

deutlich genug hervor. Auch von amtlicher Seite wird den Kaffee-Ersatzmitteln größte Aufmerksamkeit geschenkt; so äußert sich das Kaiserliche Gesundheitsamt¹⁾ wörtlich folgendermaßen:

„Sie bilden einen wichtigen, selbständigen Gegenstand des Handels, werden von weiten Kreisen der Bevölkerung gekauft und teils für sich, teils gemischt mit echtem Kaffee zur Herstellung von Aufgußgetränken verwendet. Einen beachtenswerten Nährwert besitzen sie ebensowenig wie echter Kaffee, sie dienen lediglich als Genußmittel. An ihrer Herstellung hat die einheimische Landwirtschaft ein erhebliches Interesse, da sie die meisten Rohstoffe liefert.“

Leider hat die Güte der Kaffee-Ersatzmittel durch die lange Dauer des Krieges sehr nachgelassen, wie in letzter Zeit bei mehreren Untersuchungen festgestellt wurde; hier hat oft die mikroskopische Prüfung schon hinreichende Anhaltspunkte geliefert. Diese Untersuchungen werden daher unter besonderer Berücksichtigung des mikroskopischen Befundes fortgesetzt und später mitgeteilt werden.

Ein konservativer Redner hat neuerdings im Ernährungsausschuß des Reichstages mit Recht bemerkt, daß die zahlreichen Kaffee-Ersatzmittel zu wenig kontrolliert würden. Von einem Vertreter der Reichsstelle wurde zugegeben, daß dieses Gebiet zur Zeit allerdings noch ziemlich ungeklärt sei, da seine Bearbeitung sehr schwierig wäre. Vorarbeiten zur besseren Beaufsichtigung seien im Interesse der Volksgesundheit im Gange, sodaß diese Verhältnisse voraussichtlich im nächsten Jahr besser würden. Als guter Kaffee-Ersatz habe sich Hafer bewährt.

Bei der Ausführung obiger Analysen hatten wir uns der eifrigen Unterstützung der Herren Eugen Müller und Dr. Ludwig Schweizer zu erfreuen, wofür wir auch an dieser Stelle den Herren unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

¹⁾ „Der Kaffee“. Allgemein faßliche Darstellung der Gewinnung, Verwertung und Beurteilung des Kaffees und seiner Ersatzstoffe. Berlin 1903, S. 103–104.

Die Bestimmung der Milchsäure im Weine nach Möslinger.

Von

Theodor Roettgen.

Mitteilung aus dem Technologischen Institut Hohenheim.
(Vorstand: Prof. Dr. Karl Windisch.)

[Eingegangen am 30. Mai 1917.]

Im Jahre 1912¹⁾ hatte ich in gedrängter Form die Ergebnisse meiner Versuche über die Zuverlässigkeit der Bestimmung der Milchsäure im Weine nach dem Chlorbariumverfahren nach Möslinger, dessen Überprüfung kurz nach Bekanntwerden der Vorschrift im Herbst 1902 aufgenommen wurde, niedergelegt. Der Zweck der Überprüfung, dieses möchte ich voraus bemerken, wurde nach zwei Seiten hin festgelegt und ist dementsprechend ausgeführt worden. Es handelte sich einerseits um die Nachprüfung der einzelnen Phasen der Vorschrift und die daraus sich ergebende notwendig bestimmtere Fassung derselben, dann aber die Erprobung der Zuverlässig-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1912, 24, 113–118.

keit der Vorschrift an Kunstweinen mit bekanntem Milchsäuregehalt. Nachdem nun die mit Kunstweinen ausgeführten Versuche ergeben haben, daß die ihnen zugesetzte Milchsäure sich nach dem Verfahren quantitativ wieder erfassen läßt, und die Durchprüfung der einzelnen Phasen der Vorschrift, in ihren Ergebnissen im Texte kurz niedergelegt, ausgeführt war, glaubte ich einer eingehenden Überprüfung der Vorschrift genügt zu haben, und die dabei gemachten Erfahrungen in der abgeänderten Vorschrift zum Vorschlag bringen zu dürfen.

Nun ist im Jahre 1914¹⁾ eine Arbeit von Baragiola und Schuppli erschienen, die sich gleichfalls mit der Nachprüfung des Verfahrens beschäftigt. Aus zum Teil mit den Zeitverhältnissen in Verbindung stehenden Gründen ist es mir leider erst heute möglich, zu dieser Arbeit Stellung zu nehmen. Bei dem befremdenden Ton und der Art der Kritik in Baragiola und Schuppli's Veröffentlichung hatte ich eine frühere Bezugnahme auf dieselbe für unnötig gehalten. Aus sachlichen Gründen und besonders im Interesse derjenigen Fachgenossen, denen der Gegenstand ferner liegt, möchte ich, bevor ich dem eigentlichen Zwecke dieser Niederschrift näher trete, die in der früheren Arbeit nur kurz angezogenen, zur Änderung der Vorschrift veranlassenden Erfahrungen etwas eingehender mitteilen.

