalten. Wir wollen nicht wissen, wieviel Weinstein und weinsaures Calcium kann man aus dem Weine gewinnen. Wir wollen auch nicht wissen, wieviel freie Weinsäure, Weinstein, weinsaures Calcium usw. muß man mit anderen organischen Säuren und Salzen zusammengeben, um eine Lösung zu erhalten, die in bezug auf ihren Gehalt an organischen Säuren und Salzen dem Weine gleichkommt. Es muß also die weitere Frage aufgeworfen werden: Geben die nach Kunz erhaltenen Werte den wirklichen im Weine vorkommenden Bindungszustand der Weinsäure wieder? Diese Frage ist zu verneinen. Im folgenden soll der Beweis hierfür erbracht werden.

Wir führen diesen Beweis an einem von Kunz gewählten Beispiele durch. Kunz geht von der Annahme¹⁾ aus, daß Weine vorliegen könnten, welche keine freie Weinsäure aufweisen. Er ahmt einen solchen Wein nach, indem er eine wässrige Lösung herstellt, enthaltend in 50 ccm:

Freie Weinsäure	—
Weinstein	0,159 g
Freie Äpfelsäure	0,102 „
Saures äpfelsaures Kalium	0,128 „
Milchsäure	0,200 „
Bernsteinsäure	0,050 „
Im ganzen	0,639 g

Nach den Anschauungen der Lösungstheorien wird das in diesem Gemenge vorhandene Kation, das Kalium, nicht nur mit der Weinsäure und der Äpfelsäure verbunden bleiben, sondern es muß sich auf sämtliche Säuren verteilen. An anderer Stelle haben C. von der Heide und W. J. Baragiola²⁾ gezeigt, wie man unter erweiterter Anwendung eines von A. Quartaroli³⁾ angegebenen Rechenverfahrens ermitteln kann, welches der Bindungszustand der Säuren und Basen in einer solchen

¹⁾ A. a. O. 56.

²⁾ Landw. Jahrb. 1910, 39, 1021—1081.

³⁾ Staz. sperim. agrar. ital. 1907, 40, 321—350.

Lösung sein muß. Führt man diese Rechnung für den vorliegenden Fall aus, so findet man:

Säuren	Gesamte	Gebundene od. halbgebundene		Freie	Von der gesamten Säure sind frei %
		nicht- titrierbare	titrierbare		
		Millivale in 50 ccm			
Weinsäure	1,68	0,525	0,525	0,630	37
Äpfelsäure	3,00	0,605	0,605	1,790	60
Milchsäure	2,22	0,416	—	1,804	81
Bernsteinsäure . . .	0,85	0,044	0,044	0,762	90
Gesamte organische Säuren.	7,75	1,590	1,174	4,986	64
		6,160			
		Gramme in 50 ccm			
Weinsäure	0,125	0,039 ₅	0,039 ₅	0,047	37
Äpfelsäure	0,201	0,040 ₅	0,040 ₅	0,120	60
Milchsäure	0,200	0,038	—	0,162	81
Bernsteinsäure . . .	0,050	0,002 ₅	0,002 ₅	0,045	90
Gesamte organische Säuren.	0,577	0,120 ₅	0,082 ₅	0,374	65

Daraus berechnet sich weiterhin, daß in der Lösung die Gegenwart der folgenden Säuren und Salze, natürlich teilweise im Ionenzustande, angenommen werden kann:

Kaliumbitartrat	0,099 g
Freie Weinsäure	0,047 „
Kaliumbimalat	0,104 „
Freie Äpfelsäure	0,120 „
Kaliumlactat	0,055 „
Freie Milchsäure	0,162 „
Kaliumbisuccinat	0,007 „
Freie Bernsteinsäure	0,045 „
Im ganzen	0,639 g

Man sieht, daß die so berechnete Zusammensetzung der Lösung völlig von derjenigen, die Kunz annimmt, abweicht. Kunz glaubt z. B., die Lösung enthalte keine freie Weinsäure, weil zu ihrer Herstellung keine verwendet worden ist, während nach der von uns vertretenen Auffassung 37% der in dieser Lösung vorhandenen Weinsäure frei sind.

