

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 35 (1944)

Heft: 3-4

Artikel: Nachprüfung des Verfahrens von A. Torricelli zum Nachweis von Tresterwein in Weisswein

Autor: Fellenberg, Th. von / Högl, O.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983548>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

NACHPRÜFUNG DES VERFAHRENS VON A. TORRICELLI ZUM NACHWEIS VON TRESTERWEIN IN WEISSWEIN

Von Dr. *Th. von Fellenberg*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Dr. O. Högl.)

In den letzten Jahren sind aus dem hiesigen Laboratorium einige Publikationen von *A. Torricelli*¹⁾ hervorgegangen, die sich mit dem Problem des Nachweises von Tresterwein in Weisswein befassten. Obschon diese Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, wurde mir der Auftrag erteilt, eine Nachprüfung des Verfahrens vorzunehmen.

Diese Nachprüfung wurde von einer Firma dringend gewünscht, deren Weine vor einigen Jahren auf Grund des Verfahrens als mit Tresterwein verfälscht erschienen waren. Da diese Firma nicht nachliess, und zwar, wie wir jetzt überzeugt sind, mit Recht, die volle Naturechtheit ihrer Weine zu behaupten, wurde die gegenwärtige Nachprüfung angeordnet, um die Frage zu entscheiden, ob das genannte Verfahren wirklich in allen Fällen eindeutige Resultate liefert.

Die Methode von *Torricelli* beruht auf der Kombination folgender zwei Beobachtungen:

1. In jedem frisch gepressten Traubensaft und dem daraus bereiteten Wein ist eine bestimmte Menge furfurolliefernder Stoffe vorhanden; *Torricelli* nennt sie Arabinose. Ihre Menge ist bei frisch gepressten Säften konstant, nimmt aber bei der Gärung auf den Trestern, bei der Cuvierung, zu. Sie setzt sich also zusammen aus Saft-Arabinose und Trester-Arabinose, wenn wir für den Augenblick den Ausdruck Arabinose beibehalten wollen.

In Tresterweinen fehlt die Saft-Arabinose, es ist nur die Trester-Arabinose vorhanden.

2. Aus den Bestandteilen der Traubentrester, den Hülsen, Kämmen und Kernen, geht bei der Gärung auf den Trestern neben andern Tresterbestandteilen

ein bestimmter Körper in Lösung, der beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine Rotfärbung gibt. *Torricelli* nennt diesen Körper Tresterfaktor.

In frisch gepresstem Saft fehlt der Tresterfaktor oder er ist wenigstens äusserst niedrig. Je länger auf den Trestern vergoren wird, umso mehr steigt er an.

Die Auswertung der analytischen Daten geschieht auf graphischem Wege. Trägt man die Arabinosewerte als Ordinaten, die Werte für den Tresterfaktor als Abscissen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man bei reinen Weinen eine bereits in einer gewissen Höhe beginnende, zuerst schwach konvexe, dann längere Zeit geradlinig und schliesslich wieder konvex verlaufende Linie, auf welcher alle unverfälschten Weine liegen, und eine beim Nullpunkt beginnende, schräg aufwärts führende Gerade, auf welcher die Tresterweine liegen.

Zwischen diesen beiden sind 9 weitere Linien gezogen, welche gestatten, den ursprünglichen Saftgehalt der Weine von 10 zu 10 % und dazwischen abzulesen.

Man musste sich nun fragen, ob es sich bei dem Stoff, der bei der Säuredestillation Furfurol liefert, wirklich einfach um Arabinose handelt. Die Überlegung sagte, dass es sich mindestens daneben noch um andere, aus Pektin entstandene Verbindungen handeln dürfte. Pektin ist ja in jedem Traubensaft in einer gewissen Menge enthalten, und es liefert als Uronsäurederivat bei der Destillation mit starken Säuren etwa 42 % Furfurol, als Arabinose berechnet²⁾. Auch seine Abbauprodukte, Pektinsäure (Polygalacturonsäure) und Galacturonsäure verhalten sich analog. Nach *Ehrlich*³⁾ soll beim Übergang von Protopektin in Pektin (von ihm Pektin und Pektinsäure genannt) Araban abgespalten werden. Dieses müsste dann ebenfalls im Wein enthalten sein.

Trennung der Furfuroide im Wein

Folgende Versuchsreihe sollte zeigen, ob die furfurolliefernden Körper des Weines einheitlich seien oder ob es sich um mehrere Verbindungen handelt. Man verarbeitete

1. einen cuvierten Weisswein,
2. denselben Wein unter Zusatz von 0,62 g Arabinose pro l,
3. einen aus Sultaninen hergestellten Trockenbeerwein,
4. Einen analog hergestellten Trockenbeerwein, welchem vor der Gärung 1,17 g Pektin pro l zugesetzt worden war.

