Diss. ETH : 559 B

Chemie.

# Versuch einer Bilanz der Wirkungen verschiedener Weinbestandteile auf den Siedepunkt des Weines.

Von der

**Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich**

zur Erlangung der

**Würde eines Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigte

**Promotionsarbeit**

vorgelegt von

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH
Kat.
Ser.

**Otto Högl,**
dipl. Fachlehrer der Naturwissenschaften aus Zürich.

Nr. 559

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell.

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Waser.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer in Berlin 1929.

Leer - Vide - Empty

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Kantonschemikers in Zürich größtenteils im Jahre 1927 ausgeführt. Ich habe es dem großen Entgegenkommen des damaligen Kantonschemikers Herrn

**Professor Dr. W. I. Baragiola**

zu verdanken, daß mir hierzu Gelegenheit geboten wurde. Des leider viel zu früh Verstorbenen, meines verehrten Vorgesetzten, möchte ich daher auch an dieser Stelle in herzlicher Dankbarkeit gedenken.

Eine angenehme Pflicht ist es mir den beiden Herren

**Professor Dr. W. D. Treadwell** und
**Professor Dr. E. Waser**

für das überaus freundliche Entgegenkommen bei Übernahme des Referates und Korreferates, sowie bei der endgültigen Abfassung der Arbeit zu danken.

# Inhalt.

Seite

Einleitung . . . . . 5

1. Das Lösungsmittel . . . . . 7
2. Der Volumeneinfluß . . . . . 11
3. Änderungen der Dampftension des Lösungsmittels durch die gelösten Körper . 14
4. Die Addierbarkeit der Wirkungen . . . . . 21
5. Die Bilanzen . . . . . 24

Rein rechnerisch bilanzierte Weine . . . . . 27

Bilanzen nach eigenen Analysen . . . . . 29

In mehreren Arbeiten haben W. J. Baragiola[1]), C. von der Heide und andere gezeigt, daß bei Wein von verschiedenen Gesichtspunkten aus analytische Bilanzen aufgestellt werden können. So wurden z. B. die verschiedenen Weinbestandteile in

[1]) W. J. Baragiola und W. Boller, Diese Zeitschrift 1913, **26**, 369. — W. J. Baragiola und O. Schuppli, Diese Zeitschrift 1915, **29**, 193. — W. J. Baragiola und Ch. Godet, Diese Zeitschrift 1915, **30**, 67. — W. J. Baragiola, O. Schuppli, F. Braun, J. B. Kléber, Diese Zeitschrift 1918, **36**, 225. — C. v. Heide und W. J. Baragiola, Berechnung der im Weine an Kationen gebundenen organischen Säuren und der Bindungszustände dieser Säuren. Zeitschr. analyt. Chem. 1923, **62**, 34. In den angegebenen Arbeiten sind weitere Hinweise auf Veröffentlichungen von C. von der Heide, C. Mensio mit E. Garino-Carina in verschiedenen Fachzeitschriften seit 1910 zu finden.

Gruppen eingeteilt und Bilanzen des Extraktes, der Asche und ihrer Alkalität, der Säuren und ihrer Bindungszustände aufgestellt. Auch für einzelne Elemente, so für Schwefel oder Phosphor, konnte die gleiche Arbeitsweise Anwendung finden. Schließlich war es aber auch möglich, sämtliche Weinbestandteile nach irgendeiner physikalischen Eigenschaft zu bilanzieren, so z. B. nach dem spezifischen Gewicht, wie ebenfalls in einer Arbeit[1]) gezeigt wurde.

Solche Bilanzen können sehr aufschlußreich sein und oft Einblicke in vorher unbeachtete Zusammenhänge gewähren, insbesondere ist aber bei diesem Vorgehen vorteilhaft, daß eine gewisse Kontrolle der Bestimmungsmethoden und Anschauungsweisen gelingt, indem die direkte Bestimmung und der aus den Teilen errechnete Wert miteinander übereinstimmen müssen, sofern kein Fehler unterlaufen ist.

Im folgenden soll nun ein ähnlicher Versuch unternommen werden, nämlich die Aufstellung einer Bilanz der Wirkungen verschiedener Weinbestandteile auf den Siedepunkt des Weines. Voraussetzung ist dabei eine ziemlich genaue Kenntnis des Weinchemismus, denn nur bei eingehend analysierten Gemengen lassen sich Bilanzen mit Erfolg aufstellen. Gerade hierzu verhelfen aber die vorerwähnten Arbeiten: Bis auf einen geringen Bruchteil kann heute die Zusammensetzung eines Weines ermittelt werden.

Wie in der oben erwähnten Arbeit über das spezifische Gewicht soll auch hier versucht werden, ein Additionsverfahren anzuwenden, dessen Prinzip seinerzeit von K. Farnsteiner[2]) in Anwendung auf die Extraktbestimmung in Fruchtsäften entwickelt worden ist. Um so vorgehen zu können, müssen einerseits die Wirkungen der einzelnen Bestandteile bekannt sein, andererseits muß aber auch der Beweis erbracht werden, daß diese Wirkungen tatsächlich addierbar sind, etwa in der Gestalt:

$$W(\Sigma) = W(a) + W(b) + W(c) + \ldots$$

wobei $W(\Sigma)$ die Siedepunktänderung einer wässerig-alkoholischen Lösung durch die Gesamtheit der übrigen gelösten Körper wäre, $W(a)$, $W(b)$ usw. die entsprechenden Wirkungen jedes einzelnen Bestandteils. Für konzentrierte Lösungen wird diese Bedingung nicht zutreffen, kann aber in einer relativ verdünnten Lösung, wie sie der Wein darstellt, erfüllt sein, wenn sie auch nicht streng mathematisch zutreffen wird.

Erst unter diesen Voraussetzungen wird die Aufstellung einer Bilanz möglich.

Ganz abgesehen vom wissenschaftlichen Interesse, das die Aufstellung einer derartigen Bilanz bietet, hat das behandelte Thema noch einige praktische Bedeutung.

Bekanntlich wird in der Praxis der Alkohol im Wein und ähnlichen Getränken auch heute noch vielfach nicht nach der Methode der Destillation, sondern ebullioskopisch mit den Apparaten von Malligand, Salleron, Kleemann usw. bestimmt[3]), deren Skala stets die Siedekurve von Wasser-Alkoholmischungen zur Grundlage hat. Die starke Erniedrigung der Siedetemperatur des Wassers durch steigende Alkoholgehalte ermöglicht die Bestimmung. Wird nun der Siedepunkt noch durch andere Körper beeinflußt, so muß das notwendigerweise einen Fehler nach sich ziehen, welcher

---

[1]) W. J. Baragiola und O. Schuppli, Versuch einer Bilanz des spezifischen Gewichtes beim Wein. Diese Zeitschrift 1920, **39**, 313.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, **8**, 593.

[3]) Filaudeau, Les Ebullioscopes et l'indication du degré des vins. Ann. des Fals. 1926, **19**, 531. — Drews, Was versteht man unter Malligand-Prozenten? Korr. d. Abt. f. Trinkbr. und Likör. 1926, **16**, 26. — Giornale vinicolo italiano 1920, 182.

besonders unangenehm und unkorrigierbar wird, wenn diese Nebenwirkungen nicht oder nur ungenügend bekannt sind; die Angaben der Apparate werden unzuverlässig.

Trotzdem bleibt die Praxis bei dieser Bestimmungsmethode, weil sie sehr einfach und schnell ausführbar ist und bei normalen vergorenen Weinen, infolge einer empirischen Skala, vollkommen brauchbare Resultate liefert. Nur in besonderen Fällen, bei Süßwein, ferner bei kranken Weinen, wie essig- und milchsäurestichigen, sind die Angaben unrichtig, und obwohl schon in den ersten Arbeiten[1]) über diesen Gegenstand vor über 50 Jahren diese Mängel beobachtet wurden, sind die theoretischen Grundlagen bis heute recht ungenügend bekannt und in vielen Zitaten sogar ganz falsch[2]).

Zur Zeit der Erfindung des Apparates wurden immerhin viele der Fehler erkannt, und die Verfasser suchten sie durch Rechnung oder andere Konstruktion der Apparate zu umgehen[3]). Eine umfassende systematische Arbeit ist mir jedoch aus jener Zeit nicht bekannt geworden, und auch die Hilfsmittel, wie Thermometer usw., erlaubten noch nicht den Grad von Genauigkeit, wie er heute mit einem Beckmann-Thermometer erreicht werden kann. Einzig die Arbeit von Pratolongo[4]) bildet eine Ausnahme. Mit modernen Hilfsmitteln wurde dieselbe recht systematisch und logisch durchgeführt. Die Überlegungen und Ergebnisse dieser Arbeit konnten deshalb vielfach in der vorliegenden verwertet werden. Leider hat Pratolongo nicht alle im Wein vorkommenden Körper durchgeprüft, sodaß einige Gruppen von recht wichtigen Wirkungen dem Verfasser entgingen.

Im folgenden wurden systematisch alle bekanntermaßen im Weine vorkommenden Bestandteile behandelt und ihr Einfluß auf den Siedepunkt durch Bilanzierung nachgeprüft. Es sollte nunmehr also möglich sein, auf Grund einer bekannten Analyse vorauszusehen, ob und wieweit die ebullioskopische Alkoholbestimmung und der wahre Gehalt an Alkohol in einem Weine voneinander abweichen.

## 1. Das Lösungsmittel.

Wein ist die wässerig alkoholische Lösung einer größeren Anzahl verschiedener Körper. Die schwerflüchtigen, teils festen, teils flüssigen Substanzen bilden hierbei die Hauptmenge und bedingen den beim Verdampfen verbleibenden Extrakt, welcher bei nicht süßen Weinen gewöhnlich etwa 20 g/l beträgt. An leichter flüchtigen Be-

[1]) Tabarié, Brevet d'invention 22. II. 1833. Un nouveau moyen de doser l'alcool contenu dans le vin. — Tabarié, Brevet d'invention 7. X. 1850. Compt. rend. 1849, **28**, 18. — Brossard-Vidal, Brevet d'invention 9. IX. 1842, daselbst **16**, 317 und **27**, 374. — Dumas, Désains, Thénard, Rapport à l'acad. des Sciences, Compt. rend. 1875, **80**, 1114. — Maumené, Ann. de phys. et de chimie [5] **9**, 499.

[2]) Sébastian, Traité pratique de la prép. des vins de luxe 156. — Gregor, Schweizer. Liqueur- und Spirituosenzeitung 1926, 51.

[3]) Wagner, Das Ebullioskop. Dingler's Polyt. Journ. **172**, 380. — Gröning, Das Ebullioskop, ein Apparat zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in weingeistigen Flüssigkeiten. Zeitschr. analyt. Chem. 1864, **3**, 223. — Griesmayer, Malligand's Ebullioskop, Dingler's Polyt. Journ. 1875, **218**, 262 und 1879, **234**, 129. — Salleron, Etude sur la température de l'ebullition des spiritueux etc. Paris 1876. Compt. rend. 1876, **78**, 1147. — Salleron, Etude sur l'essai des vins au moyen de l'ebulliomètre. Paris 1882. — Weihenstephaner Laboratorium. Dingler's Polyt. Journ. 1878, **230**, 337. — Waage, Studien über das Ebullioskop. Zeitschr. analyt. Chem. 1879, **18**, 417. — Freyer, Alkoholbestimmung. Zeitschr. angew. Chem. 1896, 654.

[4]) U. Pratolongo, Gli apparecchi ebuliometrici per la determinazione dell' alcool nei vini. Giornale di chim. industr. ed applicata 1921, **3**, 143, 248, 290.

standteilen sind die Essigsäure und die sog. Bouquetstoffe, Ester und ätherische Öle zu nennen, die jedoch bei gesunden Weinen in nur geringen Mengen vorkommen. Was die gelösten Gase anbetrifft, Luft, Kohlendioxyd, schweflige Säure, so entweichen diese schnell beim Kochen und spielen dementsprechend im vorliegenden Falle keine Rolle.

*Das betrachtete System ist also physikalisch recht kompliziert: Ein Lösungsmittelgemisch*, in welchem eine große Anzahl verschiedenartigster Substanzen[1]) gelöst ist.

