

# Anmerkungen zum Weinstein

Rudolf Wartchow  
Institut für Anorganische Chemie  
Leibniz Universität Hannover  
Callinstr. 9  
D-30167 Hannover

## Abstract

*The shape of wine stones is described and compared to the description of Christian Renggli in his bachelor thesis with the title*

*'Mineralogical investigations on wine stone'.*

Christian Renggli [1] hat unter der Leitung von T. Armbruster, Bern, eine Bachelor-Arbeit mit dem Titel

„Mineralogische Untersuchungen an Weinstein“

angefertigt, die sich ausführlich mit den 3 häufigsten Weinsteinarten befasst. Dieser Arbeit möchte ich nur wenig hinzufügen:

## a) Kaliumhydrogentartrat, $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ , der echte Weinstein (KHTa)

Ich stimme mit Renggli überein, dass KHTa schlecht kristallisiert (Renggli gibt auch Gründe dafür an), habe aber in Weinsteinproben einige wenige Kristalle gefunden, die doch eine Form erkennen lassen. Danach wird KHTa von den Flächen  $\{010\}$  (=Plattenfläche),  $\{100\}$  und dem Tetraeder  $(-1-1-1, -1\ 1\ 1, 1\ -1\ 1, 1\ 1\ -1)$  begrenzt und ist länglich parallel  $[001]$  (Abb. 1). Ein Plättchen nach  $(010)$  wurde auch von Buschmann und Luger benutzt [2]. (Aufstellung  $a < b < c, a > c$ )

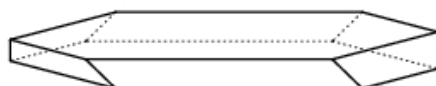


Abb. 1 Beobachtete Kristallform des KHTa, Plattenfläche  $(010)$ ,  $(100)$  zum Betrachter

## b) Calciumtartrattetrahydrat, $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , der schöne Weinstein (CaTa)

CaTa kristallisiert oft in schönen Kristallen, und es sind diese, die zur Bezeichnung Wein-Diamanten Anlass gegeben haben könnten. Abb. 21 bei Renggli zeigt Kristalle, die auch ich für typisch ansehe, und wie aus den Skizzen 2 und 3 in Abb. 22 hervorgeht, sind es Dodekaeder (eigene Abb. 2). Bilder von Kristallen findet man auch bei Geilmann [3], Tafeln 3,4 und 7,4, und im Internet.

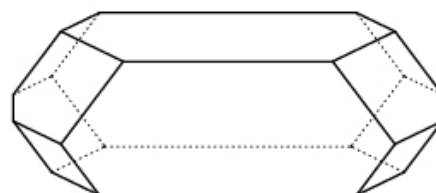


Abb. 2 Typische Kristallform des CaTa, Längsachse ist die b-Achse,  $a < b < c$ .

Die Dodekaeder bestehen aus den 3 Prismen  $\{110\}$ ,  $\{101\}$  und  $\{011\}$ , eine Kristallform, die Evans 1935 [4] schon bestätigt hat. (Wäre das Kristallsystem kubisch, könnte die Kristallform ein Rhombendodekaeder sein). Die ideale Kristallform des CaTa glaube ich in einem Exemplar gefunden zu haben, das schematisch in Abb. 3 dargestellt ist, entstanden in einer Flasche Plattenseer Ausbruch nach sehr langer Lagerung. Dieses Exemplar sieht so aus, als hätten wir es mit dem tetragonalen Kristallsystem zu tun, es sind jedoch auch die 12 Flächen der obengenannten 3 Prismen zu sehen. In der Aufstellung  $a < b < c$  ist es das Prisma  $\{110\}$ , dessen Flächen kleiner sind. Gut denkbar, dass sie bei weiterem Wachstum verschwinden, so dass nur noch ein Oktaeder übrig bleibt (siehe Abb.23 bei Renggli). CaTa scheint mir bei abgefüllten Weinflaschen, in denen es erst nach Jahren zu Kristallabscheidungen kommt, der häufigere Weinstein zu sein.

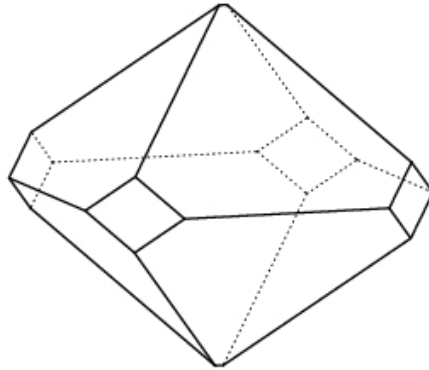


Abb. 3 Idealisierte Kristallform von CaTa,  $\{110\}$  zeigt nach vorn.