I. Ergebnisse meiner Überprüfung des Verfahrens und die daraus gefolgerten Abänderungsvorschläge.

1. Festlegung der zur Untersuchung nötigen Weinmenge: Möslinger stellt anheim, 50 oder 100 ccm Wein zu verwenden. Da es für die Ergebnisse der Bestimmung nicht gleichgültig sein konnte, die Wahl der zu verwendenden Weinmenge dem Analytiker zu überlassen, so hielten wir es für zweckmäßig, die zur ordnungsmäßigen Untersuchung erforderliche Weinmenge bestimmt in Vorschlag zu bringen. An einer Reihe von Weinen ist dieses insofern geschehen, als neben Bestimmungen aus 50 ccm Wein auch solche mit 100 ccm Wein vorgenommen worden sind. Dabei hat sich ergeben, daß kein Anlaß vorlag, die zu verwendende Weinmenge über 50 ccm hinaus zu steigern; bei dieser Versuchsmenge bleiben zu können, war schon deshalb erwünscht, weil zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine auch diese Menge vorgeschrieben ist. Weitere Gründe gegen die Anwendung von 100 ccm Wein waren in den lästigen größeren Niederschlägen, den kleineren Filtratmengen und in den zur Veraschung kommenden größeren Extraktmengen gegeben. Aus den vergleichenden Versuchen erschien daher eine Versuchsmenge von 50 ccm als zweckmäßig und geboten; diese Menge zu unterschreiten, hielten wir aus Gründen, die unten mitgeteilt werden, für unzulässig.

2. Die Entfernung der flüchtigen Säuren: In meiner Arbeit²⁾ sagte ich, „daß einer einwandfreien Bestimmung der Milchsäure im Weine eine der Flüchtigkeit der Milchsäure Rechnung tragende Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine vorangehen muß.“ Aus diesem Grunde wurden im Interesse der Milchsäurebestimmung im Weine, als auf die Überprüfung der Milchsäurebestimmung vorbereitende Arbeit, eingehende Versuche ausgeführt, die sich vornehmlich auf vergleichende Destillationsergebnisse zwischen Kugelrohr- und Glasperlenaufsatz erstreckten³⁾. Aus

¹⁾ Diese Zeitschrift 1914, 27, 841—881.

²⁾ Diese Zeitschrift 1912, 24, 115.

³⁾ Diese Zeitschrift 1911, 22, 160—170.

diesen Versuchen hat sich ergeben, daß durch den Glasperlenaufsatz, als Ersatz für das übliche Kugelrohr, tatsächlich der Verlust an Milchsäure gemindert und dadurch das Milchsäureergebnis des Weines gebessert werden kann.

3. Die Zugabe von Chlorbarium: Nach der Absättigung des Destillationsrückstandes mit Barytlösung — der Endpunkt der Neutralisation ist, wie Versuche ergaben, am zweckmäßigsten mit Lackmuspapier festzustellen; Phenolphthalein zu verwenden, ist zu widerraten — sollen 5—10 ccm Chlorbariumlösung zugegeben werden¹⁾. Dem Originaltexte nach glaubte ich die Zugabe so verstehen zu sollen, daß bei Anwendung von 50 ccm Wein 5 ccm und bei Verwendung von 100 ccm Wein 10 ccm Chlorbarium zugegeben seien. Nichtsdestoweniger ist neben den gewöhnlich mit 5 ccm Chlorbariumlösung ausgeführten Bestimmungen auch eine Reihe von Versuchen mit Zusatz von 10 ccm Chlorbariumlösung bei gleicher Weinmenge gemacht worden. Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung von 5 ccm Chlorbariumlösung ausreicht; die Resultate der Parallelbestimmungen waren gleich. Eine Überschreitung dieser Menge ist daher nicht nur unnötig, sondern bei der Veraschung sogar direkt hinderlich. Daher sind 5 ccm Chlorbariumlösung vorgeschlagen worden.

4. An weiteren Versuchen ist erkannt worden, daß dem Volumen des Destillationsrestes beim Eindampfen genaue Grenzen zu ziehen sind; es war, wie bereits bemerkt, besonders des Bariummalates wegen hierzu Anlaß gegeben.

5. Bedenken, daß der Niederschlag Bariumlactat zurückhalten könne, sind durch das längere Belassen des Alkohols auf demselben behoben worden.