Nun könnte man folgendes entgegnen. Wenn, wie Kunz¹⁾ sagt, „nach den jetzt geltenden Anschauungen in der wässrigen Säurelösung die freie Weinsäure, der Weinstein und der weinsäure Kalk nicht mehr als solche bestehen können, indem sie in Ionen gespalten sind“, so ist es eigentlich müßig nachzuforschen, ob in der Lösung die angewandten oder die wie oben berechneten Säuren und Salze zugegen sind. In beiden Fällen würden ja nur Ionen vorhanden sein, und es käme

¹⁾ A. a. O. 54.

für die Beurteilung des jetzigen Zustandes der Lösung auf dasselbe heraus, aus welcher Säure- und Salzgruppierung diese Ionen entstanden sind. Die angeführte Behauptung von Kunz trifft aber in diesem Umfange nicht zu. Nur bei sehr weitgehender Verdünnung und bei starken Säuren findet eine ziemlich vollständige Spaltung nicht nur der Salze, sondern auch der Säuren selbst statt. So ist es allerdings praktisch ziemlich gleichgültig, ob man z. B. in einer stark verdünnten Lösung die Gegenwart von Natriumchlorid und von Salpetersäure oder von Natriumnitrat und von Salzsäure annimmt¹⁾. Tatsächlich werden in beiden Fällen fast nur die Ionen H, Na, Cl, NO₃ vorhanden sein. Anders aber in Lösungen von organischen Säuren und ihren Salzen. Die organischen Salze sind in den Verdünnungen, die beim Weine in Betracht kommen, zwar auch, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, ziemlich gleichmäßig zu etwa 90 % in Ionen gespalten. Die Säuren jedoch sind sehr viel weniger dissoziiert als die Salze und dazu noch unter sich verschieden stark. Es hat also tatsächlich auch einen praktischen Sinn, zu ermitteln, ob eine wässrige Lösung bzw. ein Wein die von Kunz angenommene oder die von uns berechnete Zusammensetzung hat, denn zufolge eben des Umstandes, daß die organischen Säuren ganz verschieden stark und schwächer dissoziiert sind als ihre Salze, wird eine Lösung bzw. ein Wein eine ganz andere Wasserstoffionenkonzentration, also einen anderen Säuregrad oder sauren Geschmack aufweisen müssen, je nachdem die Säuren und Salze in dieser oder in jener Gruppierung vorhanden sind.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration gibt uns ein Mittel, um zu beweisen, daß in der Lösung wirklich der von uns berechnete Bindungszustand der Säuren und Basen und nicht der von Kunz angenommene herrscht. Wir stellten zwei Lösungen her, indem einmal (Lösung A) die 6 von Kunz angewandten Säuren und Salze in eben denselben von ihm benutzten Mengen zu 50 ccm gelöst wurden, während das andere Mal (Lösung B) die 8 von uns berechneten Säuren und Salze in den von uns angegebenen Mengen wiederum zu 50 ccm gelöst wurden. In den beiden Lösungen bestimmten wir die titrierbare Säure (sog. Gesamtsäure) und fanden

Lösung A: Titrierbare Säure = 6,13 ccm N. in 50 ccm,

„ B: „ „ „ = 6,12 „ „ „ 50 „ .

Die titrierbare Säure muß in beiden Fällen ja gleich sein, weil in beiden Fällen die gleichen Mengen Säuren verwendet wurden und die gleiche Menge Kalium nur in verschiedener Weise auf dieselben verteilt worden war.

Weiterhin bestimmten wir auch noch die Alkalität der beiden Lösungen und fanden:

Lösung A: Alkalität = 1,45 und 1,48, im Mittel 1,465 ccm N. für 50 ccm,

Lösung B: Alkalität = 1,58 „ 1,40, „ „ 1,39 „ „ „ 50 „ .