Die Weine wurden mit Calciumcarbonat neutralisiert, mit wenig überschüssiger Bleizuckerlösung gefällt und zentrifugiert. Die abgossene Lösung wurde nun mit Bleiessig gefällt, wieder zentrifugiert, sodann mit Ammoniak versetzt und ein drittesmal zentrifugiert. Die Niederschläge wurden mehrmals mit Wasser, welchem Fällungsmittel zugesetzt worden war, ausgewaschen und dann in Wasser aufgeschwemmt. Aliquote Teile der Aufschwemmungen wurden folgendermassen verarbeitet:

a) Man bestimmt die Reduktion mit *Fehlinglösung* und berechnet sie als Arabinose.

b) Man hydrolysiert durch 2 stündiges Erhitzen von je 5 cm³ Aufschwemmung mit 1 cm³ 7,5 n-Schwefelsäure und bestimmt wieder die Reduktion mit *Fehlinglösung*.

c) Man bestimmt die Furfuroide nach *Torricelli*.

Die erhaltenen Resultate sind als mg in 100 cm³ Wein in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1
Trennung von Arabinose und Pektinderivaten bei der Bleifällung

	Bleizucker- fällung	Bleiessig- fällung	Bleiessig + NH ₃	Rest- lösung
<i>1. Wein ohne Zusatz</i>				
Direkt reduzierend	5,6	12,8	49,0	0
Vermehrung d. Hydrolyse	11,8	2,6	0	0
Furfuroide	5,9	12,8	26,8	4,9
<i>2. Wein + Arabinose</i>				
Direkt reduzierend	6,0	16,9	86,1	0
Vermehrung d. Hydrolyse	7,9	9,8	8,9	0
Furfuroide	5,0	13,2	95,0	4,8
<i>3. Trockenbeerwein</i>				
Direkt reduzierend	23,3	25,2	332,0	0
Vermehrung d. Hydrolyse	5,1	1,8	94,8	0
Furfuroide	10,0	6,9	69,0	7,3
<i>4. Trockenbeerwein + Pektin</i>				
Direkt reduzierend	42,3	32,8	184,4	0
Vermehrung d. Hydrolyse	35,9	0	161,0	0
Furfuroide	67,8	11,6	62,4	8,2

Aus unsern Resultaten geht folgendes hervor: Wir vergleichen zunächst die Weine ohne Zusatz und den mit Arabinose versetzten.

Durch Bleizucker wird in dem Wein ohne Zusatz eine gewisse Menge Furfuroide gefällt. Sie ist mengenmässig gleich wie die *Fehlinglösung* reduzierenden Stoffe. Durch Hydrolyse tritt eine gewisse Vermehrung der Reduktionswirkung auf. Der Wein mit Arabinosezusatz verhält sich ähnlich.

Durch Bleiessig werden nochmals Furfuroide gefällt und zwar in etwas grösserer Menge. Auch hier stimmt die direkt reduzierende Wirkung mit der Furfuroidmenge überein. Bei dem Wein mit Arabinosezusatz liegen auch hier die Verhältnisse sehr ähnlich.

Durch Bleiessig und Ammoniak wird ein weiterer, grösserer Anteil an Furfuroiden gefällt. Diesmal ist die direkt reduzierende Wirkung beim gewöhnlichen Wein grösser als die Furfuroidmenge. Es werden also auch Hexosen mitgefällt. Durch Hydrolyse ist kein Zucker entstanden.

Durch Zusatz von Arabinose vermehrt sich der Zucker in dieser Fraktion bedeutend. Die zugesetzte Arabinose wird also, wie vorauszusehen war, durch Bleiessig und Ammoniak gefällt.

In der Restlösung liess sich noch eine kleine Menge Furfuroide nachweisen, während die Reduktion wegen der Löslichkeit von Cuprooxyd in der ammoniakhaltigen *Fehling*lösung nichts ergeben hatte. Die Furfuroidmenge in der Restlösung ist offenbar auch Arabinose. Die letzte Fällung war nicht ganz quantitativ, es blieb etwas Bleiniederschlag kolloidal gelöst, daher ein gewisser Verlust.

Wenn nun, wie wir sehen, die Arabinose erst durch Bleiessig + Ammoniak gefällt wird, so müssen die Furfuroide der beiden ersten Fraktionen aus andern Verbindungen bestehen.

Wir gehen nun zur Vergleichung der Trockenbeerweine ohne und mit Pektinzusatz vor der Vergärung über.