Schon die einfache Siedepunktsbestimmung eines Flüssigkeitsgemisches (hier Alkohol und Wasser) bietet gewisse Schwierigkeiten. Der Dampf ist reicher an einem der Bestandteile (in unserem Falle Alkohol) als die darunter siedende Flüssigkeit. Je nach der Kondensation und Größe des Dampfraumes treten verschiedene Verhältnisse ein, und zwar wird nach dem Gesagten die siedende Lösung stets ärmer an Alkohol sein als die vorher analysierte Flüssigkeit[2]).

Um über die Mengen annähernd unterrichtet zu sein, wurden darum einige Versuche gemacht, aus denen auf die Verhältnisse bei den Bestimmungen geschlossen werden konnte. Eine Lösung, deren Alkoholgehalt jeweilen ursprünglich bestimmt worden war, wurde in einem Siedegefäß zum Sieden erhitzt, ein Teil der stark siedenden Lösung dem Gefäß entnommen, sofort gekühlt und der Alkoholgehalt bestimmt. Das Verhältnis von Flüssigkeitsraum zu Dampfraum war etwa 2 : 5, wie es bei einem Beckmann-Siedegefäß vorkommt. In den gebräuchlichen Ebullioskopen ist der Dampfraum relativ kleiner.

Flüssigkeitsraum : Dampfraum = 2 : 5

| Alkoholgehalt in der Flüssigkeit Volumprozente | | Differenz | Im Dampfraum[3]) ccm Alkohol |
|---|---|---|---|
| vor dem Sieden | beim Sieden | | |
| 5,13 | 4,36 | 0,77 | 0,80 |
| 9,91 | 9,10 | 0,81 | 0,89 |
| 15,11 | 14,26 | 0,84 | 0,98 |
| 20,15 | 19,24 | 0,91 | 1,13 |
| 41,58 | 41,00 | 0,58 | 1,00 |
| 61,20 | 60,75 | 0,45 | 1,15 |

In einer weiteren Reihe von Versuchen wurde dieses Verhältnis zugunsten des Dampfraumes etwa verdoppelt.

Flüssigkeitsraum : Dampfraum = 1 : 6

| | | | |
|---|---|---|---|
| 5,18 | 3,56 | 1,62 | 1,68 |
| 14,87 | 13,16 | 1,71 | 1,97 |

[1]) Eine Zusammenstellung der behandelten Weinbestandteile findet sich auf Seite 14, Tabelle der spezifischen Volumina.

[2]) Vergl. Gröning, in Maercker-Delbrück's Spiritusfabrikation, 8. Auflage, 1903, S. 691. — Sorel, Compt. rend. 1893, **27**, März. — Masing, Chem.-Ztg. 1908, **32**, 745. — Siehe auch die Alkoholtafeln S. 11.

[3]) Da die einfachen Differenzen der Prozentzahlen kein richtiges Bild geben, wurde die letzte Kolonne unter der Annahme berechnet, daß Flüssigkeits- und Dampfraum während des Siedens mit einer gleichprozentigen Mischung von Wasser und Alkohol erfüllt sind, der Mischung, wie sie in Spalte 2 „beim Sieden" angegeben ist. Dazu kommt im Dampfraum ein Überschuß an Alkohol, der in ccm flüssigen Alkohols auf 100 ccm Wasser (die unveränderliche Größe) ausgedrückt wurde.

Wie die Tabellen zeigen, hat demnach eine Vergrößerung des Dampfraums auf ungefähr das Doppelte gegenüber dem Flüssigkeitsraum fast genau eine Verdoppelung der Alkoholmenge im Dampfraum zur Folge.

Um nun zu sehen, ob ein gelöster Körper auf diese Verteilung ändernd einwirkt, wurden in der Flüssigkeit etwa 90 g/l = $^1/_2$ Gramm-Mol Glykose gelöst.

Flüssigkeitsraum : Dampfraum = 2 : 5

| Alkoholgehalt Volumprozente in der Flüssigkeit | | Differenz | Im Dampfraum ccm Alkohol |
|---|---|---|---|
| vor dem Sieden | beim Sieden | | |
| 9,92 | 9,07 | 0,85 | 0,94 |
| 19,85 | 18,95 | 0,90 | 1,11 |
| 41,90 | 41,30 | 0,60 | 1,02 |

Der Zusatz einer ziemlich großen Menge des nichtflüchtigen Körpers hat also bedeutend weniger Einfluß als die Änderung der Größe des Dampfraumes. Die Form und Füllung des Siedeapparates hat demnach Bedeutung bei dem Versuche, und eine möglichste Verringerung des Dampfraumes erscheint wünschenswert[1]), damit die Lösung, in der gemessen wird, beim Sieden nicht allzuviel an Alkohol einbüßt. Gute Durchmischung der Flüssigkeit ist ebenfalls notwendig. Dies ist soweit möglich verwirklicht in dem Siedeapparat nach Swietoslawski[2]), der infolgedessen an Stelle des Beckmann-Siedegefäßes Anwendung fand. Das Verhältnis von Flüssigkeitsraum : Dampfraum ist hier 5 : 3. Die geringen Änderungen an den im Laufe der Arbeit gefundenen Werten, die durch den verminderten Alkoholgehalt der siedenden Lösung bedingt waren, konnten nach dem Gesagten durch Rechnung und Interpolation korrigiert werden. Betreffend Methodik hielt ich mich an die bewährten Vorschriften des bereits genannten Buches von Ostwald-Luther. Die Temperaturmessungen erfolgten mit Hilfe von kontrollierten Beckmann-Thermometern.

Muß die Siedekurve von Wasser-Alkohol-Mischungen genau bekannt sein, so sollte deren Aufnahme für jeden Apparat neu erfolgen. Dadurch jedoch, daß der Alkoholgehalt während eines Versuches stets konstant blieb und nur relative Temperaturen innerhalb geringer Intervalle gemessen wurden, konnte diese Arbeit umgangen werden. Einzig in ganz wenigen Fällen, wo der Zusatz von wasserhaltiger Substanz notwendig war, mußte dem veränderten Alkoholgehalt durch eine Korrektur der Siedetemperatur Rechnung getragen werden; außerdem war die gleiche Umrechnung nötig bei verschiedenen theoretischen Überlegungen. Dazu bot jedoch die weiter unten angeführte Tafel der Siedepunkte von Alkohol-Wasser-Mischungen (S. 11) eine genügende Unterlage.

Die Theorie der Dampftension von Flüssigkeitsgemischen hat Konowaloff[3]) bereits vor längerer Zeit zusammenhängend entwickelt. Er bestimmte experimentell die Tensionsänderungen bei wechselnden Gemischen von Wasser mit den einwertigen aliphatischen Alkoholen der Fettreihe sowie den niederen Fettsäuren. Solche homologe Reihen erweisen sich als besonders günstig zu diesen Studien, da ihre Glieder mit zunehmender Molekülgröße immer schwerer wasserlöslich werden und so alle Übergänge verfolgt werden können.

---

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. 4. Aufl. 1925, 250.

[2]) W. Swietoslawski und W. Romer, Bull. soc. chim. de France 1924, **35**, mém. 62. Herr Prof. W. D. Treadwell hatte die Freundlichkeit, mich auf diesen Apparat aufmerksam zu machen.

[3]) Ann. d. Physik 1881, **14**, 34 und 219.

Die Ergebnisse sind etwa folgende: Nach Dalton ist der Dampfdruck eines Gemisches von der Kondensation weit entfernter und gegenseitig indifferenter Gase gleich der Summe der Partialdrucke. Magnus und Regnault[1]) haben gezeigt, daß die gesättigten Dämpfe von ineinander nicht löslichen Flüssigkeiten sich gleich verhalten. Lösen sich jedoch die Flüssigkeiten ineinander, so ist die Tension stets geringer als die Summe.

Es sind hier verschiedene Fälle zu unterscheiden: Haben wir zwei nur teilweise ineinander lösliche Flüssigkeiten, und nehmen wir an, daß zur reinen Flüssigkeit A allmählich immer größere Mengen B zugesetzt werden, so steigt zunächst die Tension schnell an, bis Schichtentrennung eintritt. Die Tension ist dann gleich derjenigen der gegenseitig abgesättigten Schichten und bleibt konstant, solange zwei Schichten nebeneinander bestehen. Bei weiterem Zusatz von B wird schließlich der Augenblick kommen, wo A wiederum vollständig in B gelöst ist — die Tension fällt bei weiterem Zusatz bis auf den Dampfdruck von B ab.

Liegen zwei in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten vor, so kommt es darauf an, ob deren Dämpfe im Gemisch schwerer oder leichter löslich sind als in der eigenen Flüssigkeit[2]). Im ersten Falle gibt es eine aufwärts gewölbte Tensionskurve, der Dampfdruck des Gemisches bleibt stets höher, als der Verbindungslinie beider Tensionen entsprechen würde. Es ist die gleiche Kurve wie bei den teilweise löslichen Flüssigkeiten, wobei jedoch die Höhe des horizontalen mittleren Teiles nicht erreicht wird. Im zweiten Falle gibt es im Gegenteil eine hängende Kurve, die stets unter der Verbindungslinie bleibt.

Das Gemisch Wasser-Äthylalkohol gehört dem ersten Typus an; geht man von reinem Wasser aus und setzt allmählich zunehmende Mengen Alkohol zu, so steigt die Tension nach dem oben Gesagten stark an, der Siedepunkt fällt entsprechend, mit höherem Alkoholgehalt jedoch immer langsamer.

Bildet man nach Pratolongo den Differenzenquotient $\frac{\Delta t}{\Delta a}$, wobei $\Delta t$ eine Differenz in Temperaturgraden, $\Delta a$ die entsprechende Differenz in Alkoholprozenten bedeutet, und läßt man diese dem Grenzwerte zustreben, so gibt der Differenzialquotient $\frac{dt}{da}$ die Richtung der Siedekurve Alkohol-Wasser an dem betreffenden Punkte an.

Die Werte betragen

| bei | 2% | 5% | 7,5% | 10% | 15% | 20% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{dt}{da}$ = | 0,82 | 0,71 | 0,64 | 0,57 | 0,44 | 0,30 |

(siehe Alkoholtafel S. 11).

Mit der Abnahme von $\frac{dt}{da}$, d. h. mit steigendem Alkoholgehalt, wird entsprechend die Angabe eines Ebullioskopes in Alkoholprozenten immer ungenauer. Ein Fehler, welcher in Graden Celsius bei 15 Vol.-% ebensogroß ist, wie bei 5%, macht bei dem höheren Gehalte schon die doppelte Alkoholmenge aus. Darum sind die Ebullioskope am geeignetsten für Flüssigkeiten mit relativ geringem Alkoholgehalt, wie Wein, Obstwein, Bier usw., während sie für Branntweine weniger in Betracht kommen.

---

[1]) Annales de Phys. 1836, 481; 1854, **93**, 537; Compt. rend. 1854, **39**, 301, 345, 397.

[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart 1921, S. 115.

Siedepunkte von Alkohol-Wassermischungen.

| Alkohol Vol.-% | Siedetemp.[1]) nach Salleron | Differenz | Siedetemp.[2]) nach Dönitz | Auf 2 Stellen ausgeglichen | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100,00 | 0,90 | — | — | — |
| 1 | 99,10 | 0,82 | 99,0 | 99,02 | 0,84 |
| 2 | 98,28 | 0,89 | 98,2 | 98,18 | 0,80 |
| 3 | 97,39 | 0,83 | 97,4 | 97,38 | 0,76 |
| 4 | 96,56 | 0,78 | 96,6 | 96,62 | 0,73 |
| 5 | 95,78 | 0,78 | 95,9 | 95,89 | 0,70 |
| 6 | 95,00 | 0,69 | 95,2 | 95,19 | 0,67 |
| 7 | 94,31 | 0,67 | 94,5 | 94,52 | 0,64 |
| 8 | 93,64 | 0,60 | 93,9 | 93,88 | 0,61 |
| 9 | 93,04 | 0,53 | 93,3 | 93,27 | 0,58 |
| 10 | 92,51 | 0,55 | 92,6 | 92,69 | 0,56 |
| 11 | 91,96 | 0,47 | 92,1 | 92,13 | 0,53 |
| 12 | 91,49 | 0,49 | 91,5 | 91,60 | 0,50 |
| 13 | 91,00 | 0,50 | 91,1 | 91,10 | 0,48 |
| 14 | 90,50 | 0,42 | 90,6 | 90,62 | 0,45 |
| 15 | 90,08 | 0,40 | 90,2 | 90,17 | 0,42 |
| 16 | 89,68 | 0,38 | 89,7 | 89,75 | 0,39 |
| 17 | 89,30 | 0,38 | 89,3 | 89,36 | 0,37 |
| 18 | 88,92 | 0,33 | 89,0 | 88,99 | 0,35 |
| 19 | 88,59 | 0,36 | 88,6 | 88,64 | 0,32 |
| 20 | 88,23 | 0,28 | 88,3 | 88,32 | |
| 21 | 87,95 | 0,35 | | | |
| 22 | 87,60 | 0,29 | | | |
| 23 | 87,31 | 0,31 | | | |
| 24 | 87,00 | 0,26 | | | |
| 25 | 86,74 | | | | |

## 2. Der Volumeneinfluß.

Wenn im Laufe dieser Ausführungen von „Wirkungen“ gesprochen wird, die von einem gelösten Körper auf das Lösungsmittelgemisch ausgeübt werden, so sind damit stets die Differenzen im Siedepunkte gemeint, die durch den gelösten Körper gegenüber einer an Alkohol entsprechenden reinen Alkohol-Wassermischung verursacht werden.