Auch die Alkalität muß in beiden Fällen gleich sein, weil beidemal die gleiche Menge Kalium nur in anderer Verteilung zugegen war. Die erhaltenen Werte liegen auch sämtlich innerhalb der Fehlergrenzen.

Wir ermittelten ferner die Wasserstoffionenkonzentration [H⁺] aus der Konstanten (k) der Saccharoseinversionsgeschwindigkeit bei 76°. Gefunden wurde

Lösung A: $k_{74,2^{\circ}} = 0,00255$, also $k_{76,0^{\circ}} = 0,00296$ [H⁺] = 0,0375 Millimole in 50 ccm,

Lösung B: $k_{73,9^{\circ}} = 0,00257$ „ $k_{76,0^{\circ}} = 0,00306$ [H⁺] = 0,0385 Millimole in 50 ccm.

Hierbei dienten zur Umrechnung der bei der Versuchstemperatur ermittelten

¹⁾ Immerhin sind die Bedenken zu beachten, welche sich hiergegen aus neueren Versuchen von O. Hackl (Verh. geol. Reichsanst. 1914, 79—82; Chem. Centralbl. 1916, I, 403) ergeben.

Konstanten der Inversionsgeschwindigkeit auf die Wasserstoffionenkonzentration die Angaben von Th. Paul und A. Günther¹⁾, wonach für die Zunahme der Temperatur um 0,1° die Inversionskonstante um 0,9% steigt, und von C. Mensio und E. Garino²⁾, wonach in einer alkoholfreien Lösung mit $[H^+] = 1$ Millimol im Liter $k_{76,0^\circ} = 0,003965$ beträgt.

Die beiden in ganz verschiedener Weise hergestellten Lösungen zeigen also die gleiche Wasserstoffionenkonzentration. An und für sich spricht das natürlich weder für die Richtigkeit der Kunz'schen Auffassung, noch für die unserige. Denn es wäre ja auch der Fall denkbar, daß beide Lösungen nicht denjenigen Bindungszustand der organischen Säuren bewahren, nach welchem sie zusammengesetzt worden sind, sondern daß in ihnen ein ganz anderer Gleichgewichtszustand sich einstellt. Aber aus dem Umstande, daß die Wasserstoffzahl in beiden Fällen gleich ist, kann zunächst doch einmal geschlossen werden, daß sowohl die mit den Kunz'schen Säuren und Salzen als die mit den unserigen hergestellten Lösungen ein und denselben Bindungszustand der Säuren und Salze aufweisen.

Wir haben nun ein anderes Mittel zur Hand, um doch zu beweisen, daß dieser gemeinsame Bindungszustand derjenige ist, den wir berechnet haben, und nicht derjenige, den Kunz annimmt. Es geschieht dies in der Weise, daß wir nach dem von P. Dutoit und M. Duboux³⁾ angegebenen Rechenverfahren aus der Gesamtmenge der einzelnen Säuren und aus der Wasserstoffionenkonzentration auf den Bindungszustand der verschiedenen Säuren zurückschließen. Hierzu benötigt man also die Menge der vorhandenen Basen überhaupt nicht. Man geht vielmehr von ganz anderen Unterlagen aus als bei dem Rechenverfahren von A. Quartaroli. Führt man diese Berechnung nach Dutoit und Duboux aus, so erhält man:

Säuren	Gesamte	Gebundene od. halbgebundene		Freie	Von der gesamten Säure sind frei %
		nicht- titrierbare	titrierbare		
		Millivale in 50 ccm			
Weinsäure	1,68	0,497	0,497	0,686	41
Äpfelsäure	3,00	0,560	0,560	1,880	63
Milchsäure	2,22	0,361	—	1,859	84
Bernsteinsäure . . .	0,85	0,037	0,037	0,776	91
Gesamte organische Säuren	7,75	1,455	1,094	5,201	67
			6,295		
		Gramme in 50 ccm			
Weinsäure	0,126	0,037	0,037	0,052	41
Äpfelsäure	0,201	0,038	0,038	0,125	62
Milchsäure	0,200	0,033	—	0,167	83
Bernsteinsäure . . .	0,050	0,002	0,002	0,046	92
Gesamte organische Säuren	0,577	0,110	0,077	0,390	67

¹⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1905, 23, Heft 1, Sonderabdruck S. 18.