Hier haben wir in der Bleizuckerfällung bei dem Wein ohne Zusatz eine Reduktion, welche den Furfuroidgehalt bei weitem übersteigt, während die Vermehrung durch Hydrolyse kleiner ist als bei dem Wein Nr. 1. Der Pektinzusatz bewirkt nahezu eine Verdopplung der Reduktionswirkung und mehr als eine Versechsfachung der Furfuroidmenge. Die Vermehrung der Reduktionswirkung durch Hydrolyse ist beträchtlich, aber bedeutend geringer als die Vermehrung der Furfuroide. Es sind somit mindestens zwei furfurolliefernde Verbindungen im Bleizuckerniederschlag vorhanden, eine nicht oder nur schwach reduzierende, die wahrscheinlich gewöhnliche Polygalacturonsäure (Pektinsäure), und eine direkt reduzierende, die wahrscheinlich Galacturonsäure ist, wobei auch Zwischenstufen, niedriger molekulare Polygalacturonsäuren, möglich sind.

In der Bleiessigfällung haben wir auch eine Vermehrung der Furfuroide durch den Pektinzusatz. Es könnte sich hier um Araban handeln. Der direkt reduzierende Zucker macht in beiden Fällen mehr aus als die Furfuroide, die Vermehrung durch Hydrolyse ist gering.

Im Bleiessig-Ammoniakniederschlag haben wir ähnliche Furfuroidmengen. Der Pektinzusatz hat also die Arabinose nicht vermehrt. Dass die direkt reduzierenden und die nach der Hydrolyse reduzierenden Stoffe bei Wein Nr. 3 und 4 so verschieden sind, hängt mit dem etwas ungleichen Verlauf der Gärung der in ganz jungem Zustand verarbeiteten Weine zusammen und steht hier nicht zur Diskussion.

Wir hätten es somit im Wein hauptsächlich mit folgenden Furfuroiden zu tun: Polygalacturonsäure und Galacturonsäure in der Bleizuckerfällung, wahrscheinlich Araban in der Bleiessigfällung und Arabinose in der Fällung mit Bleiessig + Ammoniak. Die beiden Weine würden dann ungefähr folgende Mengen dieser Komponenten in mg⁰/₀ enthalten :

	Galacturonsäure und Polygalacturonsäure	Araban	Arabinose	Summe der Furfuroide
Weisswein	5,9	12,8	26,8	45,5
Trockenbeerwein	10,0	6,9	69,0	85,9

Ob diese Klassifizierung genau zutrifft oder nicht, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Wir werden nun aber angesichts der Vielheit der furfurolliefernden Stoffe im Wein den von *Toricelli* als «Arabinose» bezeichneten Komplex «Furfuroide» nennen, ihn aber als Arabinose ausdrücken.

Wie erwähnt, soll nach *Ehrlich* bei der Spaltung des Protopektins neben Pektin auch Araban entstehen. Um nachzuprüfen, ob sich dies auch für Traubenprotopektin bestätigen lasse, wurden folgende Versuche mit getrockneten Traubentretern gemacht und zwar vorwiegend mit Häuten.

20 g getrocknete Traubenhäute wurden im Extraktionsapparat nach *Besson* 4 mal je 1 Stunde mit 60 %igem Alkohol extrahiert. Bei dieser Vorreinigung gingen neben vielen andern Extraktivstoffen auch Furfuroide in Lösung und zwar folgende Mengen, auf 100 g Material bezogen :

in der 1. Stunde	710 mg
in der 2. Stunde	88 mg
in der 3. und 4. Stunde zusammen	120 mg

Man extrahierte nun 3 mal mit Wasser, um das Pektin in Lösung zu bringen. Die Trester wurden 2 mal $\frac{1}{2}$ Stunde mit 100 cm³ Wasser gekocht und abgepresst und darauf $\frac{1}{2}$ Stunde im Autoklav bei 118° mit 100 cm³ Wasser erhitzt. Die Lösungen wurden durch Cellulosebrei und Kieselgur filtriert, um einen braunen, suspendierten Körper zu entfernen, und darauf mit Alkohol gefällt und filtriert. Das ausgefallene Rohpektin war besonders bei den beiden ersten Fraktionen noch sehr unrein und gab trübe Lösungen, die zur weitem Reinigung auszentrifugiert, mit HCl angesäuert und nochmals mit Alkohol gefällt wurden. Von dem Grad der Reinheit geben die Ausbeuten an Roh- und an Reinpektin ein Bild. Man erhielt :

	Rohpektin	Reinpektin	% Reinpektin im Rohpektin
1. Fraktion	0,585	0,068	11,6
2. Fraktion	0,182	0,073	40
3. Fraktion	0,648	0,419	65

Die alkoholischen Filtrate vom Rohpektin wurden eingedampft und in wenig Wasser gelöst. Es blieb ein ungelöster Anteil, von welchem abzentrifugiert

wurde. Die Lösung wurde mit 70 %igem Alkohol gefällt und durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt. Die Fällung sollte aller Voraussicht nach aus Araban bestehen.

