

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Die Weinsäure-Industrie

[urn:nbn:at:at-ubi:2-6887](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-6887)

Die Weinsäure-Industrie.

Von

Dr. Hermann Rasch,

Königl. Gewerbeinspektor in Berlin.

Die Abfallprodukte der Weinbereitung dienen der Weinsäure-Industrie als Rohmaterial. Aus ihnen werden Weinsäure, Weinstein und einige andere weinsaure Salze, wie Seignettesalz, neutrales weinsaures Kalium, Brechweinstein und Eisenweinstein, technisch gewonnen.

Die Rohmaterialien der Weinsäure-Industrie lassen sich unter den Namen „Weinhefe, Rohweinstein und weinsaurer Kalk“ zusammenfassen; sie werden durch Trocknen oder durch einfache Krystallisations- und Fällungsprozesse aus den Rückständen der Weinbereitung gewonnen. Die Weinsäure ist in diesen Materialien als Weinstein oder als neutrales Calciumtartrat oder als Gemisch dieser beiden Salze enthalten.

Die Weinhefe, der Bodensatz des ausgegohrenen Traubenmostes, ist das wichtigste Rohmaterial. In feuchtem Zustande ist die von dem neuen Wein abgepresste Weinhefe eine zähe, lehmartige Masse von weinähnlichem, gleichzeitig widerlichem Geruche und schmutziggelber bis dunkelrother Farbe. Die Weinhefe wird am Produktionsort getrocknet und zwar möglichst schnell und gründlich, damit der Weinsäuregehalt nicht durch Vegetation von Spalt- und Schimmelpilzen zurückgeht. Die getrocknete Weinhefe ist die übliche Handelswaare. Sie besteht aus gelblichen bis dunkelrothen unregelmässigen Stücken, deren mittlere Grösse etwa einer Walnuss entspricht. Ihr Gehalt an Weinsäure, die in Form von Kaliumbitartrat und neutralem Calciumtartrat vorhanden ist, beträgt etwa 15—30 %, selten bis zu 40 %. Im Uebrigen besteht die Weinhefe aus den getrockneten Hefezellen und enthält ausser kleinen Mengen anorganischer Salze noch zufällige Verunreinigungen, die aus dem Traubensaft oder von den zur Behandlung des Weins verwandten Materialien herrühren (Schalen, Rippen und Kerne der Trauben, Thon, Schwefel und Gyps). Man unterscheidet nach ihrem Ursprungslande

italienische, spanische, französische, österreichisch-ungarische und Levantiner Hefen. Unter dem letzten Namen werden dalmatinische, griechische, türkische, südrussische u. s. w. Hefen zusammengefasst. Die Hefen zeigen nach ihrem Produktionsort einige charakteristische Verschiedenheiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (vergl. darüber Warington, Journ. chem. society 1875, XIII, 925 und Rasch, Fabrikat. d. Weins., Berlin 1897).

Unter dem Namen „Rohweinstein“ werden alle weinsteinhaltigen Rohmaterialien mit mehr als 40 % Weinsäure zusammengefasst. Man unterscheidet Fassweinstein, der durch Ausklopfen von Weinfässern gewonnen wird, und Hefenkrystalle und Tresterfloss, die durch Auskochen und Auskrystallisiren aus Weintrestern und minderwerthigen Hefen dargestellt werden. Die besten halbraffinirten Weinsteine, St. Antimo-Krystalle, bilden das Rohmaterial für die Fabrikation der Crystalli tartari, von Seignettesalz und anderen weinsauren Salzen.

Limo, Sablons und weinsaurer Kalk sind Halbfabrikate, die durch Fällung aus weinsäurehaltigen Laugen gewonnen werden.