²⁾ Ann. d. R. Accad. d'Agric. di Torino 1913, 56, Sonderabdruck S. 51.

³⁾ L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, Lausanne 1912.

Daraus berechnet sich weiterhin, daß in der Lösung die Gegenwart der folgenden Säuren und Salze, natürlich teilweise im Ionenzustande, angenommen werden kann:

Kaliumbitartrat	0,093 g
Freie Weinsäure	0,052 „
Kaliumbimalat	0,098 „
Freie Äpfelsäure	0,125 „
Kaliumlactat	0,047 „
Freie Milchsäure	0,167 „
Kaliumbisuccinat	0,005 „
Freie Bernsteinsäure	0,046 „
Im ganzen	0,633 g

Vergleicht man diese Zahlen mit den von uns nach dem ersten Rechenverfahren ermittelten, so sieht man, daß sie innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmen. Und doch fußen die beiden Rechenverfahren auf vollständig verschiedenen Grundlagen. Man ist also wohl berechtigt, den Schluß zu ziehen, daß in einer nach den Angaben von Kunz hergestellten Lösung nicht, wie Kunz annimmt, diejenigen Bindungszustände der Weinsäure bestehen bleiben, in welchen diese Säure verwendet worden ist und in welchen man sie nach dem Kunz'schen Verfahren wiederfindet, sondern ganz andere Bindungszustände, und zwar gerade diejenigen, die sich nach dem Verfahren von Quartaroli rein rechnerisch oder nach demjenigen von Dutoit und Duboux aus der Wasserstoffionenkonzentration ermitteln lassen. Man ist aber dann weiterhin auch berechtigt zu sagen: die Bindungszustände der Weinsäure, die man im Weine nach Kunz findet, sind nicht diejenigen, in welchen die Weinsäure im Weine enthalten ist, sondern ganz andere. Damit fällt die Brauchbarkeit des Kunz'schen Verfahrens zur Trennung der freien Weinsäure, des Weinstein und der an Erdalkalien gebundenen Weinsäure dahin, wie das nach den in der Einleitung zu unseren Ausführungen gebrachten allgemeinen Erwägungen zu erwarten war.

Die von Kunz an sein Bestimmungsverfahren geknüpften weiteren Erörterungen sind vom Standpunkte der Lösungstheorien aus mehrfach ebenfalls unhaltbar. So wenn er von Weinen spricht¹⁾, welche keine freie Weinsäure enthalten. Wir haben die Unmöglichkeit eines solchen Falles schon eingangs dargelegt. Oder wenn Kunz in einem anderen Falle sagt²⁾: „Nachdem hier freie Weinsäure gefunden wurde, mußte ich annehmen, daß saures äpfelsaures oder milchsaures Kalium nicht vorhanden war.“ Desgleichen wenn er von einem Weine spricht³⁾, in welchem „außer Weinstein, kein organisch gebundenes Kalium vorhanden sein konnte“.

Die Erörterungen von Kunz, ob sich zur Bestimmung der freien Weinsäure im Weine sein Verfahren oder dasjenige von B. Haas, das im Codex alimentarius austriacus⁴⁾ Aufnahme gefunden hat, besser eigne, sind hinfällig, denn beide Verfahren müssen schon allein deswegen, weil sie auf rein analytischer Grundlage fußen, falsche Ergebnisse liefern. Rein analytisch kann man eben nur die gesamte Weinsäure bestimmen. Zu prüfen, ob das hierzu von Kunz vorgeschlagene Verfahren vor demjenigen von Haas oder vor anderen Vorteile aufweist, gehört nicht hierher.

¹⁾ A. a. O. 56.

²⁾ A. a. O. 58.

³⁾ A. a. O. 58.

⁴⁾ Band 1, 363 und 382, Wien 1911.