Man fand nun in den verschiedenen Fraktionen folgende Furfuroidmengen, in mg pro 100 g Trester berechnet :

	Rohpektin	Wasser-unlösliches	Araban	Araban in % des Pektins	Mutter-lauge	Araban + Mutterl. in % des Pektins
1. Fraktion	300	21	18	6,0	50	22,7
2. Fraktion	413	18	16	3,9	64	19,4
3. Fraktion	1350	41	21	1,5	283	22,5

Die Arabanfraktion ist ausserordentlich klein und nimmt, bezogen auf das Pektin, von Fraktion zu Fraktion stark ab, so dass sie in der 3. Fraktion nur noch 1,5 % ausmacht. Es wird daurch unwahrscheinlich, dass das Araban im Protopektin mit dem Pektin zusammen in einem bestimmten Verhältnis verbunden ist. Es besteht nun aber eine gewisse Möglichkeit, dass die alkohollöslichen Furfuroide der Mutterlauge erst bei der Aufarbeitung, also beim Kochen mit Wasser oder der Behandlung im Autoklav, vielleicht auch beim Eindampfen der alkoholischen Lösung durch Hydrolyse von Araban entstanden sind. Wenn wir sie dem Araban zuzählen, so finden wir in den 3 Fraktionen ähnliche prozentuale Werte, bezogen auf Pektin, Werte von 19,4 — 22,7 %. Das spricht nun wieder für die Möglichkeit, dass Araban mit dem Pektin zusammen verknüpft ist und dass beides in einem bestimmten Verhältnis bei der Hydrolyse in Lösung geht.

Nun sind aber weder die Furfuroide der Arabanfraktionen noch die der Mutterlauge einheitlich, was aus der fraktionierten Bleifällung hervorging.

Man fällte einerseits die Mischung der 3 Arabanfraktionen, andererseits die 3. Mutterlauge nach Zusatz einer Spur Calciumcarbonat mit Bleizucker, trennte die Niederschläge durch Zentrifugieren ab, fällte die klaren Lösungen mit Bleiessig und zentrifugierte nochmals. Man untersuchte die Bleifällungen und die Zentrifugate und fand :

	Araban	Mutterlauge
Bleizuckerfällung	40,9 %	17,6 %
Bleiessigfällung	32,5 %	13,2 %
Nicht fällbar	26,6 %	69,2 %

Wenn wir die Furfuroide der Bleizuckerfraktion wie früher als Pektinabbauprodukte, die durch Blei nicht fällbaren Anteile als Arabinose und nur die mittlere Fraktion als Araban ansehen, so ergibt sich, dass in unserm rohen Araban nur $\frac{1}{3}$ wirklich aus Araban besteht, $\frac{2}{5}$ aber aus Pektinabbauprodukten

und über $\frac{1}{4}$ aus Arabinose, die bei der Alkoholfällung mitgerissen wurde. Hätten wir die 3 Arabanfraktionen einzeln untersucht, so hätte sich vielleicht eine andere Verteilung gezeigt.

In der Mutterlauge der Arabanfraktion finden wir zur Hauptsache (69 %) wie erwartet nicht fällbare Furfuroide, also Arabinose, daneben aber noch gewisse Anteile an Pektinabbauprodukten und Araban.

Es ist nun nach diesen Resultaten schwer zu entscheiden, ob Araban nach der Ansicht *Ehrlichs* im Protopektin mit Pektin verbunden ist, oder ob nicht vielmehr Araban und Arabinose bei der Hydrolyse aus andern Faserbestandteilen abgespalten werden. Jedenfalls sehen wir, dass wir im Wein und Tresterwein mit dem Vorkommen verschiedenartiger Furfuroide zu rechnen haben.

Die Bestimmung der Furfuroide

Zur Bestimmung der Furfuroide hat *Torricelli* ein besonderes Mikroverfahren ausgearbeitet.

Sein Apparat besteht aus einem runden Kolben, in dem ein Dampfleitungsrohr mit Glasschliff eingesetzt ist. Auch zum Einsetzen des Thermometeris ist ein Glasschliff vorhanden. Andererseits hat der Kolben einen Rektifikationsansatz, der in ein mit einem *Liebigkühler* verbundenes Rohr ausmündet. Der Kolben steht in einem Schwefelsäurebad.

Die Überführung der Furfuroide in Furfurol geschieht nicht wie gewöhnlich mit Salzsäure, sondern mit Phosphorsäure, was zwei grosse Vorteile hat. Erstens erhält man ein salzsäurefreies Destillat, zweitens kann man die Destillationstemperatur je nach dem Grade der Konzentrierung beliebig hoch wählen. *Torricelli* hat die Zersetzungstemperatur von $150-155^{\circ}$ gewählt, welche ein rasches Arbeiten gestattet.