A. Die Untersuchung der Rohmaterialien.

Bei dem verhältnissmässig hohen Werthe der Weinsäurerohmaterialien und der oft ungleichmässigen Beschaffenheit der Waarenposten muss die Musterziehung in besonders sorgfältiger Weise vorgenommen werden. Man leert sämtliche Säcke aus und verfährt im Uebrigen wie im allgemeinen Theile beschrieben ist. Die entnommenen Proben werden gemahlen; nöthigenfalls mahlt man das Muster im Laboratorium nochmals mit einer für feines Mehl eingestellten Kaffee- oder Laboratoriumsmühle.

Für die Beurtheilung der Rohmaterialproben ist der Bitartratgehalt und der Gesamt-Weinsäuregehalt wichtig. Der Weinsäuregehalt ist für sämtliche Zweige der Weinsäure-Industrie von Interesse; der Bitartratgehalt kommt für die Darstellung von raffinirtem Weinstein und von anderen weinsteinsauren Salzen in Betracht. Die Analysenergebnisse werden bei der Bitartratanalyse in Procenten Weinstein, bei der Gesamt-Weinsäurebestimmung, der sog. Totalsäure-Analyse, in Procenten Weinsäure angegeben. Es ist im Allgemeinen nicht üblich, den Wassergehalt der Proben bei den Befunden anzugeben, obwohl durch die Vernachlässigung des Wassergehalts nicht nur Analysendifferenzen herbeigeführt werden können, sondern auch ein wesentlicher Faktor für die Beurtheilung eines Rohmaterialpostens ausser Acht gelassen wird. Ungenügend getrocknete Waarenposten gehen durch die Entwicklung von Spalt- und Schimmelpilzen oft in wenigen Wochen um mehrere Pro-

cente im Weinsäuregehalt zurück; selbst einzelne anscheinend gut lufttrockene Weinhefemuster, die in sorgfältig verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt wurden, hatten in 5 Jahren 1—3 % ihres Weinsäuregehalts eingebüsst. Dazu kommt, dass in den ungenügend getrockneten Materialien durch die Pilzvegetation schleimige Körper gebildet werden, die für die spätere Verarbeitung höchst lästig sind. Es wäre deshalb zweckmässig, den bei 100° C. bestimmten Wassergehalt der Proben bei den Analysenbefunden anzugeben.

Sowohl bei der Bitartratanalyse wie bei der Gesamtwoinsäurebestimmung wird die Weinsäure jetzt ausschliesslich als saures Kaliumsalz zur Fällung gebracht, dessen Menge alsdann durch Titration bestimmt wird. Man verwendet zur Titration $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{1}$ Normal-Kalilauge, die unbedingt frei von Kohlensäure sein muss und deren Titer durch reinen, bei 100° C. getrockneten Weinstein bestimmt ist. Die Titrationsen werden in der Siedehitze zu Ende geführt. Als Indikator dient bei der Analyse von Rohmaterialien ausschliesslich violettes oder rötlich violettes Lackmuspapier und zwar muss zur Analyse Lackmuspapier von der gleichen Präparation verwandt werden wie zur Einstellung der Normallauge.

Das Molekulargewicht der Weinsäure ist 150, des Weinsteins 188.

1. Bitartrat-Bestimmung.

Eine annähernde Bestimmung des Weinsteingehalts liefert die einfache Titration. Bei Weinhefen mittlerer Qualität von 20—30% Weinsäure fallen die Resultate wegen des Gehalts an sauren Salzen und sauren organischen Körpern etwa 3—5 % höher aus als der wirkliche Weinsteingehalt; bei unverfälschten Rohweinsteinen ist die Differenz kleiner. Es ist selbstverständlich, dass man durch die Ausführung der Titration etwaige Verfälschungen eines Materials durch sauer reagierende Salze, z. B. Alaun, nicht aufdecken kann.