### c) Calciumgalactarattetrahydrat, $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , der nadelige Weinstein (CaGa)

Von dieser Art Weinstein sind mir nur glasklare Nadeln begegnet, so dass ich die Abbildungen 7 und 26 bei Renggli nicht kommentieren kann. Nadelachse ist ungewöhnlicherweise  $[001]$  und die Prismenflächen sind  $\{110\}$ , Aufstellung  $a < b < c$ .

### d) Calciummalattetrahydrat \* Calciumtartrattetrahydrat, $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das Quasiracemat oder Doppelsalz (CaDs)

Zu dieser in Flaschen seltenen Weinsteinart findet man Informationen bei Würdig [5,6], Würdig und Woller [7] und zur Kristallstruktur bei Wartchow [8]. Das Quasiracemat kristallisiert ebenfalls in Nadeln, die Büschel bilden, auch Igel genannt, Nadelachse  $[100]$ , Prismenflächen  $\{010\} + \{001\}$ . Die Struktur ist quasi-isotyp mit dem Ca-Uvat-Tetrahydrat (CaUv), (Uvat = Racemat = Salz der Traubensäure).

### e) Calciumuvattetrahydrat, $\text{Ca}(2R,3R)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca}(2S,3S)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CaUv)

CaUv kommt natürlicherweise nicht in Weinen vor. Es kann bei Wein-Stabilisierungsmaßnahmen der Winzer entstehen [7]. Als Probe hatte ich nur sehr kleine Kristalle vorliegen, deren Form unbestimmt blieb. Die Kristallstruktur zeichnet sich durch hochgeordnete Ketten aus  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Kationen und Tartrat-Anionen aus, siehe Abb. 4.

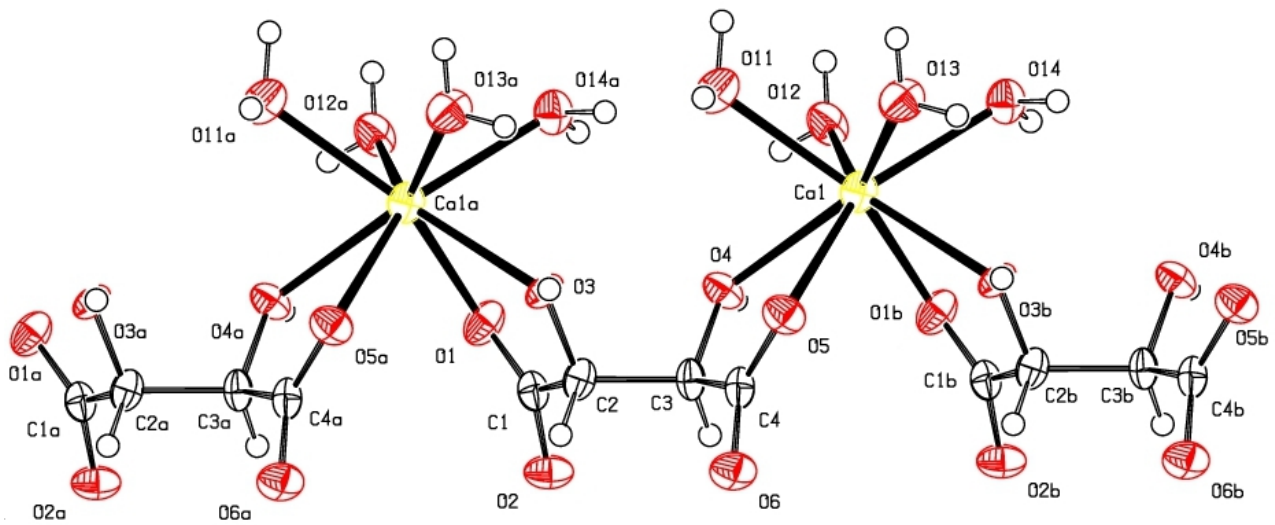


Abb. 4 Kettenstruktur des Ca-Uvats (so auch im Quasiracemat), Kettenrichtung ist [100]

Interessant ist auch die Kettenverknüpfung beim Calciumgalactarattetrahydrat, die ich hier wiedergebe, da sie in den Abbildungen bei [14] nicht deutlich zum Ausdruck kommt. Die Gleitspiegel-ebene  $c$  senkrecht zur  $a$ -Achse  $(-x, y, z+1/2)$ , Raumgruppe  $Pcan$ , bildet die Kette auf sich selbst ab, wodurch verständlich wird, dass die  $c$ -Achse Nadelachse ist.