1 cm³ Wein wird in dem Kolben mit 3 cm³ 84%iger Phosphorsäure gemischt und mit Wasserdampf destilliert, wobei die Badtemperatur anfänglich auf 180° gehalten und nachher, wenn die Innentemperatur auf $150-155^{\circ}$ angestiegen ist, so gemässigt wird, dass diese Innentemperatur bis zum Schluss erhalten bleibt. Man destilliert 50 cm³ ab und bestimmt den Furfurolgehalt in 5 cm³ Destillat durch die bekannte Reaktion mit Anilin und Essigsäure, indem man die entstehende Rotfärbung im Stufenphotometer misst. *Torricelli* bestimmt die prozentuale Durchlässigkeit bei Filter S 47 in der 3 cm-Cuvette und gibt eine Kurve an, nach welcher die gefundenen Werte in γ Furfurol umzurechnen sind. Der gefundene Wert wird dann nach einer Tabelle weiter in % Arabinose umgerechnet. Die Umrechnung beruht darauf, dass 1 Teil Furfurol aus 2,7 Teilen Arabinose entsteht. Es bedeutet dies eine Ausbeute von 37 % Furfurol statt 64 % oder von 57,8 % des theoretischen Wertes.

Da die prozentuale Durchlässigkeit eine sehr gekrümmte Kurve ergibt, habe ich die Werte der Kurve *Torricellis* in die entsprechenden Extinktionswerte umgerechnet und zwar bezogen sowohl auf die 3 cm-Cuvette (E_3) als auch auf

1 cm-Schichtdicke (k). Daneben habe ich auch selbst Bestimmungen mit reiner Arabinose ausgeführt und sie mit den Werten *Torricellis* verglichen.

Ich gehe nun bei der Bestimmung etwas anders vor als *Torricelli*. Seine Apparatur habe ich durch eine einfachere und leichter zu beschaffende ersetzt. Ich arbeitete in einem *Claisenkolben* (siehe Abbildung 9), dessen Boden zitzenförmig heruntergezogen ist, also in einem *Herz-Claisenkolben* von 50 cm³ Inhalt mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch dessen eine Öffnung ein unten verengtes Dampfeinleitungsrohr geht und in dessen anderer Öffnung ein Thermometer steckt. Einleitungsrohr und Thermometer ragen bis nahezu an den Boden herab. Der zweite Schenkel des Kolbens ist mit einem *Liebigkühler* verbunden.

Ich erhitze nicht wie *Torricelli* im Schwefelsäurebad, sondern mit direkter Flamme. Die Flamme umspült nur den ausgezogenen Teil des Kolbens, der obere Teil ruht auf einem durchlochtem Drahtnetz und ist ringsum durch eine durchlochete Asbestplatte geschützt. Sobald der Wasserdampf eingeleitet wird, was zuerst nur in schwachem Strom geschieht, erhitzt man auch den Kolben mit einer ziemlich starken Flamme. Die Flüssigkeit beginnt bald zu siedeln. Man lässt die Temperatur auf 150 — 155° steigen, was in 1 — 2 Minuten geschehen ist, und regelt nun unter gleichzeitigem stärkerem Einleiten von Dampf die Destillation so, dass die Temperatur von 150—155° bis zum Ende erhalten bleibt.

Anfänglich verwendete ich Korkpfropfen bei meiner Apparatur. Es zeigte sich dann, dass auch bei blosser Destillation von Wasser mit Phosphorsäure eine leichte Rosafärbung mit dem Reagens eintrat. Der Kork gibt somit bei dieser hohen Temperatur Furfurol oder einen ähnlich reagierenden flüchtigen Körper ab.

Man versah nun die Apparatur mit Gummistopfen und führte wieder einen Blindversuch ohne Arabinose aus. Man fand diesmal die sehr hohe Extinktion 0,24, bei einer zweiten Destillation aber nur noch 0,03, in der 3 cm-Cuvette gemessen. Weitere Destillationen gaben E₃ 0,04, 0,03, 0,035.

Der frische Kautschuk enthält somit — jedenfalls war es in meinem Fall so — einen flüchtigen Körper, welcher positiv reagiert, welcher aber bereits bei der 1. Destillation ausgetrieben wird. Die ganz geringen Beträge, die nachher noch dauernd erhalten werden, wie dies ja auch bei *Torricellis* Glasapparatur der Fall ist, könnten vielleicht von einer Verunreinigung der Phosphorsäure herrühren.

Die folgende Tabelle und die Kurventafel geben die nach den beiden Verfahren erhaltenen Werte wieder. Meine Werte und teilweise auch die von *Torricelli* lassen sich nach der Formel

$$\text{mg \% Arabinose} = (k + 0,016) 224$$

berechnen.