Auf einer annähernden Bitartratbestimmung beruhen auch einige Methoden, die früher handelsüblich waren: die Glühprobe und die *méthode à la casserole*. Bei der englischen Glühprobe wird das Material verascht, die Asche mit Wasser ausgezogen und das in Lösung gebrachte kohlen-saure Kalium bestimmt; bei der französischen Kasseroleprobe findet ein Auskochen des Materials mit nachfolgender Wägung der aus der Lauge beim Erkalten abgeschiedenen Krystallmenge statt. Die Methoden, deren Ausführung P. Carles (*Les dérivés tartriques*, Paris 1892 und *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1898, S. 183) näher beschreibt, sind nicht brauchbar, weil sie bei zufälligen oder absichtlichen Verunreinigungen des Materials ganz falsche Resultate liefern können.

Bei der von Philip & Co. (*Zeitsch. f. anal. Chem.* 29, 577) an-

gegebenen Methode zur Bitartratbestimmung wird der Weinstein mit Kalilauge genau neutralisirt und aus der abfiltrirten Lösung das Bitartrat durch Essigsäure und Alkohol ausgefällt. Die Resultate fallen, wenn in der Substanz noch andere Calciumsalze, z. B. Gyps, vorhanden sind, unrichtig aus.

F. Klein (Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 379) kocht die zu untersuchende Probe mit Wasser aus, dampft die abfiltrirte Lösung ein und scheidet den Weinstein durch Zusatz von Chlorkalium möglichst vollständig ab. Der gefällte Weinstein wird abfiltrirt und mit einer 10 %-igen, mit Weinstein vorher gesättigten Chlorkaliumlösung ausgewaschen und sodann titirt. Die Klein'sche Methode, die sich an das Warrington'sche Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Weinsäure anlehnt, ist im Handel nicht mehr gebräuchlich, obwohl sie gute Resultate liefert und neuerdings auch noch von Fabre wieder warm empfohlen ist. (Chem.-Ztg. Repert. 1899, S. 4).

Die handelsübliche, sog. Oulman'sche Bitartrat-Bestimmungsmethode beschreibt Dr. Stiefel (Das Raffiniren des Weinstein, Wien 1894) folgendermaassen: „3,76 g des fein gepulverten Weinstein bringt man in eine Literflasche, fügt 750 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und hält höchstens 5 Minuten im Sieden. Man füllt sodann die Flasche mit destillirtem Wasser auf und lässt erkalten. Nach dem Erkalten füllt man genau zur Marke an und filtrirt durch ein trockenes Filter. $\frac{1}{2}$ l des Filtrats wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird noch heiss mit 5 ccm Wasser gut angefeuchtet und nach dem Erkalten mit 100 ccm Alkohol von 95 % gründlich verrührt. Man lässt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und dekantirt den Alkohol durch ein trockenes Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den etwa auf das Filter gekommenen Weinstein mit siedendem Wasser in die Schale zurück, bringt das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 100 ccm und titirt mit $\frac{1}{5}$ Normal-Kalilauge. Zu der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter addirt man 0,2 ccm, um den Verlust durch gelöstes Bitartrat auszugleichen.“

Sämmtliche Bitartrat-Bestimmungsmethoden sind wissenschaftlich nicht genau, weil bei dem Auskochen der Proben Umsetzungen des Weinstein eintreten können. Zu langes Kochen der Muster ist deshalb bei Ausführung der Bestimmungen zu vermeiden.

2. Gesamt-Weinsäurebestimmung. (Totalsäure-Analyse.)

Die älteren, von Dotto Scribani, Scheurer-Kestner und Oliveri angegebenen Methoden, die sich auf Abscheidung und Wägung des Calciumtartrats gründen, sind allgemein verlassen, weil sie unzuverlässig und ungenau sind.

Die erste wissenschaftlich begründete Methode zur Bestimmung der Gesamtweinsäure lieferte Warington (Journ. Chem. Society 1875, S. 925—994). Die Grundzüge des Verfahrens sind: Ausfällen des vorhandenen Kalks als Calciumoxalat durch neutrales oxalsaures Kalium, Neutralisieren der Masse mit Kalilauge, Filtrieren, Abscheiden des Weinsteines in der Lösung durch Citronensäure unter Zusatz von Chlorkalium. Die Methode, die durch eingehende Untersuchungen von Grosjean (Journ. chem. society 1879, S. 341 und 1883, S. 331) und namentlich von A. Bornträger (Ztschr. f. anal. Chem. 25, S. 327 und 26, S. 699) sorgfältig durchgearbeitet wurde, hat sich im Handel gleichwohl nicht behauptet, weil sie zu umständlich ist.