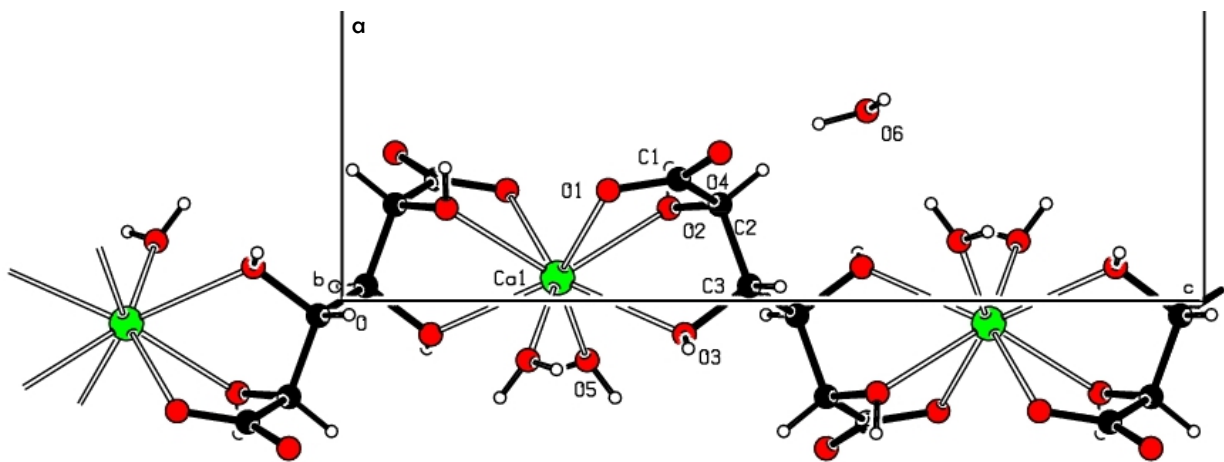


Abb. 5 Kettenstruktur im Calciumgalactarattetrahydrat, Kettenrichtung ist [001]

## f) Kristallstrukturen

Die Strukturen von KHTa, CaTa, CaGa, CaUv und Weinsäure wurden nachbestimmt, die des Quasiracemates (CaDs) noch einmal verfeinert, und bei CCDC [9] hinterlegt, Gitterkonstanten und Raumgruppe gehen aus Tab. 1 hervor. Der Flack-Parameter nahe 0 mit kleinem Fehler besagt bei nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen, dass die richtige absolute Struktur bestimmt wurde, bei der Weinsäure ist dies jedoch unsicher.

**Tabelle 1 Eigene Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmungen**

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Raumgruppe	Flack	CCDC-Nr
KHTa	7.79	10.66	7.62	90	90	90	P 21 21 21	0.01(5)	1582423
CaTa	9.23	9.62	10.57	90	90	90	P 21 21 21	-0.02(3)	1582426
CaGa	7.23	11.62	15.09	90	90	90	P c a n	-	1582425
CaUv	6.25	8.23	10.43	95.0	105.9	107.5	P -1	-	1582422
CaDs	6.33	8.05	10.39	96.3	105.7	106.2	P 1	0.00(3)	1268486
Weins.	7.73	6.01	6.21	90.0	100.2	90.0	P 21	0.2(6)	1582424

Es gibt keine wesentlichen Änderungen gegenüber der Literatur [2,8,10-16]. Die 4 C-Atome des Tartratmoleküls(anions) bilden eine Zick-Zack-Kette und liegen in erster Näherung in einer Ebene, Torsionswinkel C1-C2-C3-C4 nahe 180°. Bei der Strukturanalyse des Quasiracemates war jedoch eine deutliche Abweichung von der Planarität zu erkennen, der Torsionswinkel C1-C2-C3-C4 beträgt hier nur -166°, -168° beim Ca-Uvat. Dies dürfte an der Besonderheit der Kettenbildung liegen, siehe Abb. 4.

Starke Ausnahmen gibt es z.B. beim wasserfreien Calciumtartrat und auch beim Hexahydrat [17,18] mit Torsionswinkeln von -34° und -41°.

Für die Erstellung der Zeichnungen wurden folgende Programme benutzt XSHAPE [23], PLATON [24], HPGL [25], HP2XX [26], IRFANVIEW [27].