Tabelle 2
Beziehungen zwischen Extinktion und Arabinosegehalt

<i>Nach Torricelli</i>								
γ Furfurol	5	10	15	20	30	40	50	56
$\times 2,7 = \gamma$ Arabinose	13,4	27	40,4	54	81	108	134	151
% Durchlässigkeit	74	44,4	31	21	10,5	6	3	2,1
Extinktion E_3	0,131	0,353	0,509	0,678	0,979	1,22	1,52	1,88
Extinktion k	0,0437	0,118	0,168	0,225	0,327	0,408	0,508	0,56
<i>Nach v. Fellenberg</i>								
mg % Arabinose	25	50	75	100				
Extinktion k	0,096	0,204	0,319	0,433				
mg % Arab. nach Formel	25,1	49,8	75,0	100,6				
Absoluter Fehler in mg %	0,4	-0,2	0	0,6				
Prozentualer Fehler	0,4	-0,4	0	0,6				

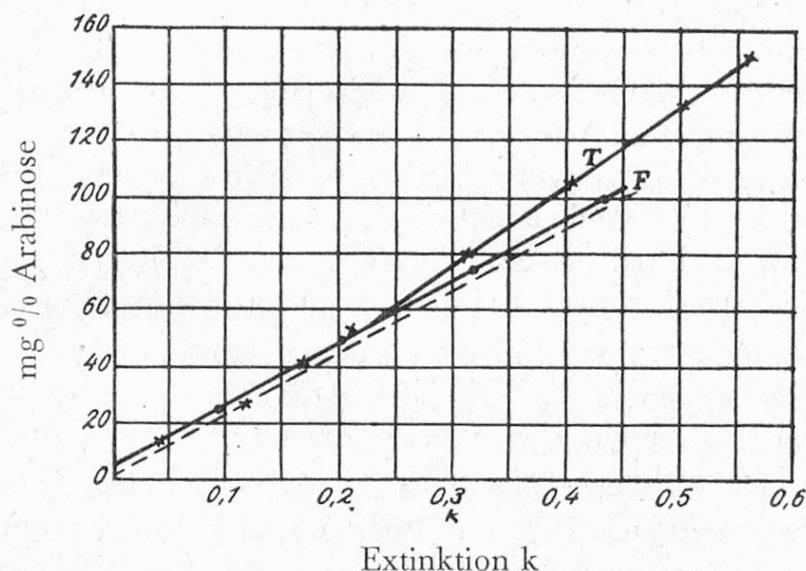


Abb. 1 Berechnung der Arabinose aus der Extinktion

Die Werte sind direkt vergleichbar. Multiplizieren wir die γ Arabinose mit 100, so entsprechen sie den mg % Arabinose.

Meine Werte liegen auf einer Geraden (F), die aber nicht beim Nullpunkt beginnt, sondern etwas höher. Erst wenn wir zu den Extinktionswerten den Betrag von 0,016 addieren, beginnt die Linie beim Nullpunkt (gestrichelte Gerade). Die Ursache zur Notwendigkeit dieser Korrektur mag darin liegen, dass neben der Bildung des Farbstoffs gleichzeitig eine Zerstörung stattfindet.

Die Werte *Toricellis* (T) liegen bis zur Extinktion 0,25 ebenfalls auf dieser Geraden, die höhern Werte hingegen auf einer steilern Geraden. Die Extinktionen sind also hier verhältnismässig schwächer. Das hängt nach meiner Erfahrung damit zusammen, dass die zu starken Extinktionen schwerer messbar sind infolge ungleicher Färbung beider Gesichtshälften.

Da man sich nun aber im einen oder andern Fall auf Zahlenwerte stützt, die mit reiner Arabinose erhalten worden sind, brauchen dadurch keine Fehler zu entstehen. Das Wesentliche ist, dass man gleich arbeitet wie bei Aufstellung der Kurve. Immerhin halte ich das Arbeiten in der 1 cm-Cuvette für vorteilhaft, weil man dann mit einer einfachen Berechnungsformel auskommt.