Im Anschluss an eine ursprünglich anscheinend von Jules herührende Methode wurde von der Firma Goldenberg, Géromont & Co. das folgende Verfahren beschrieben, das sich im Handel unter dem Namen „Originalmethode Goldenberg“ eingebürgert hatte (Zeitschr. f. anal. Chem. 22, S. 270). Die Substanz wird mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalium gekocht, wodurch der Kalk als Calciumkarbonat abgeschieden und die Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geführt wird; man filtrirt, fällt einen aliquoten Theil der Lösung durch Essigsäure und Alkohol und titirt den mit Alkohol gewaschenen Weinstein-Niederschlag. Die Methode hat folgende Fehler: der Weinstein ist nicht ganz unlöslich in dem Gemisch von verdünntem Alkohol und Essigsäure; andererseits werden namentlich aus Weinhefe andere saure Substanzen, Pektinkörper, mit ausgefällt und dann als Weinstein mittitirt. Die Resultate waren deshalb durchgehends erheblich höher als der wahre Weinsäuregehalt. Da die Analysenergebnisse von der Grösse des Ueberschusses an angewandtem kohlen-sauren Kalium abhängen und die zur Titration kommenden Weinsteinlösungen stark gefärbt waren, so wichen die Resultate verschiedener Analytiker überdies nicht selten um Procente Weinsäure von einander ab.

Diese Fehler sind vermieden bei der „Salzsäuremethode“, die ebenfalls von der Firma Goldenberg, Géromont & Co. angegeben wurde. Das ursprüngliche Verfahren (Chem.-Ztg. 1888, S. 390) wurde im Jahre 1898 durch nähere Angaben über die Einzelheiten der Ausführung vervollständigt (Zeitschr. f. anal. Chem. S. 312 u. 383). Das Verfahren ist hiernach in folgender Weise auszuführen:

„6 g fein gemahlene und gepulverte Weinhefe werden mit 9 ccm verdünnter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,1 bei Zimmertemperatur gleichmässig angerührt und eine Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine weitere Stunde stehen. Die Masse wird dann mit destillirtem

Wasser in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen gespült. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm und tüchtigem Umschütteln filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss und misst sofort von dem Filtrate 50 ccm in ein Becherglas ab. Die abgemessenen 50 ccm werden in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase vorsichtig mit 18 ccm Pottaschelösung (10 ccm = 2 g K_2CO_3) gekocht, und zwar vom Kochen an 10 Minuten lang, bis sich der kohlensaure Kalk pulverig abgeschieden hat. Nachdem das Uhrglas mit Wasser abgespült ist, wird der Inhalt des Becherglases durch ein Saugfilter abfiltrirt, das Becherglas mit siedendem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgespült, der kohlensaure Kalk auf dem Filter ebenfalls mit siedendem Wasser ausgewaschen und die alkalische Flüssigkeit aus der Kochflasche schliesslich in eine Porzellanschale gebracht. Die Flüssigkeit in der Porzellanschale wird auf dem Wasserbade bis auf etwa 15 ccm eingedampft und heiss mit 3 ccm Eisessig versetzt. Nach 5 Minuten langem Rühren kann man die Analyse entweder sogleich fortsetzen, oder auch einige Zeit, eventuell bis zum nächsten Tage, stehen lassen. Diese letztere Maassregel, das Stehenlassen, dürfte jedoch dann zu vermeiden sein, wenn besonders unreine Weinhefen zur Untersuchung vorliegen und sich hierbei schleimige Ausscheidungen bilden, welche auch nach längerem Auswaschen leicht Essigsäure zurückhalten. (Sollte eine Unterbrechung der Analyse an einer anderen Stelle nothwendig werden, so würde dies am besten nach dem Abmessen der 50 ccm der salzsauren Lösung geschehen.)“