Schluß.

Schon in der Einleitung zu unseren Ausführungen waren wir zu dem Schlusse gekommen, es sei theoretisch nicht möglich, in einem Weine auf analytischem Wege die Bindungszustände der einzelnen organischen Säuren zu bestimmen. In den drei weiteren Abschnitten unserer Arbeit glauben wir dies auch praktisch bewiesen zu haben und gleichzeitig legten wir dar, daß das Problem dagegen auf physikochemischem Wege gelöst werden könne, wie zuerst A. Quartaroli einerseits, P. Dutoit und M. Duboux andererseits gezeigt haben und wovon unsererseits in verschiedenen Arbeiten schon Anwendung gemacht worden ist.

Soll also der Analytiker von der ganzen Frage nach dem Bindungszustande der einzelnen organischen Säuren im Weine sich abwenden? Soll er diese wissenschaftlich und praktisch so überaus wichtige Frage nur dem Physikochemiker zur Bearbeitung überlassen? Durchaus nicht. Der Physikochemiker wäre für sich allein der gestellten Aufgabe gegenüber ebenso hilflos. Erst wenn der Analytiker den Gehalt des Weines an den einzelnen organischen Säuren festgestellt hat, kann der Physikochemiker durch Rechnung die Bindungszustände ermitteln. Der Analytiker, der also mithelfen will, dieses Gebiet zu bearbeiten, muß seine Aufmerksamkeit der Bestimmung der Gesamtmenge der einzelnen organischen Säuren zuwenden, und nach dieser Richtung bleibt noch sehr viel für ihn zu tun. Kunz selbst hat ja in seiner angeführten Arbeit wiederum versucht, die Bestimmung der gesamten Weinsäure zu verbessern. Und auch für alle übrigen organischen Säuren des Weines steht das Bestimmungsverfahren noch nicht endgültig fest. So haben W. J. Baragiola und O. Schuppli¹⁾ gezeigt, daß selbst ein so elegantes Verfahren, wie die Milchsäurebestimmung nach W. Möslinger²⁾ noch verbesserungsbedürftig und verbesserungsfähig ist. Was wir bis jetzt bei der Weinanalyse als Essigsäure in Rechnung setzen, ist in Wirklichkeit die Summe der flüchtigen Säuren. Hier hat E. Duclaux³⁾ gezeigt, daß man nach dieser Richtung in der Trennung einzelner flüchtiger Säuren weiterzugehen vermag; aber auch sein Verfahren, das z. B. von A. Landolt⁴⁾ auf Fruchtesenzen und Fruchttäher angewendet worden ist, ist wohl noch entwicklungsfähig. Die von C. von der Heide und seinen Mitarbeitern⁵⁾ vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung der Äpfelsäure und Bernsteinsäure im Weine bedeuten zwar gegenüber früher einen großen Fortschritt, sind aber noch zu umständlich, als daß sie auf die Dauer zu befriedigen vermöchten. Was man im Weine als Gerbsäure nach C. Neubauer und J. Löwenthal bzw. nach J. von Schröder⁶⁾ bestimmt, ist sicher eine Summe von verschiedenartigen Verbindungen, die vielleicht nicht einmal alle den Charakter von Säuren haben. Kunz⁷⁾ hat es wahrscheinlich gemacht, daß die Citronensäure wirklich ein normaler Weinbestandteil sein kann, und hat ein schönes Verfahren zu ihrer Bestimmung angegeben. Eine solche ganz neu in die Weinanalyse eingeführte Methode bedarf aber sicher ebenfalls noch der Nachprüfung nach verschiedenen Richtungen.

¹⁾ Diese Zeitschr. 1914, 27, 841—881.

²⁾ Ebenda 1901, 4, 1120—1130.

³⁾ *Traité de microbiologie*, Paris 1900, 3, 385 ff.

⁴⁾ Zur Unterscheidung von natürlichen Fruchtesenzen und künstlichen Fruchttäthern. Dissertation, Techn. Hochschule Zürich 1913.