Ich habe bei diesen Bestimmungen nicht Reagentien von genau demselben Reinheitsgrad benützt wie *Toricelli*. Er schreibt die Verwendung von «Anilin pro Analysis, *Merk*» und «Eisessig, etwa 90 0/0ige, pro Analysis, *Merk*» vor. Da diese Reagentien zu Beginn meiner Arbeit nur noch in beschränkter Menge vorrätig waren, stellte ich mich auf besser erhältliche Reagentien um. In genügender Menge war noch erhältlich «Anilin purissimum, *Merk*», ein stark gelbes Präparat, welches durch Destillation gereinigt wurde, und Eisessig nach Pharmakopoe. Wie die Tabelle 2 zeigt, wurden mit diesen Reagentien dieselben Werte erhalten wie mit denjenigen, die *Toricelli* verwendete. Es ist dies aber nicht ganz selbstverständlich. Als einmal beim Kristallisieren des Eisessigs der feste und der flüssige Anteil besonder verwendet wurde, gab letzterer deutlich niedrigere Werte. Man muss also in solchem Fall den Eisessig vor Gebrauch auftauen. Es ist auch unbedingt notwendig, dass der Analytiker sich durch Ausführung einer Reihe von Bestimmungen mit reiner Arabinose davon überzeugt, dass die aufgestellte Kurve oder Formel auch wirklich für seine Reagentien Gültigkeit hat. Ist dies nicht der Fall, so muss er seine eigene Kurve benützen.

Toricelli verwendet für jeden Versuch 5 cm³ Destillat und 15 cm³ Reagens, bestehend aus 1 Volumen Anilin und 8 Volumen Eisessig, was 1,67 cm³ Anilin und 13,3 cm³ Eisessig ausmacht. Bei der Benützung der 1 cm-Cuvette genügen 1,2 cm³ Destillat, 0,4 cm³ Anilin und 3,2 cm³ Eisessig.

Ich stellte mir nun die Frage, ob diese Zusammensetzung des Reagens und das Mengenverhältnis von Destillat und Reagens wirklich den optimalen Verhältnissen entspricht. Ich verwendete folgende 6 Reagentien, von denen das erste dem von *Toricelli* gleichkommt, und nahm Farbmessungen nach verschiedenen Zeiten vor. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Extinktionen. Sie wurden mit je 1,2 cm³ Destillat von 100 mg^{0/0} Arabinose ausgeführt. Als Vergleichsflüssigkeit wurde überall destilliertes Wasser verwendet.

Tabelle 3
Arabinosereaktion, Variation des Reagens

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
cm ³ Anilin	0,4	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
cm ³ Eisessig	3,2	3,2	3,2	1,6	1,6	0,8
cm ³ Wasser	—	0,2	0,3	1,8	1,9	2,7
Minuten	30	27	20	25	22	24
k	0,445	0,181	0,035	0,266	0,085	0,145
Minuten	44	42	40	42	40	40
k	0,465	0,236	0,063	0,35	0,133	0,16
Minuten	65	63	60	62	60	60
k	0,376	0,293	0,067	0,357	0,153	0,222
Minuten	100	98	95	90	90	90
k	0,34	0,315	0,09	0,334	0,172	0,23
Minuten	120	120	115	120	120	120
k	0,32	0,326	0,132	0,324	0,200	0,238
Minuten	150	150	150	150	150	150
k	0,300	0,345	0,129	0,308	0,213	0,24
Minuten	180	180	180	180	180	180
k	0,253	0,40	0,15	0,294	0,225	0,24

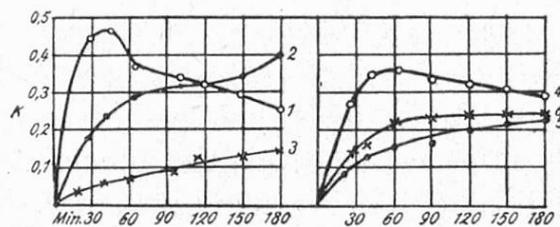


Abb. 2 Arabinose bei Variation der Reagentien

Die entsprechenden Kurven geben folgendes Bild :

Nr. 4, 5 und 6, bei welchen die Essigsäurekonzentration herabgesetzt ist, zeigen ganz leichte Trübungen, die von Auge kaum, wohl aber im Apparat wahrnehmbar sind. Sie scheinen nicht zu stören.

Bei Nr. 1 und 4, die sich in der Menge des Reagens, nicht aber im Verhältnis von Anilin zu Essigsäure unterscheiden, ist das Maximum der Färbung nach

ungefähr 45 Minuten erreicht. Bei No. 1 nimmt die Färbung dann ziemlich rasch ab, bei Nr. 4 nur sehr langsam. Wird bei gleichbleibender Essigsäurekonzentration die Anilinmenge herabgesetzt, wie bei Nr. 2 und 3, so erscheint das Maximum später; im letztern Fall ist es nach 3 Stunden noch nicht erreicht.