„Nach dem Verrühren mit Eisessig giebt man 100 ccm Alkohol von 94–96 % zu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der entstandene Weinsteinniederschlag, welcher anfangs käsig flockig ausfällt, fein körnig krystallinisch geworden ist. Der Weinsteinniederschlag wird dann sofort in folgender Weise auf ein konisches Saugfilter gebracht: Man lässt den Niederschlag erst in der Schale ordentlich absitzen, giesst dann den darüber stehenden Alkohol durch das Filter und spült zuletzt den Niederschlag selbst auf das Filter. Nun wird zuerst die Schale mit Alkohol bis zu dem Verschwinden der sauren Reaktion ausgespült und dann der Niederschlag auf dem Filter selbst gleichfalls bis zu dem Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis etwa 30 ccm des alkoholischen Filtrats, mit Phenolphthaleïn versetzt, mit 2 bis 3 Tropfen $\frac{1}{5}$ Normal-Kalilauge eine alkalische Reaktion liefern; der Verbrauch an $\frac{1}{5}$ Normal-Kalilauge darf nur der geringen Acidität des verwendeten Alkohols entsprechen. Schliesslich wird der Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas gebracht, der in der Porzellanschale haftende Weinstein mit siedendem Wasser dazu gespült, so dass man etwa 100 bis 120 ccm Flüssigkeit hat,

welche mit $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge titirt werden; es kann hierbei auch Normalkalilauge benutzt werden, wenn man Büretten anwendet, welche bei einem Gehalt von 10 ccm in $\frac{1}{50}$ ccm getheilt sind, so dass man $\frac{1}{100}$ ccm genau ablesen kann. Zur Feststellung des Endpunktes benutzt man empfindliches Lackmuspapier mit rothem bis rothviolettem Farbenton; selbstverständlich ist die Stellung der Lauge auf chemisch reinen Weinstein und die Titration unter Benutzung desselben Lackmuspapiers vorzunehmen. Die Berechnung ist bei Weinhefen unter folgender Korrektur für die ungelöste Substanz bei dem anfänglichen Auffüllen des Messkölbchens vorzunehmen: Bei gefundenem Weinsäuregehalt von 20% sind 0,7% in Abzug zu bringen, und bei $(20 + n)\%$ zu rechnen $(20 + n)\% - (0,7 + n \times 0,02)\%$ Weinsäure.“

„Bei der Untersuchung von Weinstein und weinsaurem Kalk werden 3 g der Substanz angewandt, diese ebenfalls mit 9 ccm Salzsäure digerirt, die Masse wird dann aber auf 100,5 ccm verdünnt und von dem Filtrate werden 50 ccm zur Analyse weiter verwendet. Bei Weinstein und weinsaurem Kalk fällt die Korrektur in der Berechnung weg.“

