

Titrimetrische Zuckerbestimmung in Wein

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Krauze, Stan. / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **23 (1932)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983176>

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.

Titrimetrische Zuckerbestimmung in Wein.

Von Dr. Th. von FELLEBERG und Dr. STAN. KRAUZE.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Die Kommission zur Bearbeitung des Kapitels Wein für die Neuauflage des Schweizerischen Lebensmittelbuchs hat in Aussicht genommen, die Zuckerbestimmung nach der titrimetrischen Methode von *v. Fellenberg*¹⁾ vorzuschreiben. Dabei würde nicht nur die gravimetrische Bestimmung durch die rascher auszuführende titrimetrische Bestimmung ersetzt werden, sondern es würde auch die Bestimmung nach *Nessler* und *Barth* wegfallen, da sie umständlicher, als die Titration und zudem ja nur approximativ ist.

Wenn wir es unternommen haben, einige vergleichende Bestimmungen nach der bisherigen Methode des Lebensmittelbuchs und nach der Titrationsmethode vorzunehmen, so geschah dies, weil wir es für möglich hielten, dass die Resultate nach den beiden Methoden etwas differierten, da wir es ja bei dem sog. unvergärbaren Zuckerrest nicht einfach mit Invertzucker zu tun haben, sondern mit Stoffen von teilweise unbekannter Natur. Es mag ja in den meisten Fällen noch etwas Invertzucker da sein; daneben könnten noch Pentosen vorkommen, auch Glycoside, vielleicht noch andere Stoffe, wie etwa Uronsäuren oder irgendwelche Körper aldehydischer Natur.

Da nun die für die Titration vorgeschriebene Lösung aus bestimmten Gründen bedeutend weniger alkalisch ist, als die Lösung von Fehling, so war es von vorneherein denkbar, dass diese reduzierenden Stoffe, die nicht Invertzucker sind, nach den beiden Methoden etwas verschieden reagieren. Damit ist nicht gesagt, dass die eine oder andere Methode richtiger sei. Es handelt sich hier, wie in manchen Fällen der Lebensmittelchemie, einfach um die Wahl einer konventionellen Methode, die unter Einhaltung bestimmter Bedingungen stets vergleichbare Werte liefern muss, welche aber nicht streng richtig zu sein brauchen.

Wir verwendeten für unsere Versuche: 1. einen spanischen Rotwein, Montagner; 2. einen spanischen Weisswein, Panades; 3. einen Obstwein aus dem Kanton Bern, alles Produkte des vorigen Jahres.

Die Vorbereitung für die gravimetrische Bestimmung erfolgte nach den Angaben des Lebensmittelbuchs. Für die Titrationsmethode ist es nötig, den Ueberschuss des Bleis durch Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumsulfat und nochmalige Filtration zu entfernen, da sonst der Umschlag nicht genügend scharf ist. Es ist dies eine nur kleine Mehrarbeit, gegenüber dem Vorteil, dass man die Filtration und Wägung umgehen kann.

¹⁾ Diese Mitt., 11, 129, 1920.

Die gravimetrische und die titrimetrische Bestimmung ergaben folgende Werte als g Invertzucker pro Liter Wein berechnet:

	gravimetrisch	Mittel	titrimetrisch	Mittel	Differenz (titrim. - gravim.)
Montagner	2,23	2,25	2,17	2,14	— 0,11
	2,27		2,11		
Panades .	0,90		0,92		+ 0,02
Obstwein .	0,95		1,01		+ 0,06

Bei unserm Rotwein liefert die titrimetrische Methode einen etwas niedrigeren, beim Weisswein praktisch denselben und beim Obstwein einen etwas höhern Wert, als die gravimetrische Methode.

Dass die Werte der titrimetrischen Bestimmung das eine Mal niedriger, das andere Mal höher ausgefallen sind, bestätigt die Vermutung, dass es sich um ein Gemenge verschiedener reduzierender Substanzen und nicht nur um Invertzucker handelt.

