

Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Zitronensäure im Wein

Autor(en): **Schaffer, F. / Gury, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **6 (1915)**

Heft 6

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984368>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Grenzzahl zu finden. Ausserdem hat es keinen grossen Sinn, in der Schweiz Vorschriften für die Zusammensetzung eines Handelsartikels zu erlassen, der in weit entfernten Weltteilen produziert wird und auf dessen Gewinnung und Verarbeitung sowie weitere Behandlung uns ausserhalb unserer Landesgrenzen jeder Einfluss versagt ist. Hat man sich doch auch bezüglich der Verpackung des Tees von einer gewissen Abhängigkeit von den Ursprungsländern nicht befreien können (cf. Art. 265 der Lebensmittelverordnung vom 8. Mai 1914).

Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Zitronensäure im Wein.

Von F. SCHAFFER und E. GURY.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes.)

Von den verschiedenen, zum Nachweis von Zitronensäure im Weine vorgeschlagenen Methoden¹⁾ wird wohl diejenige von *Denigès*²⁾ in neuerer Zeit am meisten angewendet. Das Verfahren besteht darin, dass man den Wein mit Bleisuperoxyd schüttelt und mit einer Mercurisulfatlösung versetzt. Nach dem Filtrieren wird bis zum Sieden erhitzt und zu dem noch heissen Filtrat tropfenweise eine Lösung von Kaliumpermanganat hinzugegeben, wodurch eine Ueberführung der Zitronensäure in Acetondicarbonsäure stattfindet. Die kleinsten Mengen von Zitronensäure können auf diese Weise durch Abscheidung von acetondicarbonsaurem Quecksilber nachgewiesen werden.

Im Jahre 1913 schlug *Günther*³⁾ einige Modifikationen dieses Verfahrens vor, indem er speziell für gerbstoffreiche Rotweine statt der Behandlung mit Bleisuperoxyd zur Beseitigung des Weinfarbstoffes Erwärmung mit Tierkohle auf dem Wasserbade, sowie zur Oxydation der Flüssigkeit nach dem Filtrieren statt der einprozentigen eine zweiprozentige Kaliumpermanganatlösung anwandte. Auch *Baier* und *Neumann*⁴⁾, welche das Verfahren von *Denigès* ebenfalls nachgeprüft haben, entfärben mit Tierkohle. Um indessen zu vermeiden, dass die freie Zitronensäure von der Tierkohle zum Teil absorbiert wird, neutralisieren sie den Wein vor der Behandlung mit Lauge und säuern nachher mit Essigsäure wieder an. Ferner unterlassen sie das Erwärmen mit Kohle und lassen dafür (mit reiner Blutkohle) zehn Minuten unter öfterem Umschütteln stehen. Den Gehalt der Kaliumpermanganatlösung haben diese Autoren wieder auf 1% reduziert. Die An-

¹⁾ *W. Möslinger* (Z. U. N. G. 1899, 105), *W. Seifert* (Z. U. N. G. 1902, 1180), *A. Devarda* (Z. landw. Versuchsw. Oesterr. 1904, 6), *J. Schindler* (Z. U. N. G. 1913, 6, 1019), *L. Robin* (Z. U. N. G. 1906, 11, 42).

²⁾ *Ann. de Chim. et de Physique* 1899, XVIII, 416; *Z. f. anal. Chem.* 1899, 38, 718.

³⁾ *Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt* 1913, 46, 20; *Z. U. N. G.* 1915, 29, 346.

⁴⁾ *Z. U. N. G.* 1915, 29, 410.

gabe, dass ein leicht bräunlicher Niederschlag von Manganoxyd, der von einem Ueberschuss des als Oxydationsmittel verwendeten Kaliumpermanganates herrührt, mit einigen Tropfen einer Wasserstoffsperoxydlösung von 1% gelöst werden könne, findet sich auch schon in der Originalarbeit von *Denigès* vor.