Die beschriebene Goldenberg'sche Salzsäuremethode wird bei Schiedsanalysen jetzt allgemein in Anwendung gebracht. Sie erfüllt alle Anforderungen, die bei einem technisch analytischen Verfahren berechtigt sind. Bei normalen und nicht durch Fabrikationsrestprodukte verunreinigten Rohmaterialien liefert sie Ergebnisse, die dem wirklich vorhandenen Weinsäuregehalt genau entsprechen; Mehrbefunde durch Verfälschungen sind ausgeschlossen. Dabei stimmen die Resultate verschiedener Analytiker, sobald nur bei der Verpackung der Proben mit der nöthigen Sorgfalt verfahren wird, gut überein. Da seit der Veröffentlichung der Einzelheiten des analytischen Verfahrens die Klagen über Analysendifferenzen verstummt sind, scheint es nicht erforderlich, auf die Auseinandersetzungen in der Versammlung selbstständiger Chemiker zu Frankfurt a. M. im Jahre 1898 (Zeitschr. f. öffentl. Chemie Heft XVI u. XVII) näher einzugehen. Es sei nur kurz darauf hingewiesen, dass Möslinger hierbei auf die bereits von Heidenhain (Zeitschr. anal. Chem. 27, 681) besprochene Schwerlöslichkeit des neutralen weinsauren Kaliums in Alkohol aufmerksam gemacht hat. Bei Ausführung aller Analysen nach dem Goldenberg'schen Princip muss deshalb dafür gesorgt werden, dass die auf Weinstein auszufällende alkalische Lösung mit dem erforderlichen Ueberschuss von Essigsäure in der Hitze sorgfältig verrührt wird, damit die Umsetzung in saures weinsaures Kalium bereits vor dem Zusatz des Alkohols beendet ist.

3. Andere Bestimmungen.

Verfälschungen der Weinsäurerohmaterialien, z. B. durch Alaun, wurden früher zuweilen beobachtet, als einzelne Waarenposten nur nach Titration gekauft wurden; bei Ausführung der Warington- oder Goldenberg-Analyse können sie Täuschungen nicht mehr herbeiführen und kommen deshalb auch nicht vor.

Wenn die Restlaugen der Weinsäure-Industrie, in denen sich zum Schaden des Betriebes Thonerde, Eisen und Phosphorsäure ansammeln, auf weinsauren Kalk ausgefällt werden, so schlagen sich die genannten schädlichen Substanzen mit nieder. Die Verarbeitung dieses Restproduktes ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Es kann deshalb gelegentlich vorkommen, dass ein Rohmaterialposten durch ein solches Produkt verunreinigt ist. Die Beimengung, die sich meistens schon durch den eigenthümlichen Geruch verrathen wird, kann u. U. durch eine Bestimmung der Phosphorsäure, Thonerde und des Eisens erkannt werden. Eine Probe des Materials wird verascht, wobei weinsaure Kalk, um Verstäuben zu verhüten, zweckmässig mit etwas concentrirter Zuckerlösung angefeuchtet wird. Die Asche wird mit Salzsäure ausgezogen, und in dem sauren Auszuge werden Phosphorsäure, Thonerde und Eisenoxyd bestimmt. Es genügt meistens, die Substanzen gemeinschaftlich mit Ammoniak zu fällen und zur Wägung zu bringen. Die gefundene Menge wird in Procenten auf die in dem Material vorhandene Weinsäure berechnet. Der so ermittelte „Verunreinigungsquotient“ ist nach Beobachtungen des Verfassers bei Weinsteinen im Allgemeinen kleiner als 1, beträgt bei Hefen etwa 1—2 und steigt bei dem zuletzt genannten Material nur höchst selten bis auf 5 oder 6 an. Bei unge reinigten Fabrikationsrestprodukten beträgt der Quotient 10—20.

Durch langsames oder ungenügendes Trocknen können, wie oben erwähnt, in der Weinhefe durch Spalt- und Schimmelpilze schleimige Substanzen gebildet werden, die für die Fabrikation lästig sind. Es ist deshalb häufig von Werth, sich durch eine Gährprobe davon zu überzeugen, ob sich in einem Material eine ungewöhnliche Menge von Spaltpilzkeimen vorfindet: 40 g Hefe werden nach Rasch (Fabrik. d. Weins. S. 44) in einem Becherglase von etwa 400 ccm Inhalt mit Wasser angerührt, mit 50 ccm einer 10%-igen Chlorcalciumlösung versetzt und nun in der Kälte mit Kalkmilch genau neutralisirt, das Becherglas unter Rühren mit Wasser angefüllt. Die Masse bleibt bei etwa 35° C. 24 Stunden stehen. Bei gut und schnell getrockneten Hefen ist nach dieser Zeit noch keine deutlich sichtbare Gärung eingetreten. Es entweichen höchstens einige Kohlensäurebläschen.