Nun wird durch das Lösen eines Körpers im allgemeinen das Gesamtvolumen einer Flüssigkeit erhöht. Der Alkoholgehalt der Gesamtlösung wird entsprechend geringer und kann ausgedrückt werden durch die Formel:

---

[1]) Salleron, Etude sur l'essai des vins au moyen de l'ébulliomètre. Paris 1882.

[2]) Maercker-Delbrück, Spiritusfabrikation, 8. Aufl. 1903, S. 692. — Siehe auch Noyes und Warfel, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 463. — Gadamer, Chem. Zentralbl. 1905, II, 1462.

$$a_x = a \cdot \frac{100}{100+v}$$

$a_x$ = Alkoholgehalt nach dem Lösen
$a$ = „ vor dem Lösen
$v$ = Volumen des gelösten Körpers (in ccm je 100 ccm)

während das Verhältnis von Wasser zu Alkohol unverändert bleibt.

Wird nun der Alkoholgehalt durch Destillation bestimmt, so folgt aus dem Prinzip der Methode, daß wir den Alkoholgehalt in ccm oder Gramm im Volumen der Gesamtlösung erhalten. Im Gegensatz dazu zeigt das Ebullioskop, abgesehen von der molekularen Siedepunktserhöhung bezw. Erniedrigung, in erster Linie das Verhältnis von Wasser zu Alkohol an. Das Volumen eines gelösten schwer flüchtigen Körpers bleibt ohne Wirkung, wie man ja auch bei einer Molekulargewichtsbestimmung als „Lösungsmittel" immer den gleichen Wert setzt, auch nachdem die Menge der Lösung durch frühere Zusätze vergrößert worden ist. Bei geringen Mengen des gelösten Körpers und wenig Alkohol fallen die beiden Werte Alkohol : Gesamtlösung und Alkohol : Wasser beinahe zusammen. Steigt jedoch der Alkohol- und Extraktgehalt, etwa wie bei Süßwein, wo gegen 200 g Zucker im Liter in 15%-iger alkoholischer Lösung auftreten können, so sind grobe Abweichungen, bis zu 2% Alkohol, die Folge. Das bedingt einen Fehler bei der ebullioskopischen Methode, welcher nicht vernachlässigt werden darf und welcher die Alkoholgehalte ebullioskopisch stets zu hoch erscheinen läßt. Salleron[1]) glaubte in diesem „Volumenfehler" den Hauptfehler entdeckt zu haben und berechnete dementsprechend seine Skala. Doch ist dies nur bedingt richtig, denn nur die Zuckerarten wirken vorwiegend durch ihr Volumen, während bei fast allen anderen Weinbestandteilen die anderen Abweichungen größer sind.

Kann die Menge des gelösten Körpers bestimmt werden und ist dessen Lösungsvolumen bekannt, so können, ähnlich wie mit der Formel oben der wahre Alkoholgehalt und das Verhältnis Alkohol : Wasser ineinander umgerechnet werden.

$$a_x = \frac{100 \cdot a}{100-v} \quad \text{und} \quad a = \frac{(100-v) \cdot a_x}{100}$$

(Es ist zu berücksichtigen, daß in diesem Falle $a_x$ höher ist als a, weil im Gegensatz zu Formel oben vom Endgehalt an Alkohol ausgegangen wird, d. h. dem Alkoholgehalt des Weines.)

Wie schon bemerkt, ist Kenntnis der spezifischen Lösungsvolumen aller betrachteten Körper vorausgesetzt. Ein großer Teil derselben konnte durch Umrechnung aus den spezifischen Gewichten erhalten werden, welche in der bereits genannten Arbeit „Versuch einer Bilanz des spezifischen Gewichtes beim Wein" (S. 6) sorgfältig bestimmt worden waren. Ein Teil mußte neu bestimmt werden, und sämtliche Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt worden (S. 14).

Alle diese spezifischen Gewichte waren in wässeriger Lösung bestimmt worden. Deshalb mußte geprüft werden, ob ein Alkoholgehalt, wie er im Wein vorkommt, nicht ändernd einwirken könne. Dazu wurden die spezifischen Gewichte einiger typischer Körper in Wasser und in alkoholischer Lösung steigender Konzentration bestimmt und hieraus die spezifischen Lösungsvolumina berechnet.

---

[1]) Salleron, Etude sur la temperature de l'ébullition des spiritueux. Paris 1876.

| | | Alkohol | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Saccharose in | Wasser | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 30 % |
| | | Spezif. Lösungsvolumen bei 15° | | | | |
| | 0,612 | 0,612 | 0,610 | 0,612 | 0,616 | 0,620 |
| Glycerin | 0,756 | — — | 0,750 | 0,750 | — — | — — |
| Essigsäure | 0,853 | 0,848 | 0,843 | 0,852 | 0,852 | — — |
| Kaliumsulfat | 0,182 | — — | 0,185 | — — | — — | — — |

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bleibt sich das spezifische Lösungsvolumen in Wasser und bei geringem Alkoholgehalt (bis 20 %) der Lösung nahezu gleich. Rechnen wir die Abweichungen aus, die sich nach der Formel S. 12 lediglich aus einer Änderung des spezifischen Volumens ergeben würden, so erhalten wir bei Zugrundelegen eines

| Spezif. Lösungsvolumens von | bei 10 % Substanz statt 10 Vol.-% Alkohol | Differenz Vol.-% | Differenz Grade C |
|---|---|---|---|
| 0,600 | 10,638 | — 0,013 | + 0,005 |
| 0,610 | 10,651 | ± 0,0 | ± 0,0 |
| 0,620 | 10,661 | + 0,010 | — 0,006 |

Man sieht, daß selbst eine Differenz von 1 an der zweiten Dezimale des spezifischen Lösungsvolumens bei einer großen Menge gelösten Körpers nur ganz unwesentliche Änderungen im Ergebnis der Berechnung des Alkoholgehaltes verursacht.

Die Konzentration des gelösten Körpers kann ebenfalls ändernd auf das spezifische Lösungsvolumen einwirken. Diese Beziehungen wurden schon von verschiedenen Autoren studiert, für Glykose haben sie Morse und Frazer[1]) verfolgt. Hiernach wir die Kontraktion bei der Lösung von Glykose in Wasser mit steigender Konzentration immer geringer, d. h. das spezifische Volumen in Lösung größer. Genau die gleichen Verhältnisse konnte ich bei Saccharose feststellen.

Spezifische Lösungsvolumen für Saccharose.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 3 | 7 | 13 | 24,5 | 38 % |
| 0,6115 | 0,6115 | 0,6138 | 0,6152 | 0,6179 |

Für Kaliumsulfat ist die relative Änderung wesentlich größer, spielt jedoch angesichts der geringen Menge nur eine unbedeutende Rolle.

| Kaliumsulfat | Spezif. Volumen |
|---|---|
| 0,2 % | 0,182 |
| 5,0 % | 0,210 |

Nach Gerlach[2]):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 9 % |
| 0,187 | 0,196 | 0,203 | 0,207 | 0,211 | 0,226 |

Es wurden dementsprechend die spezifischen Lösungsvolumen der meisten Weinbestandteile ungefähr in der natürlich vorkommenden Konzentration berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Morse und Frazer, Americ. chem. Journ. **37**, 360 und **38**, 222.

Für Saccharose vergl. Plato, Abhandlg. Norm.-Eich.-Komm. 1900, **2**, 140, 153, sowie Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen, 1923, S. 463 ff.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1888, **27**, 271; 1889, **28**, 519.

Spezifische Lösungsvolumen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Saccharose | 0,612 | Kaliumbitartrat | 0,436 |
| Glykose | 0,612 | Kaliumbimalat | 0,510 |
| Fructose | 0,612 | Kaliumbisuccinat | 0,384 |
| Glycerin | 0,756 | Monokaliumphosphat | 0,295 |
| Eiweiß | 0,740 | Calciumlactat | 0,462 |
| Weinsäure | 0,511 | Kaliumsulfat | 0,186 |
| Äpfelsäure | 0,613 | Magnesiumsulfat | — 0,014 |
| Milchsäure | 0,756 | Kaliumtartrat | 0,331 |
| Bernsteinsäure | 0,689 | Kaliummalat | 0,410 |
| Essigsäure | 0,853 | Essigsäureäthylester | 0,993 |
| Gerbsäure | 0,610 | | |

Bei Bestimmungen des Alkoholgehaltes in Süßweinen spielt der Einfluß des Zuckervolumens die größte Rolle. Die Berechnung mit Hilfe der Formeln S. 12[1]) gestattet eine ziemlich gute Korrektur des scheinbaren auf den wahren Gehalt, wie folgende Zusammenstellungen zeigen:

Verschiedene Süßweine.

| | | Alkohol (Vol.-%) |
|---|---|---|
| 1. Extrakt 211 g/l (Zucker etwa 190 g/l) | durch Destillation | 14,6 |
| | ebullioskopisch | 16,4 |
| | berechnet, a | 14,5 |
| 2. Extrakt 108 g/l (Zucker etwa 90 g/l) | durch Destillation | 15,9 |
| | ebullioskopisch | 16,9 |
| | berechnet, a | 16,0 |
| 3. Extrakt 109 g/l (Zucker etwa 90 g/l | durch Destillation | 15,7 |
| | ebullioskopisch | 16,6 |
| | berechnet, a | 15,7 |
| 4. Extrakt 103 g/l (Zucker etwa 83 g/l | durch Destillation | 15,0 |
| | ebullioskopisch | 16,1 |
| | berechnet, a | 15,3 |
| 5. Extrakt 220 g/l (Zucker etwa 200 g/l | durch Destillation | 15,3 |
| | ebullioskopisch | 17,3 |
| | berechnet, a | 15,2 |

## 3. Die Änderungen der Dampftension des Lösungsmittels durch die gelösten Körper.

Lösen wir in einem einheitlichen siedenden Lösungsmittel einen festen bezw. bedeutend höher flüchtigen Körper, so wird fast ausnahmslos eine Siedepunktserhöhung stattfinden. Wie bekannt, kann diese nach der Formel, wie sie stets bei ebullioskopischen Versuchen verwendet wird, berechnet werden:

[1]) Das Zusatzvolumen v wurde für den Zucker aus der vorstehenden Tabelle (Glykose) berechnet. Die anderen Extraktstoffe können unberücksichtigt bleiben, weil bei dem vorliegenden Alkoholgehalt sich deren erhöhende und erniedrigende Wirkungen fast vollkommen ausgleichen. Wird dagegen der Wein mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so zeigt das Ebullioskop fast richtige Werte, während die Umrechnung nicht stimmt.

$$\Delta = K \frac{S}{M \cdot L}$$

(K = Siedekonstante des Lösungsmittels: 0,519 für Wasser; 1,17 für Alkohol.
S = g Substanz.
M = Molekulargewicht des gelösten Körpers in g.
L = kg Lösungsmittel.)