#### Danksagung

Es wurden Mittel des Instituts für Anorganische Chemie und des RRZN in Anspruch genommen. Meine Söhne Konrad und Wieland haben mich mit Hardware, Software und Beratung unterstützt. G. Friedrich von der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau, Trier, stellte Kristalle vom Quasiracemat und vom Calciumuvat zur Verfügung.

#### Literatur

- [1] C. Renggli, Mineralogische Untersuchungen an Weinstein, Bachelor-Arbeit, Univ. Bern (2011)
- [2] J. Buschmann, P. Luger, Structure of Potassium Hydrogen (+)-Tartrate at 100 K, Acta Crystallogr. C41 (1985) 206-208, CCDC 1320369
- [3] W. Geilmann, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, Verlag Chemie, Weinheim (1960)
- [4] R. C. Evans, A Note on the Cell Dimensions and Space Group of Calcium Tartrate, Z. Kristallogr. 92 (1935) 154-155
- [5] G. Würdig, Die Doppelsalzensäuerung von Most und Wein, Deutsches Weinbau-Jahrbuch (1977) 183-190
- [6] G. Würdig, Calciummalattartrat-Ausscheidungen in abgefüllten Weinen, Die Weinwirtschaft (Technik) 121 (1985) 354-355
- [7] G. Würdig, R. Woller, Chemie des Weines, Verlag Ulmer, Stuttgart (1989)
- [8] R. Wartchow, Crystal structure of dicalcium (2S)-malate(2R,3R)-tartrate octahydrate, Ca<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>, Z. Kristallogr. 211 (1996) 329-330, CCDC 1268486
- [9] CCDC, the Cambridge Crystallographic Data Centre, England
- [10] M. Akkurt et al., Structure of potassium hydrogen L(+)-tartrate, Z. Kristallogr. 181 (1987) 161-165, CCDC 1320370
- [11] G. K. Ambady, The Crystal and Molecular Structures of Strontium Tartrate Trihydrate and Calcium Tartrate Tetrahydrate, Acta Cryst. B24 (1968) 1548-1557, CCDC 1120661
- [12] F. C. Hawthorne et al., Structure of Calcium Tartrate Tetrahydrate, Acta Cryst. B38 (1982) 2461-2463, CCDC 1120662
- [13] R. Boese, O. Heinemann, Crystal structure of calcium tartrate tetrahydrate, Z. Kristallogr. 205 (1993) 348-349, CCDC 110909

- [14] B. Sheldrick et al., The Structures of Barium D-Galactarate Monohydrate and Calcium D-Galactarate Tetrahydrate, *Acta Cryst.* C45 (1989) 191-194, CCDC 1181840
- [15] A. Le Bail, Racemic calcium tartrate tetrahydrate (form II) in rat urinary stones, *Acta Cryst.* B65 (2009) 350-354, CCDC 742424
- [16] J. Albertsson et al., The Crystal Structure of D(+)-Tartaric Acid at 35, 105, 160 and 295 K, *J. Appl. Cryst.* 12 (1979) 537-544, CCDC 1266623, weitere Isomere der Weinsäure bei [20,21,22], (D+) ist überholt, es heißt heute L(+) für die 2R,3R-Weinsäure, siehe [19])
- [17] L. N. Appelhans et al., Phase Selections and Energetics in Chiral Alkaline Earth Tartrates, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15375-15386, CCDC 738957
- [18] G. Ventruti et al., Calcium tartrate esahydrate, *Acta Cryst.* B71 (2015) 68-73, CCDC 1039889
- [19] Z. S. Derewenda, On wine, chirality and crystallography, *Acta Cryst.* A64 (2008) 246-258
- [20] G. A. Bootsma, J. C. Schoone, Crystal structures of mesotartaric acid, *Acta Cryst.* 22 (1967) 522, CCDC 1266628
- [21] P. E. Luner et. al., (+-)-Tartaric acid, *Acta Cryst.* C58 (2002) o333, CCDC 188617
- [22] S. K. Callear, M. B. Hursthouse, D-tartaric acid, *Crystal Structure Report Archive* (2008) 553, CCDC 1010511
- [23] Fa. Stoe, XSHAPE, Darmstadt (1996)
- [24] A. L. Spek, PLATON, an integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination, *Acta Cryst. Suppl.* A46 (1990) C-34
- [25] N. Reuter, HPGL-Viewer (1990)
- [26] M. Kroekel, HP2XX, HPGL-Converter (2003)
- [27] Irfan Škiljan, IRFANVIEW, Bildbetrachter (2017).