Die Hilfsmaterialien der Industrie, wie Schwefelsäure, Kalk

und Kreide für die Weinsäurefabrikation, Soda und Pottasche etc. für die Fabrikation weinsaurer Salze, müssen aus den angeführten Gründen möglichst frei von Thonerde, Eisen und Phosphorsäure sein. Ein geringer Magnesiagehalt des Kalks ist für die Fällung des Calciumtartrats im Gegensatz zu der Citronensäurefabrikation unschädlich, weil weinsaure Magnesia nicht schwer löslich ist.

B. Betriebskontrolle.

Die in den Laugen der Weinsäureindustrie sich ansammelnden Verunreinigungen, Phosphorsäure, Thonerde und Eisen, sind für die analytische Bestimmung der Weinsäure in den Zwischenprodukten von Bedeutung, weil sie, wie Lampert (Chem. Ztg. 1890, 903) gezeigt hat, dazu führen, dass ein Theil der Weinsäure bei der Analyse gewissermaßen verdeckt wird, wenn man in der bei Rohmaterialien üblichen Weise mit Lackmuspapier als Indikator titrirt. Rasch (Fabrikat. der Weins. S. 22 u. 23) verwendet deshalb bei der Analyse der Zwischenprodukte Phenolphthalein als Indikator, wobei annähernd richtige Resultate gewonnen werden, wenn auch die Endreaktion meistens nicht scharf ausfällt. Die Bestimmungen werden in folgender Weise ausgeführt:

Weinsaure Kalk: 6 g Substanz werden mit 10 ccm Kaliumkarbonatlösung (500 g K_2CO_3 im l) und etwa 150 ccm Wasser ungefähr 10 Minuten gekocht, zu 200 ccm im Messkolben aufgefüllt, filtrirt. Vom Filtrat werden 50 ccm eingedampft, mit 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge liefert Procente Weinsäure (Indikator: Phenolphthalein).

Weinsäurelaugen: 10 ccm der Lauge werden mit 40 ccm Kaliumkarbonatlösung obiger Konzentration kurze Zeit gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtrirt. Vom Filtrat werden 10 ccm durch 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge mit 30 multiplicirt ergeben Gramm Weinsäure im l (Indikator: Phenolphthalein).

Alte Mutterlaugen: 10 ccm der alten Lauge werden mit 60 ccm Kaliumkarbonatlösung gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtrirt. Vom Filtrat werden 20 ccm mit 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge multiplicirt mit 15 ergeben Gramm Weinsäure im Liter.

Abfallprodukte: Heferückstände und Gyps. 300 g werden in einer Porzellanschale mit 25 ccm Salzsäure und 500 ccm Wasser unter Rühren bis zum Sieden erhitzt, ein Theil der Flüssigkeit abfiltrirt. Vom Filtrat werden 50 ccm ohne Eindampfen mit 3 ccm Eisessig und 130 ccm

Alkohol gefällt. 5 ccm zum Titrieren verbrauchter $\frac{1}{10}$ Normal-Lauge entsprechen annähernd 0,1 % in den Rückständen vorhandener Weinsäure.

Abwasser (bei dem Ausfällen von weinsaurem Kalk entstehende Abfall-Lauge): 200 ccm des Abwassers werden auf etwa 50 ccm eingedampft, einige Minuten mit 10 ccm Kaliumkarbonatlösung gekocht, auf 100 ccm aufgefüllt, filtrirt. 60 ccm des Filtrats werden in einem Messcylinder mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,1 versetzt und sodann mit Alkohol zu einem Gesamtvolumen von 180 ccm aufgefüllt. Man schüttelt um, filtrirt sofort und giebt unverzüglich zu 150 ccm des Filtrats nach einander 10 ccm Kaliumkarbonatlösung (500 g K_2CO_3 im Liter), 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol, rührt kräftig um, lässt bis zum folgenden Tage stehen, filtrirt und titrirt den Weinsteinniederschlag. 10 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge entsprechen 1,50 g Weinsäure im Liter (Indikator: Phenolphthaleïn).