Bei unserm Rotwein haben wir auch die Bestimmung nach der Inversion ausgeführt, allerdings nur titrimetrisch. Die Inversion wurde nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches vorgenommen durch Abdestillieren von 100 cm³ nicht neutralisierten Weins, Invertieren mit 1 cm³ konz. HCl, Neutralisieren, Ausfällen mit Bleiessig und Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen. Man fand 2,70 g pro Liter, als Invertzucker. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0,53 g Rohrzucker im Liter.

Nach dieser Vorschrift werden bestimmt noch andere zuckerhaltige Verbindungen ausser Rohrzucker gespalten. Man sieht direkt von Auge eine Dispersionsvergrößerung des Oenins. Der Weinfarbstoff, der im unveränderten Wein, wenigstens im jungen Wein, als Glycosid, Oenin, enthalten ist, geht durch die Säurespaltung in Oenidin, den zuckerfreien Farbstoff über. Wahrscheinlich werden noch andere Glycoside, etwa Gerbstoffe, in analoger Weise gespalten.

Bei einem weitem Versuch wurde die Inversion erst nach Ausfällung des Farbstoffs vorgenommen. Der Wein wurde abdestilliert, der Rückstand ohne Neutralisation mit Bleiessig gefällt und das Filtrat invertiert. Man fand 2,52 g Invertzucker im Liter. Daraus berechnen sich 0,36% Rohrzucker. Die Differenz zwischen den Bestimmungen vor und nach der Ausfällung der Glycoside mit Bleiessig beträgt 0,17 g im Liter. Vielleicht wäre diese Differenz noch etwas grösser ausgefallen, wenn der Wein vor der Ausfällung mit Bleiessig neutralisiert worden wäre, weil dann die Ausfällung wohl noch energischer gewirkt hätte.

Wir möchten nun aus diesem Versuch nicht die Forderung für die Praxis ableiten, die Inversion sei stets erst nach der Bleifällung auszuführen; für wissenschaftliche Zwecke wird sich das hingegen in gewissen Fällen empfehlen.

Man könnte nun denken, dass eine beginnende Inversion schon während des Abdestillierens des nicht neutralisierten Weins erfolgt sei; schreibt doch das Lebensmittelbuch ausdrücklich vor, bei der Bestimmung

der direkt reduzierenden Substanzen sei der Wein vor der Destillation zu neutralisieren.

Wir haben auch diesen Punkt geprüft und unsern Montagner einerseits nach vorhergehender Neutralisation, andererseits ohne Neutralisation destilliert und geprüft.

Zu diesen Versuchen benützten wir nicht dieselbe Flasche, wie bei den bisher beschriebenen Versuchen, sondern eine Flasche, welche ungefähr eine Woche lang angebrochen im Laboratorium gestanden war und ein wenig Depot abgesetzt hatte. Da die Werte niedriger ausfielen, als bei der frisch angebrochenen Flasche, bestimmten wir auch die Reduktion nach der Inversion ebenfalls in dieser Flasche. Wir stellen zum Vergleich die Resultate beider Flaschen nebeneinander.

	Reduktion vor der Inversion		nach der Inversion	ber. Rohrzucker
	nach Neutralisation	ohne Neutralis.		
Frische Flasche . . .	2,14	—	2,70	0,53
Angebrochene Flasche	1,69	1,80	2,59	0,86
Differenz:	0,45		0,11	

Durch die Destillation ohne Neutralisation hat der direkt reduzierende Zucker um 0,11 g im Liter zugenommen, also nur um eine Kleinigkeit im Vergleich zu der Zunahme durch Salzsäureinversion.

In der angebrochenen Flasche finden wir bedeutend weniger direkt reduzierenden Zucker, als in der frischen, während der Zucker nach der Inversion nur unbedeutend abgenommen hat, so dass eine scheinbare Zunahme des Rohrzuckers in der angebrochenen Flasche zu konstatieren ist.