Will man diese Verhältnisse auf ein Lösungsmittelgemisch übertragen, so kann unter Umständen die gleiche Formel Verwendung finden. Die Konstante K wird nach einer Mischungsformel[1])

$$K = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_2 q + K_1(1-q)} \qquad (q = \text{Gewichtsbruch des Bestandteiles 1}).$$

berechnet, sofern beim Mischen der Flüssigkeiten keine Wärmetönung eintritt. Beim Mischen von Alkohol und Wasser in der Siedehitze ist dieselbe nur gering und kann deshalb vernachlässigt werden. K berechnet sich dann für

| Wasser | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 40 % Alkohol |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,519 | 0,532 | 0,551 | 0,568 | 0,585 | 0,668 |

Mit der Zunahme von K nimmt auch $\Delta$ zu, und dementsprechend wird der Siedepunkt des Lösungsmittelgemisches mit steigendem Alkoholgehalt um so mehr erhöht. Eine Siedepunktserhöhung ist in unserem Falle gleichbedeutend mit einer scheinbaren Erniedrigung des Alkoholgehaltes. Diese Erhöhung wirkt dem vorher besprochenen „Volumeneinfluß" direkt entgegen, und je nach spezifischem Volumen und Molekulargewicht des gelösten Körpers überwiegt der eine oder andere Einfluß.

Ist die erhöhende Wirkung gerade gleich groß wie die erniedrigende, so kann gesetzt werden:

$$\frac{K}{\frac{dt}{da}} = \frac{v}{1+v} a \quad ^{2)} \text{ (Pratolongo).}$$

womit derjenige Alkoholgehalt berechnet werden kann, bei dem der gelöste Körper keinen Einfluß auf den Siedepunkt ausübt. Eine reine Alkohol-Wasser-Mischung des gleichen Gehaltes sollte dann also genau bei derselben Temperatur sieden wie die betrachtete Lösung. Dieser errechnete Punkt liegt bei Saccharose z. B. zwischen 4 und 5 Vol.-% Alkohol. Bei Körpern mit niedrigem Molekulargewicht wird er jedoch gar nicht erreicht, es gibt nur einen Punkt geringster Erhöhung, bei Glycerin und Weinsäure z. B. bei etwa 14 %.

Beim experimentellen Nachprüfen dieser Verhältnisse wird man jedoch bald gewahr, daß nur ganz wenige Körper (Glycerin) dieser Berechnung entsprechend wirken. Die meisten anderen verhalten sich ganz abweichend. Sie ändern die Dampftension des Gemisches ganz beträchtlich und zwar je nach ihrer chemischen Natur verschieden. Darum war eines der wichtigsten Ziele der vorliegenden Arbeit das Verhalten jedes einzelnen Körpers für sich zu prüfen und hieraus die Kurve der Siedepunktserhöhung bezw. -erniedrigung für verschiedene Alkoholgehalte zu konstruieren. Dabei traten

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-Chem. Messungen, 4. Aufl., 1925, S. 347. — Drucker und Weißbach, Zeitschr. physik. Chem. 1925.

[2]) $\frac{K}{\frac{dt}{da}}$ drückt die Erhöhung des Siedepunktes durch 1 Gramm-Mol im kg Lösungsmittel, gerechnet in Alkoholprozenten aus. $\frac{dt}{da}$ s. S. 10.

Der Ausdruck $\frac{v}{1+v}$ a entspricht vollkommen der Formel S. 12. Es ist hier nur mit Rücksicht auf den oben genannten Ausdruck alles in Litern ausgedrückt (auch v, das Volumen eines Gramm-Mols des betrachteten Körpers in Lösung).

recht interessante Verhältnisse zutage. Bevor auf die Besprechung der einzelnen Bestandteile eingegangen werden soll, kann eine Feststellung gemacht werden, die die Behandlung der Frage wesentlich erleichtert. Die Wirkung fast aller geprüften Stoffe auf den Siedepunkt (mit Ausnahme von Essigsäure und Essigester) ist nämlich der zugesetzten Menge annähernd proportional, wenigstens innerhalb der gemessenen Intervalle (0,5 bis gegen 10%). Diese Gesetzmäßigkeit wird nicht absolut zutreffen, die Abnahme der Dissoziation mit größerer Konzentration und Alkoholgehalt bei Salzen und Säuren wird wohl einen gewissen Einfluß haben[1]), doch scheint dieser in wässerig-alkoholischer Lösung so gering zu sein, daß mit der Genauigkeit der ebullioskopischen Methode ihm nicht beizukommen ist, während in reinem Wasser eine leichte Krümmung der Kurve meistens bemerkbar wurde. Einige Beispiele seien herausgegriffen:

Siedepunktsänderungen in °C.
(Graphisch ausgeglichene proportionale Werte in Klammern.)

| | Zusatz | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Saccharose | g zu 100 ccm . . . . | **2,15** | **4,42** | **7,15** | |
| | in Wasser . . . . . | + 0,034 | + 0,066 | + 0,111° | |
| | | (0,033) | (0,067) | (0,109) | |
| | g zu 100 ccm . . . . | **3,20** | **6,55** | | |
| | in 10 % Alkohol . . . | + 0,024 | + 0,055° | | |
| | | (0,026) | (0,053) | | |
| | g zu 100 ccm . . . . | **3,10** | **5,60** | | |
| | in 40 % Alkohol . . . | — 0,042 | — 0,077° | | |
| | | (0,042) | (0,076) | | |
| Weinsäure | Zusatz | | | | |
| | g zu 100 ccm . . . . | **1,31** | **2,50** | **2,96** | **4,27** |
| | in 5 % Alkohol . . . | + 0,081° | + 0,153° | + 0,184° | + 0,272° |
| | | (0,081) | (0,155) | (0,183) | (0,268) |
| | g zu 100 ccm . . . . | **1,34** | **2,74** | **4,13** | |
| | in 10 % Alkohol . . . | + 0,080° | + 0,151° | + 0,234° | |
| | | (0,076) | (0,155) | (0,234) | |
| | g zu 100 ccm . . . . | **1,34** | **3,05** | **4,67** | **6,03** |
| | in 15 % Alkohol . . . | + 0,063° | + 0,145° | + 0,230° | + 0,301° |
| | | (0,065) | (0,149) | (0,228) | (0,294) |
| Kaliumsulfat | Zusatz | | | | |
| | g zu 100 ccm . . . . | **1,45** | **3,30** | **4,66** | |
| | in Wasser . . . . . | + 0,095 | + 0,205° | + 0,280° | |
| | | (0,090) | (0,205) | (0,289) | |
| | g zu 100 ccm . . . . | **1,45** | **2,76** | **4,50** | |
| | in 15 % Alkohol . . . | — 0,295° | — 0,540° | — 0,890° | |
| | | (0,287) | (0,545) | (0,890) | |
| Dagegen Essigsäure | Zusatz | | | | |
| | g zu 100 ccm . . . . | **0,65** | **1,40** | **4,80** | **6,54** |
| | 5 % Alkohol . . . . | + 0,084° | + 0,172° | + 0,444° | + 0,562° |
| | | (0,084) | (0,181) | (0,620) | (0,845) |
| | g zu 100 ccm . . . . | **0,75** | **1,40** | **2,14** | **2,83** |
| | 10 % Alkohol . . . . | + 0,137° | + 0,223° | + 0,344° | + 0,440° |
| | | (0,137) | (0,256) | (0,391) | (0,517) |

[1]) Godlewski, Journ. de chim. phys. 1905, **3**, 393. Abnahme der Dissoziation organischer Säuren bei steigendem Alkoholgehalt.

Trägt man diese letzten Werte graphisch auf, so entsteht eine schwach gekrümmte Kurve, was zufolge der Flüchtigkeit der Essigsäure leicht erklärbar wird: Die Essigsäure siedet eben mit und wir erhalten die Siedekurve des ternären Gemisches.

Außer bei diesem flüchtigen Körper (ebenso wie bei Essigester) ist es also gleichgültig, welche Mengen man vergleicht.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist es besser, immer gleiche Mengen der Körper in Lösung zu betrachten. Wie bei ähnlichen Versuchen vielfach, ist es jedoch ungünstig, die Mengen in g je 100 g Lösungsmittel anzugeben. Die Zusammenhänge treten viel klarer zutage, wenn wir mit Mol-Substanz je kg Lösungsmittel arbeiten. Die folgenden Tabellen geben dementsprechend jeweilen die Siedepunktsänderung durch 0,1 Mol je kg Lösungsmittel an.

Zusatz 0,1 Mol zu 1 kg Lösungsmittel.

| | Wasser | 5% | 10% | 15% | 20% | 40% Alkohol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Saccharose | + 0,052° | + 0,034° | + 0,027° | + 0,014° | — 0,002° | — 0,044° |
| Glykose | + 0,052° | + 0,036° | + 0,022° | + 0,020° | + 0,018° | |
| Fructose | + 0,052° | + 0,038° | + 0,030° | + 0,022° | + 0,014° | |

Schon Pratolongo gibt an, daß die Zuckerarten (er betrachtet Glykose und Fructose) ein von dem normalen stark abweichendes Verhalten zeigen. Wie die Tabelle deutlich zeigt, bleiben die Erhöhungen nicht nur hinter den nach S. 15 berechneten zurück (mit steigendem Alkoholgehalt sollten sie ja größer werden S. 15), sondern sie nehmen selbst gegenüber der Siedepunktserhöhung in Wasser immer mehr ab, um bei Saccharose sogar in Erniedrigungen überzugehen. Glykose und Fructose zeigen ähnliches Verhalten wie Saccharose, nur sind die Erniedrigungen etwas geringer. Eine Erklärung dieses Verhaltens wurde schon von verschiedenen Autoren versucht, auch von Pratolongo, der dabei an konstitutionelle Einflüsse dachte. Da die gleichen Wirkungen sich auch noch bei den meisten Salzen und dazu in verstärktem Maße zeigen, so sollen sie an jener Stelle genauer behandelt werden.

Glycerin, das ebenfalls von Pratolongo geprüft wurde, ist die einzige von den hier angeführten Substanzen, welche sich „normal", d. h. der Berechnung entsprechend verhält.

Zusatz 0,1 Mol zu 1 kg Lösungsmittel.

| | | Wasser | 5% | 10% | 15% | 20% Alkohol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Glycerin, | berechnet | + 0,052° | + 0,053° | + 0,055° | + 0,057° | + 0,059° |
| | gefunden | + 0,051° | + 0,053° | + 0,054° | + 0,057° | + 0,059° |

Die Übereinstimmung ist recht gut und zeigt, daß eine Berechnung der Siedepunktserhöhung nach der Mischungsformel einen Sinn haben kann, sofern sich der gelöste Körper gegenüber dem einen und anderen Lösungsmittel gleich verhält.

Sehr interessant und lehrreich ist es, das Verhalten der Salze in Wasser-Alkohol zu verfolgen. Leider hat es Pratolongo unterlassen, auf diese Substanzen einzugehen. Das verleitet ihn zum Schluß, daß sich die Salze den Säuren, von denen sie sich ableiten, entsprechend verhalten. Das ist keineswegs der Fall. Während nämlich die meisten organischen Säuren des Weines auf den Siedepunkt erhöhend wirken, wie weiterhin gezeigt werden soll, erniedrigen alle untersuchten Salze den Siedepunkt im Gegenteil stark. Diese Erniedrigung ist derartig, daß alle geringeren Abweichungen, wie Rückgang der Dissoziation im Alkohol usw. gar nicht in Betracht kommen.