Aus den gleichen Gründen wie die oben erwähnten Autoren, suchten auch wir die Verwendung von Bleisuperoxyd zu ersetzen. Um Verluste zu vermeiden, sahen wir uns aber auch veranlasst, von der Behandlung mit Tierkohle abzusehen. Dies schien uns um so eher notwendig, weil wir beabsichtigten, durch unsere Versuche gleichzeitig festzustellen, ob die Methode nicht auch für annähernd genaue quantitative Bestimmungen ausgearbeitet werden könne, indem z. B. der Niederschlag von acetondicarbonsaurem Quecksilber volumetrisch bestimmt wird. *Denigès* hat am Schluss der Originalpublikation seiner Arbeit schon erklärt, dass die Intensität der erhaltenen Trübung (Opalescenz) gestatte, die Menge der zugesetzten Zitronensäure annähernd zu beurteilen, was allerdings nach neueren Erfahrungen kaum möglich sein würde, indem nachgewiesen ist, dass auch in reinen Naturweinen Zitronensäure vorkommen kann, und dass die in einzelnen Weinen natürlich vorhandene Menge dieser Säure schon innert nicht ganz engen Grenzen schwankt. Methoden zur quantitativen Ermittlung der Zitronensäure im Wein haben mehrere Autoren beschrieben. Wir erwähnen *Nessler* und *Barth*¹⁾, *Robin*²⁾ und *Kunz*³⁾. Alle diese Methoden sind aber für die Praxis etwas umständlich und zur Bestimmung kleinerer Gehalte im Wein nicht immer ganz zuverlässig.

Durch unsere Versuche wurde festgestellt, dass unter bestimmten Bedingungen eine Lösung von Kupfervitriol sich an Stelle von Bleisuperoxyd oder von Tierkohle zur Entfärbung des Weines gut eignet, ohne irgend einen ungünstigen Einfluss auf den Gang der Zitronensäurereaktion auszuüben. Wir fanden ferner, es sei von Nutzen, den Alkohol durch Eindampfen des Weines zu entfernen, indem dadurch schon eine Verminderung der Menge des zur Oxydation erforderlichen Permanganates ermöglicht wird. Zur Neutralisation verwenden wir an Stelle von Kali- oder Natronlauge Ammoniak, welches den Vorteil bietet, dass ein Ueberschuss beim Eindampfen verdunstet. Bei den hier beschriebenen Modifikationen wird zudem leichter ein klares Filtrat und schliesslich ein mehr körniger, sich leichter absetzender Niederschlag erhalten.

Zur Identifizierung des Niederschlages wandten wir die von *Baier* und *Neumann*⁴⁾ empfohlene Reaktion an, die in der Ueberführung in acetondicarbonsaures Eisen besteht. Der zentrifugierte Niederschlag wurde auf ein kleines Filterchen gebracht und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser

¹⁾ Z. f. anal. Chemie 1882, 21, 62.

²⁾ l. c.

³⁾ Z. f. anal. Chemie 1915, 54, 128.

⁴⁾ l. c.

etwa dreimal ausgewaschen. Hierauf wurde in 2—3 cm³ einer 10%igen kalten Natriumchloridlösung gelöst und zu dem Filtrat wurden vorsichtig einige Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung (1 Teil offizinelle Lösung zu 10 Teilen Wasser) gegeben, wobei eine himbeerrote Färbung entsteht, wenn Zitronensäure vorhanden war. Bei ganz geringen Mengen von acetondicarbonsaurem Quecksilber kann der ausgewaschene Niederschlag auch direkt mit der verdünnten Eisenchloridlösung betröpfelt werden. Unsere Niederschläge gaben deutliche Rotfärbung.