6. Des weiteren nehme ich Bezug auf die ausführlichen Darlegungen, die sich auf die hier und da auftretenden Trübungen erstreckten und zu dem Vorschlage führten, den Alkohol längere Zeit auf dem Niederschlage zu belassen.

7. Außerdem sei der kleinen verbessernden Hinweise, speziell aber der Verwendung von $\frac{1}{4}$ N.-Salzsäure gedacht.

8. Zuletzt möchte ich auf die Versuche mit wässrigen Milchsäurelösungen, vor allem mit Kunstweinen hinweisen.

Nachdem nun der Beweis erbracht war, daß die Kunstweinen zugesetzte Milchsäure sich quantitativ erfassen läßt, bis zu jener Zeit aber eine andere Vergleichsmöglichkeit über die Zuverlässigkeit der Milchsäurebestimmung im Weine nicht bestand, und die Vorschrift durch die angezogenen Änderungen in eine genauere Fassung gebracht war, glaubte ich einer eingehenden Überprüfung der Vorschrift genügt zu haben.

II. Besprechung der von Baragiola und Schuppli vorgeschlagenen Abänderungen²⁾ des Möslinger'schen Chlorbariumverfahrens und der von ihnen beobachteten Fehler des Verfahrens.

Nach den breiten Ausführungen von Baragiola und Schuppli kann ich mich kurz fassen, um so mehr als sie aus ihnen nur zu den nachfolgenden Abänderungsvorschlägen der Vorschrift gekommen sind. Der Übersichtlichkeit halber werde ich an Hand der von ihnen vorgeschlagenen Abänderungen den Gang des Verfahrens besprechen und dabei auch der von ihnen beobachteten Fehler des Verfahrens Erwähnung tun.

¹⁾ von der Heide (Landwirtschaftl. Jahrbücher 1911, 43, I, Ergänzungsband S. 192) nimmt bei 50 ccm Wein 10 ccm Chlorbariumlösung.

²⁾ Diese Zeitschrift 1914, 27, 877.

1. Die zur Untersuchung vorgeschlagene Weinmenge: Statt 50 oder 100 ccm, wie Möslinger vorschreibt, gehen Baragiola und Schuppli auf 25 ccm Wein herunter, den sie vor der Destillation mit der gleichen Menge Wasser verdünnen. Sie begründen dieses unter C. 4.¹⁾ ihrer Arbeit.

Hierzu habe ich folgendes zu bemerken:

a) Eine ordnungsmäßige Bestimmung der Milchsäure im Weine ist mit einer ordnungsmäßigen Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine untrennbar verbunden. Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine ist für das deutsche Reich die amtliche Vorschrift maßgebend, welche für alle Weine die Anwendung von 50 ccm vorschreibt. Hiervon abzuweichen ist nicht gestattet. Nur eine Ausnahme ist im Gebrauch: die Bestimmung der flüchtigen Säuren bei stichigen Weinen. Diese wird nach dem Vorschlag von G. Morpurgo²⁾ mit je 25 ccm Wein und Wasser ausgeführt. Anschließend daran möchte ich erwähnen, daß Baragiola an anderer Stelle³⁾ eine Verdünnung des Weines mit Wasser für den Chemismus desselben für bedenklich hält.

Wenn man die Mengen an Gesamt-Milchsäure vergleicht, die bei der Destillation von wässrigen Milchsäurelösungen verschiedenen Gehaltes unter Verwendung des Glasperlenaufsatzes ins Destillat übergehen — es sind Lösungen von 0,065 bis 0,5 g verwendet worden —, so zeigen die Verluste an Gesamt-Milchsäure bei allen Versuchen so ziemlich dieselben Ergebnisse, d. h. mit anderen Worten, daß Lösungen mit kleineren Milchsäuregehalten größere prozentuale Verluste an Milchsäure haben als konzentriertere Lösungen.

Ich meine, wenn man schon bei stichigen Weinen die Destillation mit halb mit Wasser verdünntem Weine nur als Nothelf, zur Ausnahme gestattet, so ist einem Vorschlage, der allgemein in dieser Verdünnung die Destillation fordert, zu widerraten, zumal die Unsicherheit, wie oben bemerkt, besteht, daß der verdünnte Wein ebensoviel Milchsäure an das Destillat abgibt wie der ordnungsmäßig destillierte Wein.

b) Auch aus folgenden Gründen ist einer Verwendung von nur 25 ccm Wein nicht zuzustimmen:

Der Gehalt der Weine an Milchsäure schwankt in weiten Grenzen von etwa 0,05 bis 0,6 g in 100 ccm. Wie die kleinen Milchsäuregehalte bei Weinen die höheren überwiegen können, ersieht man aus einer Tabelle im Jahresberichte der Önochemischen Versuchsstation Geisenheim⁴⁾. Unter 168 auf Milchsäure untersuchten Weinen hatten 46 einen Gehalt bis 0,09 g und 95 Weine einen Gehalt von 0,1—0,19 g in 100 ccm. Angenommen, aus einem der Weine, der 0,09 g Milchsäure in 100 ccm enthielt, sollte nach dem obigen Vorschlage, also aus 25 ccm Wein, die Milchsäure bestimmt werden. Diese 25 ccm Wein enthalten 0,0225 g Milchsäure; dieses wäre eine kleinere Menge als die Versuchsfehlerhöhe, die bis 0,03 g anzunehmen ist. Wenn man ferner einen Wein mit einem Gehalte von 0,1—0,19 g, beispielsweise einen solchen mit 0,19 g Milchsäure zur Bestimmung heranzöge, so sind in 25 ccm dieses Weines 0,0475 g Milchsäure vorhanden, ein Gehalt, der knapp über der Höchstfehlergrenze liegt. Bei

¹⁾ Diese Zeitschrift 1914, 27, 854.

²⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1899, 2, 209.

³⁾ Diese Zeitschrift 1916, 31, 207, Zeile 8—10.

⁴⁾ Jahresbericht 1913, S. 133.

Weinen mit so niedrigen Gehalten sind bei der Milchsäurebestimmung bei Verwendung von nur 25 ccm Wein Fehler unvermeidlich¹⁾, die sich bei der Berechnung des Milchsäuregehaltes durch die Multiplikation des Versuchsfehlers in erhöhendem Sinne geltend machen müssen.

2. Die Destillation der flüchtigen Säuren: Hierzu bringen Baragiola und Schuppli nichts Neues; sie stimmen vielmehr mit dem von uns für die Milchsäurebestimmung nach Möslinger zwecks Minderung der Milchsäureverluste zuerst geforderten Glasperlenaufsatz überein und empfehlen einen Hakenaufsatz nach von der Heide. Hiermit wäre der von Partheil²⁾ vorgeschlagenen Beachtung der Flüchtigkeit der Milchsäure bei Bestimmung im Weine zum Teil Rechnung getragen.

3. Der durch Reduktion von überschüssigem Chlorbarium durch Kohle entstehende Fehler: Bei der Zugabe von Chlorbarium verbleibt bei der Umsetzung der organisch-sauren Salze ein Überschuß von Chlorbarium, welcher, wie Baragiola und Schuppli meinen, zum Teil durch die beim Veraschen entstehende Kohle reduziert und bei der Titration mitbestimmt würde, also, in erhöhendem Sinne wirkend, Milchsäure vortäuschen könnte. Die reduzierende Wirkung der Kohle ist mir bekannt; ich habe daher stets beim Veraschen ihr Rechnung getragen und — genau wie Möslinger bereits vorschreibt — verascht, „ohne die Kohle weißzubrennen“.

Um nun den Nachweis zu erbringen, wie groß der reduzierende Einfluß der Kohle auf Chlorbarium wirklich ist, habe ich folgende Versuche angestellt:

a) Versuche mit Kandiszucker: Von der Annahme ausgehend, daß die aus Zucker entstehende Kohle der hierbei in Frage stehenden gleichkommt, wurden vorab solche mit Kandiszucker ausgeführt. Die Aschen sind, um die Höchststeinwirkung der Kohle zu erhalten, alle weiß gebrannt worden.

α) 1 g Kandiszucker wurde in destilliertem Wasser gelöst, in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Alkalität betrug 0,5 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Lauge bei 20 ccm Vorlage.

β) 1 g Kandiszucker, in wenig destilliertem Wasser gelöst, wurde unter Zugabe von 5 ccm 10%-iger Chlorbariumlösung in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Alkalität betrug 0,4 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Lauge bei 20 ccm Vorlage.

b) Versuche mit Zuckerkohle: Den wirklichen Verhältnissen vermeinten wir durch Versuche mit Zuckerkohle noch näher zu kommen. Die Kohle, bezogen von der Firma Merck in Darmstadt, wurde gewaschen verwendet.

α) 1 g Zuckerkohle, fein zerrieben, wurde in einer Platinschale verascht und ergab im Durchschnitt von 4 Bestimmungen bei der Titration eine Alkalität von 0,1 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Lauge.

β) 1 g Zuckerkohle, fein zerrieben unter Zugabe von 5 ccm 10%-iger Chlorbariumlösung eingedampft, verascht und titriert, hatte im Durchschnittsergebnis von 4 Bestimmungen eine Alkalität von 0,3 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Lauge.

γ) Versuche mit 4 g Zuckerkohle, wie unter 2. ausgeführt, zeigten eine Alkalität von 0,4 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Lauge.