Der direkt reduzierbare Zucker ist also in der angebrochenen Flasche scheinbar in solchen Zucker übergegangen, der erst nach der Inversion reduziert.

Dies merkwürdige Verhalten ist wohl nur so zu verstehen: Es sind in unserm Rotwein gewisse direkt reduzierende Kohlenhydrate vorhanden, welche durch Bleiessig nicht fällbar sind und als Invertzucker bestimmt werden. Beim Stehen in der offenen Flasche gehen sie vielleicht durch Dispersionsänderung in einen Zustand über, in welchem sie durch Bleiessig fällbar werden und daher nicht mehr als Invertzucker in Rechnung fallen; daher die Abnahme um 0,45 g im Liter. Wird der Wein aber ohne vorherige Bleifällung invertiert, so gehen auch diese Kohlenhydrate in nicht fällbare Kohlenhydrate über. Die Reduktionsfähigkeit gleicht sich daher durch die Inversion wieder aus bis auf einen kleinen Betrag, welcher dem ausgefallenen Farbstoff entsprechen mag.

Da die Bleiessigfällungen der Weine stets sehr voluminös sind, vermuteten wir, sie könnten vielleicht merkbare Zuckermengen adsorptiv zurückhalten. Ob dies wirklich der Fall sei, prüften wir einerseits, indem wir die Weine vor der Fällung auf das doppelte Volumen verdünnten. Da die Adsorption bei stärkerer Verdünnung weniger zur Geltung kommt,

mussten, falls Adsorption überhaupt eintritt, die Werte bei Verdünnung zunehmen. Andererseits machten wir auch einige Zuckerzusätze zu unserm Rotwein und prüften, ob diese Zusätze wieder voll gefunden werden.

Die Werte wurden alle titrimetrisch bestimmt.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Resultate bei normaler Konzentration (100 cm³ Wein auf 100 cm³) und bei doppelter Verdünnung (50 cm³ Wein auf 100 cm³).

	Normale Konzentration	Doppelte Verdünnung	Differenz
Montagner	2,14	2,18	0,04
Panades	0,92	0,97	0,05
Obstwein	1,01	1,10	0,09

Eine kleine, aber doch merkbare Erhöhung ist überall beim Verdünnen eingetreten. Wir werden daher diese Verdünnung empfehlen, was umso mehr angebracht ist, weil dann auch die Filtration viel rascher erfolgt. Die Zuckermengen sind auch in dieser Konzentration für die Zuckerbestimmung noch vollständig ausreichend.

Die Zuckerzusätze zu unserm Montagner wurden auch bei dieser Verdünnung vorgenommen. Wir setzten aus äussern Gründen Traubenzucker und nicht Invertzucker zu, berechnen die Werte zur bessern Vergleichung aber als Invertzucker.

Von einer 1%igen Traubenzuckerlösung wurden:

1. 10 cm³ mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt, davon 20 cm³ verwendet;
2. 10 cm³ zu 50 cm³ Wein zugesetzt und zum Schluss auf 100 verdünnt;
3. 20 cm³ zu 50 cm³ Wein zugesetzt und zum Schluss auf 100 cm³ verdünnt.

Man fand in der Zuckerlösung allein 20,5 mg Invertzucker.

	g im Liter	nach Abzug des Zugewetzten	Berechnet	Differenz
Zusatz von 10 cm ³ Zuckerlsg. ergab	4,28	2,23	2,14	0,09
» » 20 » » »	6,31	2,21	2,14	0,07

Die Zusätze sind in beiden Fällen befriedigend genau gefunden worden. Eine Adsorption lässt sich bei dieser Verdünnung nicht mehr konstatieren.

Zum Schluss sei die Methode, wie wir sie für die Neuauflage des Schweizerischen Lebensmittelbuchs vorschlagen möchten, wiedergegeben:

Zuckerbestimmung.