Das Verfahren gestaltet sich nach unseren Versuchen wie folgt: 25 cm³ Wein werden mit verdünntem Ammoniak leicht alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade bis auf mindestens 10 cm³ eingedampft und mit 10 cm³ einer etwa 7%igen Kupfersulfatlösung versetzt, worauf wieder bis auf 10—15 cm³ eingedampft wird. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit destilliertem Wasser in einem Messzylinder auf 25 cm³ aufgefüllt. Hierauf wird durch ein trockenes Filter filtriert. 10 cm³ des Filtrates werden mit 1 cm³ (bei extraktreichen Weinen mit 1,5 cm³) Mercurisulfatlösung nach *Denigès* (5 g Quecksilberoxyd, 20 cm³ konzentrierte Schwefelsäure plus 100 cm³ Wasser) bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man aufs neue, am besten in ein kleines Erlenmeyerkölbchen, und wäscht mit einigen cm³ destilliertem Wasser nach. Das wieder zum Sieden erhitzte Filtrat wird nun unverzüglich noch heiss mit einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung oxydiert, indem man von letzterer rasch tropfenweise und unter Umschütteln zusetzt, bis eine leichte Braunfärbung entsteht. Die bräunliche Färbung wird durch Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (1%ig) zum Verschwinden gebracht.

Zur quantitativen Ermittlung des Gehaltes an Zitronensäure wird der Niederschlag in einem graduierten Zentrifugenröhrchen während 5 Minuten bei 1000—1200 Umdrehungen per Minute zentrifugiert.¹⁾ Die erhaltene Anzahl mm³ des zentrifugierten Niederschlages, multipliziert mit 0,021, entspricht dem Zitronensäuregehalt in g pro Liter Wein.

Es sei noch beigefügt, dass hier auch versucht worden war, die nach der Originalmethode von *Denigès*, sowie ebenfalls nach dem von *Baier* und *Neumann* modifizierte Verfahren erhaltenen Niederschläge zu zentrifugieren und zu einer quantitativen Bestimmung zu verwenden. Lösungen von verschiedenen Mengen Zitronensäure in Wasser und auch in Wein gaben jedoch nach beiden Methoden keine quantitativ übereinstimmenden Resultate, was teilweise schon dadurch erklärt werden kann, dass die Niederschläge viel feiner verteilt und flockig sind und sich auch beim Zentrifugieren nicht so leicht absetzen, wie nach unserer Methode.

Wie in nachstehender tabellarischer Zusammenstellung der Ergebnisse unserer Versuche ersichtlich ist, wird dagegen durch die von uns vorge-

¹⁾ Wir verwenden für geringere Niederschläge das von *J. Thöni* (Diese Mitteilungen 1911, II, 118) empfohlene «Mellimeter» und für etwas grössere Niederschlagsmengen das Zentrifugenröhrchen nach *Th. v. Fellenberg* (Diese Mitteilungen 1912, III, 218).

schlagene Abänderung des Verfahrens ermöglicht, die Menge der Niederschläge in einfacher Weise und genügend genau zu bestimmen.

Zitronensäurebestimmung in Naturweinen, denen verschiedene Mengen der Säure zugesetzt worden sind.

Zitronensäure, zugesetzt ‰	Zentrifugierte Niederschläge in mm ³						Mittel m	Zitronensäure, gefunden (m × 0,021) ‰
	1	2	3	4	5	6		
0,25	12,0	11,2	11,2	11,2	12,0	11,2	11,4	0,24
0,25	12,0	12,7					12,4	0,26
0,50	23,2	22,5	22,5	22,5	23,2	22,5	22,7	0,48
0,50	24,8	22,5	24,0	22,5	24,8	23,2	23,6	0,50
0,75	36,7	36,0					36,4	0,76
1,00	48,7	49,5	46,5				48,2	1,01
1,00	45,0	50,0	50,0	50,0	50,0		49,0	1,03
1,25	58,5	61,0					59,8	1,26
1,50	70,5	72,0	70,5	70,5			70,9	1,49
2,00	95,2	96,0	95,2	95,2			95,4	2,00
2,00	96,0	100,0					98,0	2,06
3,00	145,0	140,0	145,0	140,0	145,0		143,0	3,00
3,00	140,0	140,0	145,0	140,0			141,2	2,97

Für die Versuche, deren Ergebnisse in obenstehender Tabelle aufgeführt sind, wurden 4 Rotweine und 2 Weissweine von verschiedener Herkunft verwendet. Sie hatten sämtlich vor dem Zitronensäurezusatz keinen Niederschlag gegeben und wurden, wie angeführt, mit genau abgewogenen Mengen Zitronensäure versetzt.