Aus diesen Versuchen ergibt sich unter Zugrundelegung des Versuches b und nach Abzug der Alkalität der Zuckerkohle eine Alkalitätserhöhung von 0,2 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Lauge, die, auf Milchsäure bezogen, 0,0045 g ausmachen würde. In der Annahme, daß diese Erhöhung der Milchsäurezahl aus 50 ccm Wein herrührte, wäre auf 100 ccm Wein mit einem erhöhenden Fehler von 0,009 g Milchsäure zu rechnen. Um diese

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 1914, 27, 867, Zeile 6—8.

²⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 1061.

Zahlen richtig verwerten zu können, schien es mir geboten, etwa die Kohlemengen zu kennen, die beim Veraschen der Milchsäureextrakte Einfluß haben können. Ich habe dieses an einigen Weinen ausgeführt und habe besonders solche Weine gewählt, die noch Zucker hatten, nämlich Rheingauer Jungweine. Die Kohlemengen bewegten sich bei Anwendung von 50 ccm Wein zwischen 0,31 und 0,42 g. Bei 2 Weinen bestimmte ich auch die Kohlemengen bei Verwendung von 100 ccm Wein; sie betrugen 0,65 und bei einem Auslesewein 0,9 g.

Ich darf aber bemerken, daß diese Gewichte zu hoch erscheinen, weil sie auch das aus dem Bariumlactat entstandene Bariumcarbonat enthielten; es war meine Absicht, von der ungefähr in Frage kommenden Kohlenmenge Kenntnis zu erhalten; die absoluten Mengen wären aus der Asche nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure zu ermitteln gewesen.

Aus diesen Versuchen geht hinsichtlich des erhöhenden Einflusses der Kohle auf die Milchsäurezahl hervor, daß bei der Annahme von 1 g Kohle auf 100 ccm Wein der Milchsäuregehalt der Weine im ungünstigsten Falle um 0,01 g auf 100 ccm Wein sich erhöhen könnte.

4. „Abänderung des Verfahrens“ [D, 1, b]¹⁾: Über die Erwägung, ob statt Schwefelsäure Salzsäure zu nehmen ist, kann man hinweggehen; diese gehört, da Möslinger Salzsäure vorschreibt, nicht hierher.

5. Weiter sprechen Baragiola und Schuppli (Absatz 4 unter D. „Abänderung des Verfahrens“) von Fehlern, die mit der Zusammensetzung des Weines selbst in Verbindung stehen (C. 11.), die sich nicht vermeiden lassen.

Aus den langen Darlegungen ergeben sich nur folgende Abänderungsvorschläge: Herabsetzung der anzuwendenden Weinmenge auf 25 ccm und Ausfällen des überschüssigen Chlorbariums mit Natriumsulfat.

Bevor ich zusammenfassend zu der Arbeit von Baragiola und Schuppli Stellung nehme, möchte ich folgende Berichtigung ihrer Kritik vornehmen:

Auf Seite 846²⁾ unter 1. kritisieren Baragiola und Schuppli meine Versuche mit wässrigen Milchsäurelösungen unrichtig. Die von mir angegebenen Milchsäuremengen waren nicht im Liter Wasser gelöst, sondern sie sind direkt verwendet worden. Diese Mengen aufs Liter zu beziehen, hätte für die Überprüfung der Vorschrift doch keinen Sinn gehabt. Es sollten, wie im Texte auch vermerkt steht, Lösungen gewählt werden, wie sie im Weine vorkommen. Im übrigen halte ich die Aufrechnung der Ergebnisse nach Prozenten [S. 846 unter 2.a)] in diesem Falle für irreführend. Wenn man bei einem Kunstwein das Ergebnis 0,16 g bei Zugabe von 0,13 g Milchsäure mit 123 % hinstellt, so erscheint die Abweichung groß, während in Wirklichkeit ein Zuviel von 0,03 g auf 100 ccm Wein noch als Versuchsfehler anzusprechen ist.

Den Bedenken von Baragiola und Schuppli hinsichtlich meiner „eingehenden Überprüfung“ der Vorschrift darf ich folgendes entgegenstellen:

Die Wahl und Darlegung der eingehenden Überprüfung eines Verfahrens ist eine persönliche Sache eines jeden Analytikers; der eine zieht eine breite Linie, der andere eine Arbeit in knappem Rahmen vor. Letzten Endes ist der springende Punkt das Ergebnis.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1914, 27, 877.

²⁾ Diese Zeitschrift 1914, 27, 846.

Zuletzt soll noch ein allerdings nebensächlicher Fall für die Art der Kritik von Baragiola und Schuppli erbracht werden: S. 880 beunruhigt sie eine von mir im Jahre 1908 mit vier Stellen angegebene Milchsäurezahl, während sie über von ihnen selbst wiedergegebene 4-stelligen Milchsäurezahlen von Legler (S. 843) schweigend hinweggehen.