⁵⁾ Diese Zeitschr. 1909, 17, 291—320; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1912, 51, 628—638.

⁶⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1886, 25, 126.

⁷⁾ Arch. f. Chem. u. Mikroskop. 1914, 7, 285—299.

Und dann bleibt erst noch die Ermittlung und Bestimmung der sonstigen organischen Säuren übrig, deren Gegenwart man im Traubensaft oder im Weine schon vermutet hat.

Es liegt somit dem Analytiker, selbst wenn er bei der Untersuchung des Weines seine Forschertätigkeit nur auf die Bestimmung der organischen Säuren beschränken will, noch ein weites Arbeitsfeld zur Bebauung frei. Um so mehr sollte er es vermeiden, die Bearbeitung so in die Hand zu nehmen, wie es nach den Lehren der physikalischen Chemie von vorneherein aussichtslos erscheint. Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse ist das Bestreben, die Bindungszustände der einzelnen organischen Säuren im Weine auf analytischem Wege zu ermitteln, nicht weniger hoffnungslos, als es etwa der Versuch einer geometrischen Quadratur des Kreises wäre. Von beiden Problemen ist bewiesen, daß sie, dieses auf geometrischem, jenes auf chemisch-analytischem Wege, nicht gelöst werden können.

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

L. Lichtwitz und A. Renner: Über die Temperaturabhängigkeit der Goldzahl und der Viscosität kolloidaler Lösungen. (Zeitschr. physiol. Chem. 1914, **92**, 113—118.) — Es wurde eine große Zahl kolloidaler Lösungen nach der von Zsigmondy angegebenen Methode der Bestimmung der Goldzahl untersucht. Bei den Versuchen über die Temperaturabhängigkeit der Goldzahl zeigte es sich, daß die Schutzwirkung kolloidaler Lösungen mit steigender Temperatur zunimmt; auffallend ist dabei, daß bei der Gelatine und bei dem Serumalbumin die Zunahme keine stetige ist. Die Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Goldzahl geben keinen Aufschluß über die Theorie, doch erfolgen in kolloidalen Lösungen die durch die Goldzahl nachweisbaren Zustandsänderungen in dem Intervall der Temperaturen, in dem die Lebensprozesse ablaufen (38—42°). Verff. untersuchten ferner die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von kolloidalen Lösungen, wobei sie sich des Ostwald'schen Kapillarviscosimeters bedienten. Sie konnten feststellen, daß die Viscosität der Albuminlösung mit steigender Temperatur abnimmt und daß die Temperaturabhängigkeit bei der Albuminlösung innerhalb der Beobachtungsfehler dieselbe ist wie bei reinem Wasser. Es ist also die Änderung der Viscosität mit der Temperatur in verdünnten Albuminlösungen nur durch das Wasser und nicht durch das Kolloid bedingt. Ebenso verhält sich menschliches Blutserum. Hervorzuheben ist noch, daß die Viscositätsänderung des Serums (= der des Wassers) im Fieber eine sehr beträchtliche ist, da zwischen 36 und 43° die Viscosität um 12% abnimmt.

Max Müller.

H. Palme: Über die Adsorption von Elektrolyten und kolloiden Körpern durch Casein. (Zeitschr. physiol. Chem. 1914, **92**, 177—193.) — Verf. beschreibt zunächst das von ihm angewandte Verfahren zur Darstellung von Casein, das im wesentlichen demjenigen von Hammarsten gleicht. Er untersuchte ferner die Einwirkung von gelöster Ferrocyanwasserstoffsäure auf festes Casein. Bei der Bindung der gelösten Säure durch Casein machen sich die chemischen Valenzen des Caseins geltend. Die Kurve stellt nämlich bei niedrigen Säurekonzentrationen die eines hydrolysierbaren Salzes dar und nimmt von einem gewissen Punkt die Form einer Adsorptionskurve an, die sich sowohl der Adsorptionsformel von Arrhenius als derjenigen von Freundlich gut anpassen läßt. Ferner ist die Adsorption von