Siedepunktsänderungen in °C. Zusatz 0,1 Mol zu 1 kg Lösungsmittel.

| | Wasser | 5% | 10% | 15% | 20% Alkohol |
|---|---|---|---|---|---|
| Kaliumsulfat | + 0,112° | — 0,100° | — 0,228° | — 0,338° | — 0,395° |
| Kaliumbisulfat | + 0,084° | + 0,006° | — 0,066° | — | — 0,135° |
| Normales Kaliumtartrat | + 0,130° | — 0,136° | — 0,250° | — | — 0,390° |
| Saures Kaliumtartrat | + 0,105° | — 0,015° | wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes in Alkohol nicht weiter gemessen | | |
| Kaliumacetat | + 0,094° | + 0,036° | — 0,044° | — | — 0,093° |
| Natriumacetat | + 0,090° | — | — 0,037° | — | — 0,090° |
| Calciumlactat | + 0,054° | + 0,014° | — 0,054° | — | — 0,119° |
| Monokaliumphosphat | + 0,096° | — 0,050° | — 0,126° | — | — 0,197° |
| Kaliummalat | + 0,130° | — 0,075° | — 0,203° | — | — 0,328° |
| Magnesiumsulfat | + 0,077° | — 0,136° | — 0,260° | — | — 0,354° |

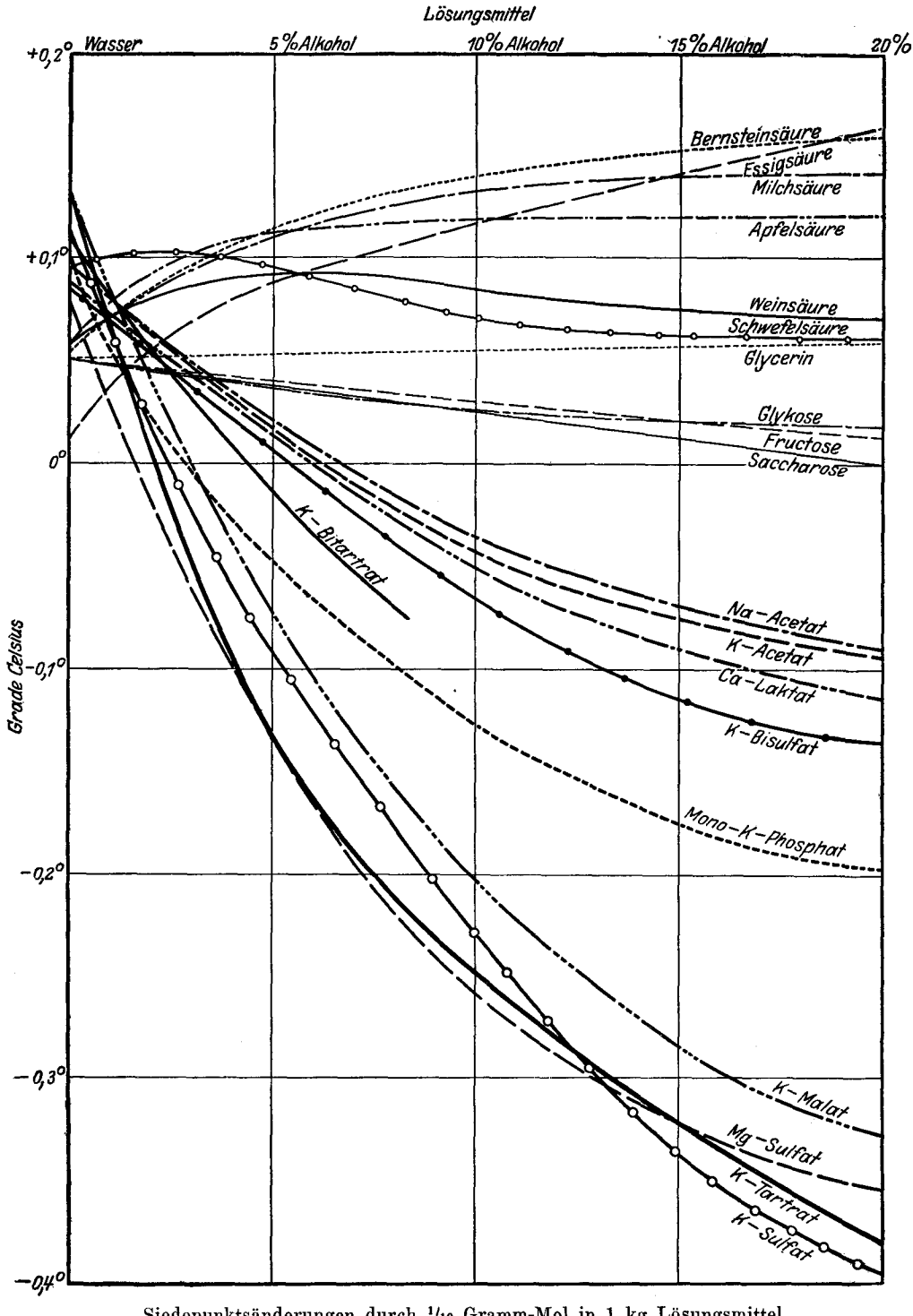
Wie schon bemerkt, ist bei allen untersuchten Salzen die außerordentlich starke Siedepunktserniedrigung auffällig, die bei deren Zusatz eintritt. Sie läßt sich erklären durch die sog. „Aussalzwirkung", die ja längst bekannt ist. Wie eine wässerig-alkoholische Lösung durch Zusatz von viel Kaliumcarbonat in 2 Schichten geschieden werden kann, so sehen wir hier schon die geringere Wirkung: die Erhöhung der Tension der Lösung. Die relativ einfachen Beziehungen, wie sie von Nernst[1]) zwischen Äther und Wasser bei Zusatz ätherlöslicher Substanzen beobachtet wurden, können auf diesen Fall nicht übertragen werden. Die meisten der hier untersuchten Körper sind in Wasser sowohl als auch in Alkohol löslich, sodaß die relative Löslichkeit die Hauptrolle spielen wird. Ob Hydratation[2]) eintritt und die Verhältnisse weiter umgestaltet, ist aus den Beispielen nicht genügend ersichtlich. Eine Abhängigkeit von der Löslichkeit in Wasser allein kann es auf alle Fälle nicht sein, denn ganz verschieden lösliche Salze (Kaliumacetat: hygroskopisch, Weinstein: schwerlöslich) wirken ähnlich. Das in Wasser mäßig lösliche Kaliumsulfat wirkt sehr stark erniedrigend, noch stärker als das sehr leicht lösliche Magnesiumsulfat. Auffällig ist, daß konstitutionelle Einflüsse sich stark bemerkbar zu machen scheinen. Die geringsten Erniedrigungen (s. Kurventafel S. 19) zeigen die in Kation und Anion einwertigen Acetate (Kalium- und Natriumsalz scheinen dabei nur unwesentlich zu differieren).

Etwas stärker wirksam sind Calciumlactat, Kaliumbisulfat und Kaliumbitartrat; es scheint im ersten Falle das zweiwertige Kation, im zweiten das zweiwertige Anion eine stärkere Erniedrigung zu bedingen. Das Anion des primären Phosphates wirkt trotz eines einzigen Kaliumions schon bedeutend stärker.

Weitaus am größten ist der Effekt, wenn beide Valenzen eines zweiwertigen Anions durch metallische Kationen besetzt sind. Merkwürdig ähnlich ist der Kurvenverlauf bei den doch sonst so verschiedenen Salzen der Weinsäure und Schwefelsäure und auch das normale Malat weicht nicht stark davon ab. Eine Substitution von 2 Kalium durch 1 Magnesium ändert an der Kurve ebenfalls nur wenig, und so ist es begreiflich, daß auch der Ersatz von Kalium durch $\frac{1}{2}$ Ca nicht allzuviel ausmacht. (Calciumlactat — Kaliumacetat.) Es wäre sehr interessant, dieses Thema zu ver-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1890, **6**, 16 und 573. — Raoult, Zeitschr. phys. Chem. 1888, **2**, 353.

[2]) R. Fricke, Hydratationen, Abderhalden's Handb. d. biol. Arbeitsmethoden Abt. III, Teil A., S. 885 ff. und S. 906.




Siedepunktsänderungen durch $^1/_{10}$ Gramm-Mol in 1 kg Lösungsmittel.

folgen und weiterhin systematisch Kationen und Anionen zu substituieren. Es würde sich hier sicher noch mancher interessante Einblick in experimenteller und theoretischer Beziehung gewinnen lassen, doch würde dies den Rahmen der vorliegenden Arbeit zu stark überschreiten.

Ein ganz anderes, von den bisher betrachteten Körpern abweichendes Verhalten zeigen die Säuren des Weines; es seien wiederum einige Werte angeführt:

Zusatz 0,1 Mol zu 1 kg Lösungsmittel.

| | Wasser | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % Alkohol |
|---|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure | + 0,095° | + 0,095° | + 0,070° | + — | + 0,060° |
| Weinsäure | + 0,057° | + 0,092° | + 0,084° | + 0,074° | + 0,070° |
| Äpfelsäure | + 0,056° | + 0,112° | + 0,119° | — — | + 0,120° |
| Milchsäure | + 0,053° | + 0,094° | + 0,132° | — — | + 0,140° |
| Bernsteinsäure | + 0,053° | + 0,086° | + 0,140° | — — | + 0,158° |
| Essigsäure | + 0,012° | + 0,090° | + 0,116° | + 0,139° | + 0,162° |

Gerbsäure konnte wegen der Höhe des Molekulargewichtes nicht in die gleiche Tabelle eingereiht werden, doch ist die Siedepunktserhöhung durch diese ebenfalls ganz beträchtlich (S. 21).

Einzig bei der Schwefelsäure geht die Siedepunktserhöhung mit steigendem Alkoholgehalt zurück. Schon bei Weinsäure sehen wir zunächst einen scharfen Anstieg der Kurve, der dann allerdings bald wieder abflaut. Alle übrigen, schwächeren Säuren geben immer stärkere Siedepunktserhöhungen mit steigendem Alkoholgehalt.

Esterbildung, die unter Umständen durch Alkoholbindung zur Wirkung käme, ist es nicht, da der Anstieg momentan nach dem Zusatz erfolgt und auch die experimentell bestimmte Estermenge der Erhöhung absolut nicht entspricht. Außerdem sollte eine Esterbildung mindestens bei Essigsäure stark erniedrigend auf den Siedepunkt wirken, wie unten gezeigt werden soll.

Am ehesten bleibt die Annahme einer entgegengesetzten Wirkung von Aussalzung, die Abnahme der Tension der Flüssigkeiten durch Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit. Auch hier wäre eine eingehendere Untersuchung der verschiedenen Reihen organischer Säuren von größtem Interesse.

Von größter Bedeutung ist die Wirkung des Essigesters. Obwohl sie der Menge nicht streng proportional ist, sei sie hier ebenfalls in der gleichen Art wiedergegeben.

Zusatz 0,1 Mol zu 1 kg Lösungsmittel.

| | Wasser | 5 % | 10 % | 20 % Alkohol |
|---|---|---|---|---|
| Essigester | — 0,41° | — 2,07° | — 1,82° | — 1,32° |

Die Erniedrigung des Siedepunktes ist demnach außerordentlich stark. Obwohl auch die eigene Flüchtigkeit des Esters eine Rolle spielen wird, zeigt doch die viel stärkere Erniedrigung in 5%-igem Alkohol, daß hier die Änderung der Tension eine Ähnlichkeit mit dem Fall bei den Salzen hat. In diesem Falle ist jedoch der betrachtete Körper in Alkohol bedeutend leichter löslich als in Wasser, was aber offenbar am Endresultat keine Änderung bedingt.

Bei der Aufstellung der Bilanzen kommt dem Ester noch eine bedeutsame Rolle zu, die dort eingehend behandelt werden wird.

Die Wirkungen einiger weniger Substanzen, wie der Eiweißkörper, des Farbstoffs und echten Weingerbstoffs konnten nicht nachgeprüft werden, da diese Substanzen in genügender Reinheit nicht zugänglich waren.

Die Gesamtheit aller Wirkungen der geprüften Stoffe wird am übersichtlichsten in einer graphischen Tafel (S. 19) dargestellt.