III. Besprechung des Verfahrens nach den im Laufe der Jahre gesammelten Erfahrungen, mit besonderer Berücksichtigung der für die Milchsäurezahl in Betracht kommenden Fehler.

Wenn man die Zuverlässigkeit des Verfahrens prüfen will, so muß man vorab folgende Frage beantworten und hieraus seine Rückschlüsse für das Verfahren selbst ziehen: Welche sind die für die Milchsäurezahl in Frage kommenden Fehler, und zwar,

1. welche Einflüsse vermindern das Ergebnis und
2. welche Faktoren erhöhen es?

Zu 1. Bei der Destillation der flüchtigen Säuren gehen Teile der Milchsäure in das Destillat über, die dem Gesamtergebnis entgehen; dieses ist anerkannt. Dieser Verlust wird durch die bekannten dephlegmierend wirkenden Aufsätze gemildert. Nach den Destillationsversuchen mit dem Glasperlenaufsatz mit wässerigen Milchsäurelösungen bewegen sich die Verluste an Milchsäure zwischen 0,025—0,029 g bei angewandten Mengen von 0,065—0,5 g Milchsäure. Wenn man diese Verhältnisse auf den Wein überträgt, so würden bei Jungweinen oder solchen Weinen, bei denen der Zerfall der Äpfelsäure kaum begonnen hat, die Verluste an Milchsäure bei der Destillation prozentisch größer sein als bei solchen Weinen, welche abgebaut sind. Den Verlust der Weine an Milchsäure bei der Destillation der flüchtigen Säure kann man mit 0,02—0,03 g auf 100 ccm Wein annehmen. Dieser Verlust bleibt bei der Berechnung der Gesamt-Milchsäure aber unberücksichtigt.

Eine weitere das Gesamtergebnis ähnlich mindernde Fehlerquelle ist mir nicht bekannt.

Zu 2. Unter den die Milchsäurezahl erhöhenden Faktoren können zwei als möglich in Betracht kommen:

- a) die durch etwaige Reduktion durch Kohle aus Chlorbarium entstehende Alkalität;
- b) die aus den Bariumsalzen der anderen Säuren, welche auch nicht ganz unlöslich sind, entstehende Alkalität.

Die unter a) gekennzeichnete Möglichkeit ist bereits vorher in ihrer Einwirkung beschrieben worden.

Zu b) kommt insbesondere das Bariumsalz der Äpfelsäure in Betracht; dieses Salz hat den größten Anteil am Niederschlage; auch liegt bei ihm die größere Möglichkeit, die Alkalität zu beeinflussen, vor.

Deswegen ist es auch geboten, den Destillationsrückstand nach der Neutralisation nicht auf 25, sondern auf 15 ccm einzudampfen, um dadurch die Alkoholzugabe von 75 auf 85 ccm erhöhen zu können¹⁾.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1915, 30, 297.

Kleine Alkalitätserhöhungen sind unter Umständen zum Teil auf eine kombinierte Wirkung zurückzuführen, indem Einflüsse, wie unter 2a angegeben, mitbeteiligt sein können. Das Bariumsalz der Weinsäure, insbesondere aber das der Bernsteinsäure, kommt der kleinen Mengen wegen weniger in Frage.

Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor, daß bei der Milchsäurebestimmung, da der Verlust an Milchsäure bei der Destillation außer Betracht bleibt, also nicht in Anrechnung auf das Gesamtergebnis kommt, auch eine kleine Erhöhung folgerichtig unberücksichtigt bleiben muß, zumal bei der Aufrechnung der Verlust an Milchsäure immerhin die Erhöhung übersteigt; daher ist eine einseitige Rücksichtnahme auf die durch Nichtausfällung des überschüssigen Chlorbariums bewirkte Erhöhung nicht folgerichtig und als unnötig zu betrachten.

Die Möglichkeit der minimalen Vortäuschung von Milchsäure durch die teilweise Reduktion von Chlorbarium war uns lange bekannt, eine Bezugnahme auf sie ist aber nicht erfolgt, weil von uns der mindernde und erhöhende Faktor als ausgeglichen angenommen wurden. Im übrigen neige ich der Ansicht zu, daß man eine bestehende Vorschrift bei der Nachprüfung nur dann ändern soll, wenn ein dringender Grund dazu vorhanden ist und ein wesentlich besseres Ergebnis erzielt wird.

3. Bemerkungen zu den einzelnen Punkten der Vorschrift. Das Volumen des zu untersuchenden Weines ist auf 50 ccm zu belassen (siehe unter II 1).