Bestimmung der freien Schwefelsäure in Weinsäurelaugen:

20 ccm der Lauge werden mit Alkohol zu 200 ccm aufgefüllt, über Nacht der Ruhe überlassen und filtrirt. Aus 100 ccm des Filtrats wird nach dem Verjagen des Alkohols die Schwefelsäure durch Chlorbaryum ausgefällt und als Baryumsulfat gewogen.

Die Menge der **schädlichen Verunreinigungen**, Al, Fe, H_3PO_4 , wird in den Zwischenprodukten in gleicher Weise wie bei den Rohmaterialien ermittelt.

C. Endprodukte.

Weinsäure. Nur Rechtsweinsäure wird technisch gewonnen. Sie wird als Beize in der Färberei und als Reservege in der Druckerei benutzt, findet Verwendung in der Medicin, der Photographie und dient ausserdem im Backpulver, Brausepulver u. s. w. zu Genusszwecken. Die Säure soll farb- und geruchlos sein und aus gut ausgebildeten Krystallen bestehen. Geruch nach verbranntem Zucker und blättrige, flache Krystalle weisen darauf hin, dass die Säure aus überhitzten und verunreinigten Laugen gewonnen ist. Gemahlene Säure soll nicht zusammengeballt sein. Technische Säure enthält Spuren von Metallen (Blei, Eisen, Kalk) und Schwefelsäure. Mengen von je 3 g der Säure werden in Reagensgläsern gelöst und den folgenden Proben unterworfen: Die Lösung der reinen Säure darf weder mit Chlorbaryum noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber getrübt werden. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung soll weder mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser noch mit oxalsaurem Ammonium eine Färbung oder Fällung geben. Die Säure soll bei der Titration die berechnete Menge Normalalkali zur Sättigung erfordern und beim Glühen ohne Rückstand verbrennen.

Weinstein kommt als *cristalli tartari* zusammenkrystallisirt mit wechselnden Mengen von weinsaurem Kalk in den Handel oder als fein pulveriger reiner Weinstein, der entweder krystallinisch gefällt oder fein gemahlen ist. Er wird in der Färberei zu Beizen, in der Seidenbleicherei zum Soupliren, ferner zu Metallbeizen, zu Genusszwecken (Backpulver) und in der Medicin verwandt. Der Weinsäure- und Kalkgehalt wird durch Titration oder Analyse bestimmt. Im Uebrigen findet die Probe auf Reinheit wie bei der Weinsäure statt. Der salzsaure Auszug der Asche darf mit Ammoniak beim Kochen keine Fällung geben.

Seignettesalz, weinsaures Kalium-Natrium, findet in der Medicin, zum Versilbern von Glas und in der Galvanoplastik Verwendung. Die Lösung des Salzes soll vollkommen klar sein, ebenso das Aussehen der Krystalle, abgesehen von ihrer durch Reiben weiss gefärbten Oberfläche. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt wie beim Weinstein.

Brechwinstein, weinsaures Antimonyl-Kalium, findet als Befestigungsmittel für Tanninbeizen in der Färberei und in beschränktem Maasse auch zu medicinischen Zwecken Verwendung. Zur Untersuchung wird das in 300 Theilen warmem Wasser aufgelöste Salz mit Schwefelwasserstoff gefällt, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. In der von Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit wird die Weinsäure in bekannter Weise analytisch bestimmt. Der Antimongehalt wird nach der Mohr'schen Methode durch Titration mit Jodlösung kontrollirt (vergl. Bd. 2 dieses Werkes S. 305).

Neutrales Kaliumtartrat, Boraxweinstein, Eisenweinstein finden gelegentliche Verwendung in der Medicin.