Siedepunktsänderungen durch gelöste Stoffe in Wasser-Alkohol-Mischungen. (Tensions-Einfluß.)

| Mengen in Prozenten | Siedepunktsänderungen in Graden C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Wasser | 5 % | 10 % | 15 % | 20% Alkohol |
| Saccharose 5 % | + 0,076° | + 0,049 | + 0,040 | + 0,018 | — 0,003 |
| Saccharose 1 % | + 0,015 | + 0,010 | + 0,008 | + 0,003 | 0,000 |
| Glykose 1% | + 0,029 | + 0,020 | + 0,013 | — | + 0,010 |
| Fructose 1% | + 0,024 | + 0,020 | + 0,016 | — | + 0,008 |
| Glycerin 1% | + 0,056 | + 0,058 | + 0,059 | + 0,061 | + 0,064 |
| Kaliumtartrat 1% | + 0,060 | — 0,060 | — 0,108 | — | — 0,168 |
| Kaliummalat 1% | + 0,058 | — 0,036 | — 0,096 | — | — 0,148 |
| Kaliumsulfat 1% | + 0,066 | — 0,058 | — 0,132 | — 0,200 | — 0,225 |
| Kaliumacetat 1% | + 0,095 | + 0,039 | — 0,045 | — | — 0,094 |
| Natriumacetat 1% | + 0,110 | — | — 0,045 | — | — 0,113 |
| Kaliumbitartrat 1% | + 0,050 | — 0,007 | — | — | — |
| Kaliumbisulfat 1% | + 0,060 | + 0,005 | — 0,048 | — | — 0,098 |
| Monokaliumphosphat 1% | + 0,075 | — 0,038 | — 0,090 | — | — 0,143 |
| Calciumlactat 1% | + 0,024 | + 0,006 | — 0,025 | — | — 0,055 |
| Magnesiumsulfat 1% | + 0,051 | — 0,113 | — 0,216 | — | — 0,296 |
| Weinsäure 1% | + 0,039 | + 0,061 | + 0,056 | + 0,050 | + 0,047 |
| Äpfelsäure 1% | + 0,041 | + 0,083 | + 0,090 | — | + 0,090 |
| Milchsäure 1% | + 0,060 | + 0,106 | + 0,148 | — | + 0,154 |
| Bernsteinsäure 1% | + 0,045 | + 0,072 | + 0,120 | — | + 0,134 |
| Essigsäure 1% | + 0,022 | + 0,130 | + 0,187 | — | + 0,250 |
| Gerbsäure 1% | + 0,000 | + 0,062 | + 0,100 | — | + 0,100 |
| Schwefelsäure 1% | + 0,097 | + 0,096 | + 0,071 | — | + 0,061 |
| Essigester 1‰ | — 0,052 | — 0,142 | — 0,188 | — | — 0,145 |

## 4. Die Addierbarkeit der Wirkungen.

Nachdem auf die beschriebene Weise der Einfluß der meisten bekannten Weinbestandteile erkannt worden ist, bleibt noch der letzte Schritt: Es muß der Beweis erbracht werden, daß die Wirkungen der Komponenten addierbar sind. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Kombinationen zusammengestellt und im gleichen Siedeversuch zum Teil verschiedene Substanzen nacheinander zugesetzt, zum Teil Mischungen hergestellt, deren Zusammensetzung genau bekannt war und also die Wirkung aus den Komponenten vorausberechenbar sein mußte, sofern Addierbarkeit vorlag. Es wurden dabei zuletzt ähnliche Mengenverhältnisse gewählt, wie sie im Weine vorkommen, sodaß schließlich eine Art Kunstwein entstand. Da es natürlich nicht möglich war, sämtliche Kombinationen von 2 und 3 Stoffen durchzuprüfen, wurden nur einige typische Beispiele ausgewählt, die dann Schlüsse auf die übrigen Fälle gestatten konnten.

1. Reihe.

1. Eine Säure und ihr eigenes Salz: Weinsäure und Kaliumtartrat.

2. Eine schwache Säure und das Salz einer starken Säure: Bernsteinsäure und Kaliumtartrat.

3. Eine starke Säure und das Salz einer schwachen Säure: Weinsäure und Natriumacetat; Weinsäure und Kaliumsulfit.

4. Ein Elektrolyt und ein Nichtelektrolyt: Bernsteinsäure und Saccharose.

2. Reihe.

1. Ein Gemisch von 3 Salzen: Kaliumsulfat, Kaliumtartrat, Monokaliumphosphat.

2. Ein Gemisch von 3 Säuren: Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure.

3. Ein Gemisch von Salzen und Säuren: 2 Teile von Mischung 2 und 1 Teil von Mischung 1.

4. Ein Gemisch von Salzen, Säuren und Glykose: 3 Teile von Mischung 3 und 3 Teile Glykose; 10%-ige Glykose-Alkohollösung mit Mischung 3 versetzt.

5. Ein Gemisch von Salzen, Säuren und Glycerin.

3. Reihe.

In dieser Reihe wurden die Siedeversuche in der Weise ausgeführt, daß verschiedene Weine als Lösungsmittel verwendet wurden und in gewohnter Weise darin die Siedepunktsänderung durch einige Stoffe ermittelt wurde.

1. Reihe.

| | | Weinsäure | Tartrat | Siedepunktsänderung °C beobachtete | Siedepunktsänderung °C erwartete |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Weinsäure und Kaliumtartrat | Zusatz in | 1,12 | | + 0,060 | + 0,061 |
| | g zu 100 ccm | | 1,02 | — 0,102 | — 0,110 |
| | Lösungsmittel | 1,09 | | + 0,053 | + 0,057 |
| | 10% Alkohol | | 1,30 | — 0,118 | — 0,140 |
| | | **Bernsteinsäure** | **Tartrat** | | |
| 2. Bernsteinsäure und Kaliumtartrat | Zusatz in | | 0,95 | — 0,181 | — 0,170 |
| | g zu 100 ccm | 1,88 | | + 0,280 | + 0,252 |
| | Lösungsmittel | | 0,92 | — 0,144 | — 0,155 |
| | 20% Alkohol | | 0,91 | — 0,142 | — 0,153 |
| | | **Weinsäure** | **Natriumacetat** | | |
| 3. Weinsäure und Natriumacetat | Zusatz in | 0,85 | | + 0,049 | + 0,041 |
| | g zu 100 ccm | | 0,99 | — 0,105 | — 0,111 |
| | Lösungsmittel | 0,72 | | + 0,039 | + 0,034 |
| | 20% Alkohol | | 0,87 | — 0,087 | — 0,098 |
| | | 0,78 | | + 0,033 | + 0,037 |

Die Prüfung von Weinsäure und Kaliumsulfit gab das erwartete Resultat. In kurzer Zeit (etwa 10 Minuten) wurde die gesamte schweflige Säure ausgetrieben und die starke Erniedrigung des Siedepunktes glich sich vollkommen aus. Die Wirkung war entsprechend der Bildung von Kaliumtartrat.

| | | Saccharose | Bernsteinsäure | Siedepunktsänderung °C beobachtete | Siedepunktsänderung °C erwartete |
|---|---|---|---|---|---|
| 4. Saccharose und Bernsteinsäure | Zusatz in | 4,35 | | + 0,039 | + 0,035 |
| | g zu 100 ccm | | 0,82 | + 0,116 | + 0,100 |
| | Lösungsmittel | 2,68 | | + 0,032 | + 0,027 |
| | 10% Alkohol | | 0,98 | + 0,140 | + 0,120 |

Die Übereinstimmung von beobachteter und erwarteter Änderung ist nicht vollständig, bei den relativ großen Zusätzen machen sich Abweichungen geltend. Zum Teil sind sie jedoch sicher der Änderung des Siedevorgangs zuzuschreiben, indem eine stark saure Lösung allgemein geringeren Siedeverzug zeigte als eine reine Salzlösung. In Anbetracht der Schwierigkeit der Versuche muß die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnet werden.

Auffällig erscheint mir der Versuch mit Weinsäure und Natriumacetat. Obwohl hier mit Sicherheit ein chemischer Vorgang anzunehmen ist, zum mindesten eine andere Ionisierung eintritt, indem statt Weinsäure Essigsäure frei wird, zeigt die Siedepunktsänderung kaum etwas davon. Offenbar erniedrigt das gebildete Tartrat den Siedepunkt um den gleichen Betrag mehr, als die gebildete Essigsäure ihn gegenüber Weinsäure mehr erhöht. Auch Versuch 1 ist in gleicher Weise bemerkenswert. Bei Überschuß von Weinsäure muß ein großer Teil des Tartrates in Bitartrat übergehen, was ebenfalls andere Ionisation zur Folge hat. Auch könnte die Schwerlöslichkeit des entstehenden Salzes Änderungen bedingen. Das alles scheint nur geringen Einfluß zu haben, und so ist selbst in krassen Fällen und bei großen Zusätzen die Addierbarkeit beinahe gewahrt. Darum ist es auch begreiflich, daß weniger gewaltsame Eingriffe, wie der Zusatz von Nichtelektrolyten keinen größeren Einfluß zeigen.

2. Reihe.

| | | Siedepunktsänderung | |
|---|---|---|---|
| | | beobachtete | erwartete |
| 1. Ein Gemisch gleicher Teile von Kaliumsulfat, Kaliumtartrat und Monokaliumphosphat = „Salze“. | Zusatz<br>1 g zu 100 ccm . . .<br>2 g zu 100 „ . . .<br>in 10% Alkohol | <br>— 0,109<br>— 0,220 | <br>— 0,113<br>— 0,227 |
| 2. Ein Gemisch gleicher Teile von Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure = „Säuren“. | Zusatz<br>1 g zu 100 ccm . . .<br>2 g zu 100 „ . . .<br>in 10% Alkohol | <br>+ 0,098<br>+ 0,191 | <br>+ 0,091<br>+ 0,180 |
| 3. Ein Gemisch zweier Teile „Säuren“ und eines Teils „Salze“ | Zusatz<br>1 g zu 100 ccm . . .<br>2 g zu 100 „ . . .<br>in 10% Alkohol | <br>+ 0,023<br>+ 0,045 | <br>+ 0,022<br>+ 0,044 |
| 4. Ein Gemisch zweier Teile „Säuren“, eines Teils „Salze“ und eines Teils Glykose. | Zusatz<br>1 g zu 100 ccm . . .<br>2 g zu 100 „ . . .<br>in 10% Alkohol | <br>+ 0,022<br>+ 0,043 | <br>+ 0,018<br>+ 0,036 |
| 5. In 10%-iger alkoholischer Lösung, die 10% Glykose enthält, werden 2 Teile „Säuren“ und 1 Teil „Salze“ gelöst. | 1 g zu 100 ccm . . .<br>2 g zu 200 „ . . . | + 0,022<br>+ 0,044 | + 0,022<br>+ 0,044 |
| 6. In gleicher Weise wird eine Mischung von 63% des Gemisches 3 + 37% Glycerin in 10%-igem Alkohol gelöst. | 1 g zu 100 ccm . . .<br>1 g zu 100 „ . . . | + 0,039<br>+ 0,079 | + 0,039<br>+ 0,078 |

Wie aus den Versuchen ersichtlich ist, geben die Mischungen mit ganz geringen Abweichungen die erwarteten Werte. Der stark erniedrigende Einfluß der Salze und der erhöhende der Säuren summieren sich mit fast vollkommener Genauigkeit.

3. Reihe.

Um sich gegen etwaige Überraschungen zu sichern, wurden noch einige Versuche mit Wein als Lösungsmittel ausgeführt. Als Siedeapparat gelangte ein Salleron-

Ebulliometer zur Verwendung. Es war mit Rückflußkühler und Beckmann-Thermometer ausgestattet worden. Wie bei den früheren Versuchen wurde auch hier der Verminderung des Alkoholgehaltes der siedenden Lösung (S. 8) durch Ausmessung des Dampf- und Siederaumes Rechnung getragen. Die Zusätze wurden so bemessen, daß sie von den natürlich vorkommenden Mengen nicht allzu stark abwichen.

| | | Zusatz g/l | Siedepunktsänderung °C beobachtete | Siedepunktsänderung °C erwartete |
|---|---|---|---|---|
| Lösungsmittel: Rotwein von 10,5 Vol.-% Alkohol. | Kaliumsulfat | 2,5 | — 0,032 | — 0,034 |
| | | 4,2 | — 0,060 | — 0,058 |
| | | 6,7 | — 0,099 | — 0,095 |
| Lösungsmittel: Rotwein von 8,8 Vol..-% Alkohol. | Bernsteinsäure | 2,0 | + 0,025 | + 0,020 |
| | | 9,6 | + 0,099 | + 0,097 |
| | | 14,0 | + 0,146 | + 0,142 |
| | Kaliumtartat | 5,2 | — 0,048 | — 0,047 |
| | | 11,8 | — 0,109 | — 0,107 |
| | | 18,9 | — 0,166 | — 0,170 |
| | Essigsäure | 6,8 | + 0,112 | + 0,112 |
| | | 9,4 | + 0,157 | + 0,154 |

Die im Weine bereits gelösten Substanzen haben demnach absolut keinen Einfluß auf die Änderungen durch weiterhin zugesetzte Körper. Deren Wirkung addiert sich unverändert. Auch die Verwendung eines anderen Siedeapparates bedingt kein abweichendes Verhalten.