Nach der Absättigung mit Barytlauge wird es stets erforderlich sein, einen kleinen Überschuß zuzugeben; jedenfalls ist es notwendig, 15 Minuten lang die alkalische Reaktion in der heißen Lösung aufrecht zu erhalten und dann erst mit $\frac{1}{4}$ N.-Salzsäure wieder zu neutralisieren. Nach meinen Beobachtungen haben Jungweine, insbesondere Rheingauer Weine, einen größeren Bedarf an Baryt zur Wiederabsättigung als abgebaute Weine. Baragiola und Schuppli scheinen abweichender Ansicht zu sein. Meines Erachtens scheinen die Verhältnisse so zu liegen, daß die im Weine frisch gebildete Milchsäure mehr in Anhydridform vorhanden ist, als die schon länger gebildete; mit anderen Worten, es scheint das Anhydrid im Weine langsam verseift zu werden. Ähnliche Erfahrungen habe ich auch bei wässerigen Lösungen gemacht.

Die Zugabe von 5 ccm Chlorbariumlösung ist beizubehalten. Der abgesättigte Wein ist soweit einzudampfen, daß mit dem Spülwasser 15 ccm zur Mischung mit 85 ccm Weingeist zur Verfügung stehen.

Diese kleine, ohne Arbeitsvermehrung mögliche Änderung war, wie bereits früher bemerkt, des Bariummalats wegen geboten. Da es seit meiner letzten Bezugnahme hierauf fortgesetzt möglich war, die zur Untersuchung stehenden Weine soweit einzudampfen, möchte ich das Eindampfen des Weines auf 15 ccm allgemein in Vorschlag bringen.

Die bei dem Versetzen des Destillationsrückstandes mit Weingeist entstehenden Niederschläge bleiben unberücksichtigt. Wie bereits früher mitgeteilt, ist die Größe der Niederschläge sehr wechselnd; bei Jungweinen ist sie am größten, bei älteren Weinen nimmt sie, dem Abbau entsprechend ab.

Zu diesem Zwecke habe ich bei einigen Jungweinen die Fällung in Stehzy lindern vorgenommen und die Höhe der Niederschläge erst nach einem Tage bestimmt. Ihre Volumen bewegten sich zwischen $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$ des Gesamtvolumens. Da es üblich ist, eine aliquote Menge des Filtrates — soviel wie abfließt — zum Eindampfen zu

bringen, so sind, da immerhin bei der Verwendung von aliquoten Mengen Bedenken bestehen, folgende Versuche vorgenommen worden:

Es wurden Bestimmungen aus je 50 ccm Wein ausgeführt, dabei wurde einmal nach der gewohnten Weise das Ergebnis aus dem aliquoten Volumen des Filtrates ermittelt, das zweitemal das beliebig abfließende Filtrat eingedampft, der Niederschlag mit 100 ccm einer Wasser-Alkoholmischung 15:85 ausgewaschen und dem Auszug des ersten Filtrats zugesetzt. Wenn die Weinversuchsmenge ausreichte, wurde die Kontrolle mit der von mir beschriebenen Extraktion mit Schwefelsäure-Zugabe ausgeführt.

Die Ergebnisse waren folgende:

Nr.	Bezeichnung der Weine	Milchsäure, g in 100 ccm, nach Möslinger		Extraktions- verfahren mit Schwefelsäure (g in 100 ccm)
		mit aliquoten Teilen des Filtrates	Niederschlag ausgewaschen	
1	Untertürkheimer	{ 0,41 0,51	0,44 —	— 0,55
2	Felbacher	0,40	0,42	0,43
3	Stuttgarter	0,45	0,46	0,47
4	Honorarwein	0,49	—	0,52
5	Honorarwein	0,29	—	0,29
6	Honorarwein	0,27	0,30	0,29
7	Sylvaner	0,20	0,20	0,22
8	Rheingauer Riesling . . .	0,05	0,05	0,06
9	Rheingauer Riesling . . .	0,08	0,08	0,10
10	Rheingauer Riesling . . .	0,11	0,10	—

Die in der Tabelle niedergelegten Zahlen entsprechen dem Durchschnittsergebnisse von je 2 Bestimmungen. Die Weine Nr. 1, 2, 3, 7, 8, 9 und 10 sind naturrein, Nr. 4, 5 und 6 dagegen sind verschnittene Weine; während Nr. 1, 2 und 3 Weine aus gemischtem Satze darstellen, sind Nr. 8, 9 und 10 reine Rieslingweine.

Aus den Zahlen kann man folgendes schließen:

a) Die aus dem aliquoten Volumen erzielten Zahlen weisen auch mit den durch Auswaschen erhaltenen Resultaten gute Übereinstimmung auf. Teilweise habe ich die Waschflüssigkeit gesondert verascht und ihre Alkalität bestimmt; sie entsprach 0,018 bis 0,022 g Milchsäure in 100 ccm Wein.