Wir haben auch mehrere Naturweine, denen keine Zitronensäure zugesetzt worden war, nach unserem Verfahren untersucht, so 17 Statistikweine aus dem Kanton Wallis. Von diesen gaben 11 keine Reaktion, 4 eine leichte Trübung und 2 ergaben Niederschläge, die einem Zitronensäuregehalt von 0,15 beziehungsweise 0,17 ‰ entsprechen. In einem spanischen Weisswein konstatierten wir 0,30 ‰ und in einem Calabreser Rotwein sogar 1,43 ‰ Zitronensäure. Hinsichtlich der letzteren zwei Weine liegt allerdings keine Garantie vor, dass Zitronensäurezusätze nicht stattgefunden hatten. In Italien ist der Zusatz bis zu 2 ‰ dieser Säure zum Weine gestattet.

Als Ergebnis unserer Versuche kann betont werden:

1. Wie schon von verschiedenen Autoren und in neuerer Zeit speziell von *Kunz*¹⁾ festgestellt worden ist, gibt es unzweifelhaft Naturweine, die

¹⁾ l. c.

Zitronensäure enthalten. Während *Kunz* fand, dass der natürliche Zitronensäuregehalt in einzelnen Weinen 0,08 ‰ nicht überschreitet, kann dieser Gehalt nach unseren Erfahrungen noch wesentlich höher sein.

Die Angabe im schweizerischen Lebensmittelbuch, dass eine ausgesprochene Trübung oder ein flockiger Niederschlag (nach dem Verfahren von *Denigès*) auf künstlichen Zitronensäurezusatz hindeute, bedarf der Berichtigung.

2. Um eine Grenzzahl für den Zitronensäuregehalt in reinen Naturweinen aufstellen zu können, ist noch eine grosse Zahl von Bestimmungen erforderlich, wobei Weine von verschiedenster Herkunft zu berücksichtigen sind. Schon zu diesem Zwecke erscheint eine einfache praktische Methode erwünscht, nach der auch kleine Mengen Zitronensäure genügend genau ermittelt werden können. Dies wird durch das von uns vorgeschlagene Verfahren ermöglicht.

Ueber die Bestimmung der Salicylsäure in Konfitüren.

Von Dr. E. MÜLLER-HÜESSLY.

Anlässlich einer Untersuchung von Konfitüren wurden einige der in den letzten Jahren ausgearbeiteten Methoden der Salicylsäurebestimmung nachgeprüft, und es soll in folgendem über die dabei gemachten Erfahrungen kurz berichtet werden.

Ueberblickt man die uns zur Verfügung stehenden Methoden der Salicylsäurebestimmung, so scheinen zunächst 2 in den letzten Jahren ausgearbeitete kolorimetrische Verfahren am einfachsten und deshalb für die Praxis am geeignetsten zu sein, nämlich:

1. Die Methode von *Heintz* und *Limprich*,¹⁾
2. Die Methode von *Serger*.²⁾

Die erstere ist wie schon *Serger* betont hat, wenig empfindlich und gibt nur angenäherte Resultate, da man nur etwa 17% der vorhandenen Salicylsäure ausschüttelt und keine Garantie hat, dass bei den verschiedenen Ausgangsmaterialien das Lösungsverhältnis immer genau das gleiche bleibt. Immerhin ist die Methode als Vorprüfung gut verwendbar.

Die Methode von *Serger* dagegen leidet an dem prinzipiellen Fehler, dass es unmöglich ist, mit Petroläther-Chloroform durch einmaliges Ausschütteln alle Salicylsäure auszuziehen. Nach den folgenden Versuchen bleiben vielmehr 15—20% in der wässrigen Lösung zurück, die Resultate müssen zu niedrig ausfallen.

¹⁾ Z. U. N. G., 25, 714.

²⁾ Ebenda, 27, 319.