## 5. Die Bilanzen.

In den vorangehenden Abschnitten wurde versucht, die Wirkungen der einzelnen Bestandteile kennen zu lernen. Hierbei wurde zunächst der Volumeneinfluß rechnerisch erfaßt und gezeigt, daß Rechnung und Versuch übereinstimmen. Weiter konnte gezeigt werden, daß davon unabhängig jeder Körper beim Lösen in wässerig-alkoholischer Flüssigkeit deren Tension und damit den Siedepunkt in charakteristischer Weise ändert, und schließlich war es möglich zu beweisen, daß diese Änderungen innerhalb der Fehlergrenzen addierbar sind. Es sind hiermit die Grundlageu zur Aufstellung einer Bilanz geschaffen.

Wie bereits zu Anfang dieser Arbeit gesagt wurde, ist zur Aufstellung der Bilanz eines Weines dessen genaue Analyse notwendig. Bevor nun an die Untersuchung von Weinen gegangen wurde, versuchte ich zunächst einige Weine, deren genaue Daten mir aus der Literatur zugänglich waren, rein rechnerisch zu bilanzieren. Eine experimentelle Nachprüfung war naturgemäß nicht möglich, es konnten aber schon aus diesen Bilanzen recht interessante Schlüsse gezogen werden. Betreffend Bestimmungsmethoden usw. sei auf die jeweilen angegebene Literatur verwiesen.

Bei den selbst analysierten Weinen war eine Nachprüfung möglich, dies geschah derart, daß in einigen Siedeversuchen hintereinander mit dem gleichen Apparat abwechslungsweise der unveränderte Wein und ein sorgfältig hergestelltes, auf gleiches Volumen aufgefülltes Destillat geprüft wurden. Die Temperaturdifferenz konnte auf diese Art mit wünschbarer Genauigkeit abgelesen werden.

Die Gehaltszahlen wurden im Rahmen der gewöhnlichen Handelsanalyse nach den Angaben des Schweizerischen Lebensmittelbuches bestimmt. Die weiterhin notwendigen Bestimmungen, wie Milchsäure, wahre Aschenalkalität, Glycerin usw. wurden meist nach den Vorschriften von C. von der Heide[1]), wo weitere Hinweise auf Originalliteratur zu finden sind, ausgeführt.

Die Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen S. 27—31 zusammengestellt.

Die Siedepunktserhöhungen bezw. -erniedrigungen sind der Tabelle am Schlusse entnommen. Wie angegeben, vereinigt diese den Tensions- und Volumeneinfluß miteinander. Einige Substanzen konnten nicht direkt geprüft werden, so die Eiweißstoffe, deren siedepunktsändernde Wirkung nur als Volumeneinfluß eingesetzt wurde. Es ist ja auch anzunehmen, daß ein kolloidal gelöster Stoff weiter keine tensionsändernden Einflüsse ausübt. Für den echten Weingerbstoff waren die Werte ebenfalls nicht bekannt, doch wurde der Einfluß des gewöhnlichen Tannins dafür eingesetzt, anscheinend ohne Fehler zu bedingen. Saure Salze wurden in Säure und neutrales Salz zerlegt, was nach dem S. 22 Gesagten auf die Siedepunktsänderung ohne Einfluß bleibt.

Besondere Aufmerksamkeit mußte dem Essigester geschenkt werden. Obwohl dieser in Weinen nur in sehr geringer Menge vorkommt[2]), ist sein siedepunktserniedrigender Einfluß doch so groß, daß er nicht unberücksichtigt bleiben darf. Aus einer Reihe eigener Versuche geht hervor, daß die Menge des flüchtigen Esters stets etwa 25 Gew.-% der flüchtigen („Essig"-)Säure beträgt. Dementsprechend macht der Einfluß bei ganz gesunden Weinen mit wenig flüchtiger Säure nur geringe Abweichungen aus, während stichige Weine recht große Erniedrigungen zeigen können.

| | Bei 10 Vol.-% Alkohol | | | |
|---|---|---|---|---|
| Essigsäure g/l . . . . . | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |
| Erhöhung durch Essigsäure . . . | + 0,003 | + 0,007 | + 0,014 | + 0,028° C |
| Erniedrigung durch Essigester . . | — 0,010 | — 0,019 | — 0,049 | — 0,097° C |
| | — 0,007 | — 0,012 | — 0,035 | — 0,069° C |
| oder in Vol.-% Alkohol . . . . | + 0,012 | + 0,021 | + 0,061 | + 0,122 |

Durch die Bilanzierung wurde der flüchtige Ester nicht erfaßt, da er schon mit den ersten Alkoholanteilen übergeht und darum bei der Kontrolle keine Abweichungen gab. Etwa vorhandene nichtflüchtige Ester (Ester der Weinsäure, Äpfelsäure usw.) wurden wegen der Schwierigkeit der Bestimmung nicht berücksichtigt, doch hätte eine etwaige Siedepunktsänderung einen Fehler bei der Bilanz bedingen müssen.

Als erstes und wichtigstes Ergebnis ist sowohl aus den errechneten Bilanzen, als auch aus der Kontrolle ersichtlich, daß bei gesunden und nicht allzu alkoholschwachen Weinen die erniedrigenden und erhöhenden Wirkungen sich fast genau die Waage halten („harmonische Weine").

Wie vorauszusehen war, haben sehr alkoholarme, saure Weine (Enkircher, kranker Flaacher) eher erhöhten Siedepunkt gegenüber reiner Alkohol-Wassermischung.

Alkoholreiche, salzreiche Weine (Spanischer Rotwein alkoholisiert, neutralisiert) zeigen die umgekehrte Erscheinung, einen erniedrigten Siedepunkt.

---

[1]) C. v. d. Heide und F. Schmitthenner, Der Wein. Braunschweig **1922**.

[2]) C. v. d. Heide, Weinbereitung. Muspratt's Chemie **1922**, IV, 2, **1149**. — C. v. d. Heide und F. Schmitthenner, Der Wein. S. 212.

Die Übereinstimmung von Bilanz und Kontrolle ist nur in einem Fall (alkoholisierter Wein) nicht genügend, in den anderen Fällen sind die Differenzen ganz unbedeutend, sodaß die Annahme berechtigt ist, daß die verschiedenen Voraussetzungen richtig waren.

Außer bei dem neutralisierten Wein sind die Differenzen meist so gering, daß ihnen bei ebullioskopischen Bestimmungen keine Bedeutung zukommt. Der Fehler ist vielfach noch weit unter 0,1 Vol.-% Alkohol.

Nach diesen Ausführungen würde also eine reine Alkohol-Wasserskala fast immer die richtigen Werte bei ebullioskopischen Bestimmungen geben. Trotzdem haben die gebräuchlichen Apparate immer etwas verschobene Skalen, und zwar zeigen sie bei höheren Alkoholgehalten stets zu wenig bei eingestellten Alkohol-Wassermischungen. Diese Erfahrungstatsache wird durch den Essigestergehalt zu erklären sein. Wie den jeweiligen Angaben zu entnehmen ist, bedingt dieser bei gesunden Weinen nur geringe Fehler, die jedoch bei beginnendem Essigstich sofort in den Bereich des Meßbaren treten.

Zum Schlusse muß also doch wieder festgestellt werden, daß beim analytisch unbekannten Weine die ebullioskopische Methode wohl mit keiner Korrektur absolut sichere Werte geben wird. Doch können die meisten wesentlichen Veränderungen leicht durch Sinnenprüfung bemerkt werden, und solche Weine sind von ebullioskopischen Bestimmungen auszuschließen.

Haben wir es jedoch mit einem gesunden vollständig vergorenen Wein zu tun, so wird mit wenigen Ausnahmen die Methode richtige Werte liefern, wie die Erfahrung zeigt.

Siedepunktsänderungen durch gelöste Stoffe in Wasser-Alkoholmischungen Tensions- und Volumeneinfluß kombiniert.

| | Wasser | 5% | 10% | 15% | 20% Alkohol |
|---|---|---|---|---|---|
| Saccharose 1% | + 0,015 | — 0,013 | — 0,028 | — 0,036 | — 0,039° C |
| Glykose 1% | + 0,029 | — 0,003 | — 0,023 | — | — 0,029° C |
| Fructose 1% | + 0,024 | — 0,003 | — 0,020 | — | — 0,031° C |
| Glycerin 1% | + 0,056 | + 0,031 | + 0,013 | + 0,011 | + 0,017° C |
| Kaliumtartrat 1% | + 0,060 | — 0,072 | — 0,127 | — | — 0,190° C |
| Kaliummalat 1% | + 0,058 | — 0,052 | — 0,122 | — | — 0,178° C |
| Kaliumsulfat 1% | + 0,066 | — 0,065 | — 0,142 | — 0,212 | — 0,237° C |
| Calciumlactat 1% | + 0,024 | — 0,022 | — 0,053 | — | — 0,086° C |
| Monokaliumphosphat 1% | + 0,075 | — 0,050 | — 0,107 | — | — 0,161° C |
| Weinsäure 1% | + 0,039 | + 0,043 | + 0,027 | + 0,016 | + 0,015° C |
| Äpfelsäure 1% | + 0,041 | + 0,061 | + 0,055 | — | + 0,052° C |
| Milchsäure 1% | + 0,060 | + 0,080 | + 0,105 | — | + 0,107° C |
| Bernsteinsäure 1% | + 0,045 | + 0,047 | + 0,080 | — | + 0,092° C |
| Essigsäure 1% | + 0,022 | + 0,099 | + 0,139 | — | + 0,196° C |
| Gerbsäure 1% | + 0,000 | + 0,040 | + 0,065 | — | + 0,062° C |
| Essigester 1‰ | — 0,052 | — 0,146 | — 0,194 | — | — 0,151° C |

## Zusammenstellung der Analysen und Bilanzen.

### Rein rechnerisch bilanzierte Weine.

I. 1915-er Wädenswiler Räuschling. (Diese Zeitschrift 1920, **39**, 315, 316.)

Alkoholgehalt 7,6 Vol.-%.

| | % | Wirkungen in °C erniedrigende | Wirkungen in °C erhöhende |
|---|---|---|---|
| Reduzierende Bestandteile | 0,09 | — 0,002 | — |
| Glycerin | 0,57 | — | + 0,012 |
| Freie Weinsäure | 0,18 | — | + 0,006 |
| „ Äpfelsäure | 0,19 | — | + 0,011 |
| „ Milchsäure | 0,34 | — | + 0,031 |
| „ Bernsteinsäure | 0,04 | — | + 0,003 |
| „ Essigsäure | 0,02 | — | + 0,004 |
| „ Gerbsäure | 0,02 | — | — |
| Kaliumtartrat, Kaliummalat | 0,23 | — 0,023 | — |
| Calciumlactat | 0,11 | — 0,004 | — |
| Kaliumsulfat | 0,05 | — 0,006 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,07 | — 0,006 | — |
| Eiweiß | 0,25 | — 0,010 | — |
| | | — 0,051 | + 0,067 |
| | | | — 0,051 |
| | | | + 0,016 |

II. 1901-er Enkircher. (Moselwein.) (Landwirtsch. Jahrbücher 1910, **39**, 1021.)

Alkoholgehalt 5,2 Vol.-%.

| | % | Wirkungen in °C erniedrigende | Wirkungen in °C erhöhende |
|---|---|---|---|
| Reduzierende Bestandteile | 0,09 | — 0,002 | — |
| Glycerin | 0,51 | — | + 0,016 |
| Freie Weinsäure | 0,22 | — | + 0,010 |
| „ Äpfelsäure | 0,07 | — | + 0,004 |
| „ Milchsäure | 0,35 | — | + 0,027 |
| „ Bernsteinsäure | 0,06 | — | + 0,003 |
| „ Essigsäure | 0,04 | — | + 0,004 |
| „ Gerbsäure | 0,03 | — | + 0,001 |
| Kaliumtartrat | 0,13 | — 0,010 | — |
| Kaliummalat | 0,02 | — 0,001 | — |
| Calciumlactat | 0,09 | — 0,002 | — |
| Kaliumsulfat | 0,06 | — 0,004 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,05 | — 0,003 | — |
| Eiweiß | 0,19 | — 0,006 | — |
| | | — 0,028 | + 0,065 |
| | | | — 0,028 |
| | | | + 0,037 |

III. 1923-er Herrliberger. (Weißwein.) (Dissertation Fischer. Im Druck.)

Alkoholgehalt 9,0 Vol.-%.