Reagentien: $\frac{n}{20}$ -Jodlösung;

$\frac{n}{20}$ -Thiosulfatlösung;

Kupferlösung: 50 g Kupfervitriol im Liter;

Seignettelösung: 175 g Seignettesalz, 25 g Na₂CO₃, 15 g NaOH im Liter;

Saure Kochsalzlösung: 800 cm³ gesättigte Kochsalzlösung werden mit 200 cm³ 10%iger Salzsäure gemischt.

a) *Direkte Reduktion.*

50 cm³ Wein werden mit Natronlauge gegen Azolithminpapier neutralisiert und $\frac{2}{3}$ davon abdestilliert. Der Rückstand wird in einen 100 cm³-Messkolben übergeführt, mit 5 cm³ Bleiessig versetzt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat wird mit einer Messerspitze wasserfreien Natriumsulfats versetzt, um das Blei auszufällen und nochmals filtriert.

Es wird nun eine Mischung von 20 cm³ Kupferlösung, 20 cm³ Seignettelösung und 20 cm³ Wasser in einem 200 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben zum Sieden erhitzt, mit 20 cm³ des Filtrats versetzt und vom Augenblick des wieder beginnenden Siedens an mit kleiner Flamme genau 5 Minuten lang in schwachem Sieden erhalten. Man kühlt die Flüssigkeit unter der Wasserleitung unter leichtem Umschwenken ab, setzt 20 bis 25 cm³ saure Kochsalzlösung hinzu, um das Kupferoxydul zu lösen und versetzt, sobald die Auflösung erfolgt ist, vorsichtig mit Natriumbicarbonat im Ueberschuss (ca. 2,5 g), so dass nach dem Umschwenken ein deutlicher Bodensatz bleibt. Ein zu geringer Zusatz ist fehlerhaft.

Die Lösung wird nun mit $\frac{n}{20}$ -Jodlösung titriert. Man gibt die Jodlösung in raschem Strahl hinzu, bis die Lösung grün gefärbt ist. Eine vorübergehende Ausscheidung von weißem Cuprojodid geht dabei wieder in Lösung. Man setzt nun Stärke hinzu und titriert mit $\frac{n}{20}$ -Thiosulfatlösung zurück, bis die Farbe von dunkelblau nach hellblau umgeschlagen ist. Zum Schluss wird mit der Jodlösung wieder bis zum Umschlag nach dunkelblau titriert.

Ein blinder Versuch, bei welchem statt der Zuckerlösung Wasser genommen wird, zeigt die Selbstreduktion der Kupfer-Seignettelösung an; die beträgt in der Regel 0,3—0,5 cm³ Jodlösung und wird ein für allemal festgestellt und vom Resultat abgezogen.

Aus dem Jodverbrauch ergeben sich nach der Tabelle²⁾ mg Invertzucker in 10 cm³ Wein. Durch Division durch 10 erhält man g Invertzucker im Liter Wein.

b) *Reduktion nach der Inversion.*

50 cm³ Wein werden ohne Neutralisation auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert; der Rückstand wird in ein 100 cm³-Messkölbchen gespült und mit Wasser auf ca. 40 cm³ gebracht, mit 0,5 cm³ konz. HCl versetzt und 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit Natronlauge, versetzt mit 5 cm³ Bleiessig, füllt mit Wasser zur Marke auf und filtriert.

20 cm³ des mit Natriumsulfat entbleiten Filtrats werden, wie bei der direkten Reduktion angegeben, weiter verarbeitet und das Resultat ebenfalls in der Invertzuckertabelle abgelesen. Durch Subtraktion des vor der Inversion gefundenen Zuckers und Multiplikation der Differenz mit 0,95 erhält man g Rohrzucker pro Liter Wein.

²⁾ Siehe Mitt., 11, 150, 1920.