Da bei gleich guten Ergebnissen die Bestimmung in dem aliquoten Volumen einfacher ist, so liegt kein Grund vor, von dieser Arbeitsweise abzugehen, zumal etwaige Bedenken dem Abbau des Weines entsprechend mit der Abnahme des Niederschlages und der sich erhöhenden Filtratmenge behoben sind. Bei fast vollständig abgebauten Weinen beträgt die Filtratmenge gewöhnlich gegen 90 ccm. Leicht sich abbauende Weine, beispielsweise solche aus weichen Trauben und besonders Birnen- und Apfelweine, ergeben als fertige Weine bis zu 96 ccm Filtrat.

b) Die Ergebnisse nach Möslinger sind mit den durch Extraktion gefundenen Zahlen gut vergleichbar.

Nachdem ich oben nachgewiesen habe, daß eine etwaige kleine Alkalitätserhöhung unberücksichtigt bleiben muß, weil der Verlust an Milchsäure auch nicht in Rechnung

gestellt wird, blieb mir noch übrig, nach den Abänderungsvorschlägen von Baragiola und Schuppli einen Wein zu untersuchen. Hierzu wurde ein Pfälzerwein, der in hinreichender Menge zur Verfügung stand, herangezogen. Mit 25 und 50 ccm Wein wurden Bestimmungen unter Ausfällung des überschüssigen Chlorbariums vorgenommen und zum Vergleiche ebensolche nach Möslinger und die Kontrolle durch Extraktion ausgeführt.

Das Ergebnis war folgendes: Aus 50 ccm Wein waren die Ergebnisse nach beiden Verfahren genau dieselben, nämlich 0,21 g in 100 ccm; bei den Bestimmungen mit 25 ccm Wein, wie die Anweisung von Baragiola und Schuppli lautet, waren die Ergebnisse nach Möslinger 0,25, nach Baragiola und Schuppli 0,24. Diese Zahlen sind bei der Bestimmung nach Möslinger Durchschnittszahlen von je 3 Bestimmungen, bei der nach Baragiola und Schuppli von je 4 Bestimmungen. Die Kontrolle wurde durch dreitägige Extraktion mit Schwefelsäure durchgeführt; sie ergab 0,21 g in 100 ccm. Daraus ersieht man, daß aus 25 ccm Wein zu hohe Werte gefunden wurden.

Die zufällige Wahl eines so wenig Milchsäure enthaltenden Weines zeigte zur Genüge, wie bedenklich es ist, nur 25 ccm Wein zu verwenden, zumal diese kleine Menge — es handelt sich in diesem Falle um 0,0525 g Milchsäure — noch wesentlich durch die Fällung und Verdünnung mit Natriumsulfatlösung verringert wird.

c) Kontrolle der Milchsäurezahl nach Möslinger: Einen Anhaltspunkt für die Zuverlässigkeit des Verfahrens hatte man bei Wein bis dahin nur in den bei Kunstweinen erzielten Ergebnissen. Wenn die Menge der Zusätze ähnlich wie beim Wein war, konnte man die zugegebene Milchsäure immer wiederfinden. Bei diesen Vergleichen blieb aber immerhin die Frage des Einflusses des Extraktes offen. Die Möglichkeit, die Kontrolle genauer zu üben, ist aber bei der Extraktion gegeben. Ich habe in meiner Arbeit dargelegt, daß das Extraktionsverfahren mit Zugabe von Schwefelsäure stets zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Möslinger'schen Zahlen ergab; die kleinen Differenzen zugunsten des Extraktionsverfahrens beruhen eben auf der einfacheren und theoretisch einwandfreieren Ausführung. Im übrigen ist auch durch die Ergebnisse des Extraktionsverfahrens, bei dem kein Chlorbarium zur Anwendung kommt, der Beweis der Haltlosigkeit von einem erhöhenden Einfluß des Chlorbariums auf die Milchsäurezahl erbracht.

Schlußbemerkung.

Für trockene Weine eignet sich das Chlorbariumverfahren recht gut; ich möchte diesem Ausspruch über die Zuverlässigkeit des Verfahrens, dessen Jos. Trummer sich bediente, voll und ganz zustimmen. Das Verfahren ist seit 1901 im Gebrauch und hat, dieses möchte ich auch hier nochmals aussprechen, der Weinchemie gute Dienste geleistet.

Wenn dem Verluste an Milchsäure bei der Destillation Rechnung getragen wird und außerdem vorsorglich die Fällung mit Alkohol im Verhältnisse von 15:85 ausgeführt wird, so ist an der Originalvorschrift nichts Wesentliches zu ändern.