| | % | Wirkungen in °C erniedrigende | Wirkungen in °C erhöhende |
|---|---|---|---|
| Reduzierende Bestandteile | 0,06 | — 0,002 | — |
| Glycerin | 0,55 | — | + 0,009 |
| Freie Weinsäure | 0,11 | — | + 0,003 |
| „ Äpfelsäure | 0,05 | — | + 0,002 |
| „ Milchsäure | 0,28 | — | + 0,028 |
| „ Bernsteinsäure | 0,06 | — | + 0,006 |
| „ Essigsäure | 0,04 | — | + 0,006 |
| „ Gerbsäure | — | — | — |
| Kaliumtartrat | 0,18 | — 0,021 | — |
| Kaliummalat | 0,03 | — 0,004 | — |
| Calciumlactat | 0,10 | — 0,005 | — |
| Kaliumsulfat | 0,03 | — 0,004 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,06 | — 0,005 | — |
| Eiweiß | 0,21 | — 0,010 | — |
| | | — 0,051 | + 0,054 |
| | | | — 0,051 |
| | | | + 0,003 |

IV. 1922-er Flaachener, rot. (G. Kuhn und H. Schellenberg. (Zeitschr. f. Unters. d. Lebensm. 1929, **57**, 313.)

Alkoholgehalt 8,6 Vol.-%.

| | % | Wirkungen in °C erniedrigende | Wirkungen in °C erhöhende |
|---|---|---|---|
| Reduzierende Bestandteile | 0,05 | — 0,002 | — |
| Glycerin | 0,55 | — | + 0,009 |
| Freie Weinsäure | 0,10 | — | + 0,003 |
| „ Äpfelsäure | 0,04 | — | + 0,002 |
| „ Milchsäure | 0,33 | — | + 0,030 |
| „ Bernsteinsäure | 0,06 | — | + 0,004 |
| „ Essigsäure | 0,05 | — | + 0,007 |
| „ Gerbsäure | — | — | — |
| Kaliumtartrat | 0,16 | — 0,017 | — |
| Kaliummalat | 0,02 | — 0,003 | — |
| Calciumlactat | 0,12 | — 0,006 | — |
| Kaliumsulfat | 0,05 | — 0,006 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,05 | — 0,004 | — |
| Eiweiß | 0,20 | — 0,008 | — |
| | | — 0,046 | + 0,055 |
| | | | — 0,046 |
| | | | + 0,009 |

V. 1922-er Flaachener, rot.
(Derselbe Wein wie IV (S. 28), jedoch nach zweimonatiger starker Kahmbildung.)
Alkoholgehalt 4,73 Vol.-%.

| | % | Wirkungen in °C erniedrigende | Wirkungen in °C erhöhende |
|---|---|---|---|
| Reduzierende Bestandteile | 0,07 | — 0,000 | — |
| Glycerin | 0,67 | — | + 0,021 |
| Freie Weinsäure | 0,09 | — | + 0,004 |
| „ Äpfelsäure | 0,05 | — | + 0,003 |
| „ Milchsäure | 0,19 | — | + 0,015 |
| „ Bernsteinsäure | 0,01 | — | — |
| „ Essigsäure | 0,14 | — | + 0,014 |
| „ Gerbsäure | — | — | — |
| Kaliumtartrat | 0,16 | — 0,011 | — |
| Kaliummalat | 0,02 | — 0,002 | — |
| Calciumlactat | 0,08 | — 0,002 | — |
| Kaliumsulfat | 0,05 | — 0,003 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,03 | — 0,002 | — |
| Eiweiß | 0,04 | — 0,001 | — |
| | | — 0,021 | + 0,057 |
| | | | — 0,021 |
| | | | + 0,036 |

Eigene Analysen.

I. 1923-er Herrliberger. (Weißwein.) (Derselbe Wein wie III auf S. 28, jedoch nach längerer Lagerung. Essigsäure und Milchsäure haben zugenommen.)
Alkoholgehalt 8,9 Vol.-%.

| | % | Wirkungen in °C erniedrigende | Wirkungen in °C erhöhende |
|---|---|---|---|
| Reduzierende Bestandteile | 0,06 | — 0,002 | — |
| Glycerin | 0,55 | — | + 0,009 |
| Freie Weinsäure | 0,11 | — | + 0,003 |
| „ Äpfelsäure | 0,05 | — | + 0,002 |
| „ Milchsäure | 0,35 | — | + 0,035 |
| „ Bernsteinsäure | 0,06 | — | + 0,006 |
| „ Essigsäure | 0,15 | — | — 0,018 |
| „ Gerbsäure | — | — | — |
| Kaliumtartrat | 0,18 | — 0,021 | — |
| Kaliummalat | 0,03 | — 0,004 | — |
| Calciumlactat | 0,10 | — 0,005 | — |
| Kaliumsulfat | 0,03 | — 0,004 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,06 | — 0,005 | — |
| Eiweiß | 0,21 | — 0,010 | — |
| | | — 0,051 | + 0,073 |
| | | | — 0,051 |
| | | | + 0,022 |
| Abzüglich ½ Essigsäure im Destillat | | | — 0,009 |
| Differenz berechnet | | | + 0,013 |
| Differenz gefunden | | | + 0,013 |
| Essigester: | 0,037 % = | — 0,071° C | |
| Differenz berechnet | = | + 0,013° C | |
| | | — 0,058° C | |

Eine Wasser-Alkoholskala würde bei diesem Wein 0,1 Vol.-% Alkohol zu viel angeben.

II. 1926-er Spanischer Rotwein. (Im Handel in Zürich.) Alkoholgehalt 10,5 Vol.-%

| | % | Wirkungen in ° C erniedrigende | erhöhende |
|---|---|---|---|
| Reduzierende Bestandteile | 0,10 | — 0,003 | — |
| Glycerin | 0,70 | — | + 0,009 |
| Freie Weinsäure | 0,08 | — | + 0,002 |
| „ Äpfelsäure | 0,12 | — | + 0,007 |
| „ Milchsäure | 0,12 | — | + 0,013 |
| „ Bernsteinsäure | 0,09 | — | + 0,008 |
| „ Essigsäure | 0,12 | — | + 0,017 |
| „ Gerbsäure | 0,10 | — | + 0,007 |
| Kaliumtartrat | 0,10 | — 0,012 | — |
| Kaliummalat | 0,08 | — 0,010 | — |
| Calciumlactat | 0,06 | — 0,004 | - |
| Kaliumsulfat | 0,10 | — 0,015 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,04 | — 0,004 | — |
| Eiweiß | 0,26 | — 0,010 | — |
| | | — 0,058 | + 0,063 |
| | | | — 0,058 |
| | | | + 0,005 |
| Abzüglich ½ Essigsäure im Destillat | | | — 0,008 |
| Differenz berechnet | | | — 0,003 |
| Differenz gefunden | | | + 0,001 |
| Essigester: | 0,03 % = | — 0,056° C | |
| Differenz berechnet | = | — 0,003° C | |
| | | — 0,059° C | |

III. Traminer, weiß. Alkoholgehalt 10,4 Vol.-%.

| | % | Wirkungen in ° C erniedrigende | erhöhende |
|---|---|---|---|
| Reduzierende Bestandteile | 0,08 | — 0,002 | — |
| Glycerin | 0,72 | — | + 0,010 |
| Freie Weinsäure | 0,17 | — | + 0,004 |
| „ Äpfelsäure | 0,40 | — | + 0,022 |
| „ Milchsäure | 0,09 | — | + 0,009 |
| „ Bernsteinsäure | 0,08 | — | + 0,007 |
| „ Essigsäure | 0,07 | — | + 0,011 |
| „ Gerbsäure | 0,04 | — | + 0,003 |
| Kaliumtartrat | 0,08 | — 0,011 | — |
| Kaliummalat | 0,14 | — 0,017 | — |
| Calciumlactat | 0,02 | — 0,001 | — |
| Kaliumsulfat | 0,12 | — 0,018 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,04 | — 0,004 | — |
| Eiweiß | 0,15 | — 0,006 | — |
| | | — 0,059 | + 0,067 |
| | | | — 0,059 |
| | | | + 0,008 |
| Abzüglich ½ Essigsäure im Destillat | | | — 0,005 |
| Differenz berechnet | | | + 0,003 |
| Differenz gefunden | | | + 0,002 |
| Essigester: | 0,015 % = | — 0,034° C | |
| Differenz berechnet | = | + 0,003° C | |
| | | — 0,031° C | |

Eine Wasser-Alkoholskala würde bei Wein II 0,1, bei Wein III 0,06 Vol.-% Alkohol zu viel angeben.

IV. 1926-er Spanischer Rotwein.
(Wein II, jedoch Alkohol auf 15,0 Vol.-% erhöht.)

| | % | Wirkungen in ° C | |
|---|---|---|---|
| | | erniedrigende | erhöhende |
| Reduzierende Bestandteile | 0,10 | — 0,003 | — |
| Glycerin | 0,70 | — | + 0,008 |
| Freie Weinsäure | 0,08 | — | + 0,001 |
| „ Äpfelsäure | 0,12 | — | + 0,006 |
| „ Milchsäure | 0,12 | — | + 0,013 |
| „ Bernsteinsäure | 0,09 | — | + 0,008 |
| „ Essigsäure | 0,12 | — | + 0,020 |
| „ Gerbsäure | 0,10 | — | + 0,007 |
| Kaliumtartrat | 0,10 | — 0,015 | — |
| Kaliummalat | 0,08 | — 0,012 | — |
| Calciumlactat | 0,06 | — 0,005 | — |
| Kaliumsulfat | 0,10 | — 0,021 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,04 | — 0,006 | — |
| Eiweiß | 0,26 | — 0,014 | — |
| | | — 0,076 | + 0,063 |
| | | | — 0,010 |
| | | | + 0,053 |
| Abzüglich ½ Essigsäure im Destillat | | + 0,053 | |
| Differenz berechnet | | — 0,023 | |
| Differenz gefunden | | — 0,042 | |

V. 1926-er Spanischer Rotwein.
(Wein II, jedoch durch Zusatz von Kalilauge fast vollständig neutralisiert.)
Alkoholgehalt 10,5 Vol.-%.

| | % | Wirkungen in ° C | |
|---|---|---|---|
| | | erniedrigende | erhöhende |
| Reduzierende Bestandteile | 0,10 | — 0,003 | — |
| Glycerin | 0,70 | — | + 0,009 |
| Gerbsäure | 0,10 | — | + 0,007 |
| Kaliumtartrat | 0,22 | — 0,029 | — |
| Kaliummalat | 0,27 | — 0,034 | — |
| Calciumlactat | 0,21 | — 0,011 | — |
| Kaliumsulfat | 0,10 | — 0,015 | — |
| Monokaliumphosphat | 0,05 | — 0,007 | — |
| Kaliumsuccinat | 0,15 | — 0,006 | — |
| Kaliumacetat | 0,20 | — 0,009 | — |
| Eiweiß | 0,26 | — 0,010 | — |
| | | — 0,124 | + 0,016 |
| | | + 0,016 | |
| | | — 0,108 | |
| Differenz gefunden | | — 0,105 | |

## Abriß des Lebens- und Bildungsganges.

Am 30. April 1898 in Taganrog (Südrußland) geboren, verbrachte ich dort meine Kindheit und erhielt auch daselbst die erste Schulbildung. Nach der Übersiedelung in die Schweiz besuchte ich vom Jahre 1913—1916 die Industrieschule (Oberrealschule) in Zürich, die ich 1916 mit der Maturitätsprüfung abschloß. Nach einjähriger Unterbrechung, in welcher Zeit ich an der schweizerischen Sodafabrik in Zurzach tätig war, nahm ich die Studien wieder auf und schloß dieselben im Jahr 1921 mit dem Diplome an der Abteilung für Fachlehrer in Naturwissenschaften ab. Seitdem bin ich Chemiker am Laboratorium des Kantonchemikers in Zürich, wo ich auch, dank der Zuvorkommenheit des verstorbenen Vorstandes Herrn Prof. Dr. W. I. Baragiola Gelegenheit hatte, meine Promotionsarbeit in Angriff zu nehmen und zu vollenden.

Zürich, den 23. November 1928.

**Otto Högl.**

Sonderabdruck aus Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, Bd. 57, H. 4.