Überblicken wir die 6 Kurven, so hat das bisherige Reagens Nr. 1 allerdings den Vorteil, in ziemlich kurzer Zeit das Maximum zu liefern. Es gibt auch die höchsten Extinktionen, hat aber den Nachteil, dass die Färbung nicht lange Zeit auf dieser Höhe bleibt. Nr. 4 stellt sich in dieser Beziehung günstiger. Es wurde in erster Linie in Betracht gezogen, wurde aber so umgeändert, dass sich 5 cm³ Lösung statt 4,8 ergaben. Gleichzeitig erhöhte man die Essigsäurekonzentration von 33 % auf 40 %, wodurch die erwähnte Trübung nahezu unterdrückt wird. Man verwendete eine Zeitlang ein Reagens, bestehend aus 0,2 cm³ Anilin und 2 cm³ Eisessig und brachte es mit 2,8 cm³ Destillat oder einer Mischung von Destillat und Wasser in geeignetem Verhältnis zusammen.

Mit diesem Reagens erreichten die Färbungen nach 75 Minuten ihr Maximum und blieben dann etwa 20 Minuten konstant. Man musste natürlich eine besondere Verdünnungskurve zur Berechnung der Arabinose aufstellen. Schliesslich kam ich doch wieder auf das Reagens von *Torricelli* zurück, um nicht durch unnötige Abweichungen die Vergleichung mit der Originalmethode zu erschweren.

Störung der Furfurolausbeute durch Rohr- und Invertzucker

Bekanntlich entwickeln nicht nur die Pentosen beim Erhitzen mit Säuren Furfurol, sondern auch Saccharose bzw. Invertzucker bildet eine kleine Menge davon. Wenn nun schon die zu untersuchenden Weine vollständig vergoren sein sollten, so können doch gelegentlich noch ganz geringe Mengen Hexosen zugegen sein. Da es vorteilhaft wäre, ihre Wirkung möglichst zu unterdrücken, wurde geprüft, inwiefern sich die Bildung des Furfurols aus Saccharose durch die Destillationstemperatur beeinflussen lasse.

Man destillierte Arabinose und Saccharose in der Weise nach Zusatz der vorgeschriebenen Menge Phosphorsäure mit Wasserdampf, dass die Destillationstemperatur zunächst auf 110° gehalten wurde. Nachdem 50 cm³ übergegangen waren, erhöhte man die Temperatur auf 120° und destillierte wieder 50 cm³ ab. In gleicher Weise fuhr man von 10 zu 10° fort bis zu der Temperatur von 150°. Man verwendete von der Arabinose 1 mg, von der Saccharose 10 mg und berechnete die Resultate in beiden Fällen als mg % Arabinose.

Tabelle 4
Successive Destillation von Arabinose und Saccharose
bei steigenden Temperaturen

<i>Arabinose</i>					
Destillationstemperatur	110 °	120 °	130 °	140 °	150 °
mg % Arabinose	7	23	64,5	12,1	0
Summe	7	30	94,5	106,6	106,6
<i>Saccharose</i>					
mg % Arabinose	0,9	0	0,95	2,58	1,36
Summe	0,9	0,9	1,85	4,43	5,8

In der Abbildung 3 ist die Saccharosekurve in 10 facher Überhöhung gezeichnet.

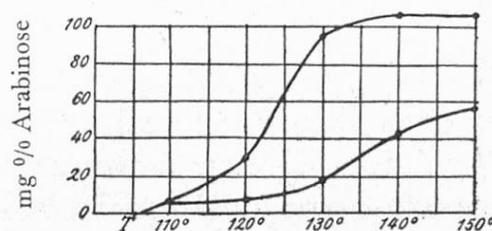


Abb. 3 Furfurolausbeute mit Arabinose und Invertzucker

Arabinose beginnt bereits bei 110 und 120°, etwas Furfurol zu entwickeln, der Hauptstoss kommt aber erst bei 130°. Man hat den Eindruck, dass bei 135° bereits alles übergegangen ist.

Bei der Saccharose haben wir bei 110° eine ganz leichte Entwicklung, bei 120° dann merkwürdigerweise Null, von 130° an steigt die Kurve ziemlich steil an und hat offensichtlich bei 150° ihr Maximum noch nicht erreicht. Es ist somit Aussicht vorhanden, dass die Wirkung der Saccharose herabgesetzt werden kann, wenn eine niedrigere Destillationstemperatur als 150—155° gewählt wird.

Man wiederholte den Versuch nun in der Weise, dass nicht mehr dieselbe Probe Arabinose oder Saccharose, sondern dass jedesmal eine neue Menge bei den steigenden Temperaturen destilliert wurde. Man fand folgende Werte:

Tabelle 5

Destillation von Arabinose und Saccharose bei verschiedenen Temperaturen

Arabinose						
Destillationstemperatur	110°	120°	130°	135°	140°	150°
mg % Arabinose	7	27,3	71	96	96	97
Saccharose	0,7	1,96	3,15	5,6	8,3	9,8

Wir erhalten folgende Kurven, wieder mit 10facher Überhöhung der Saccharose:

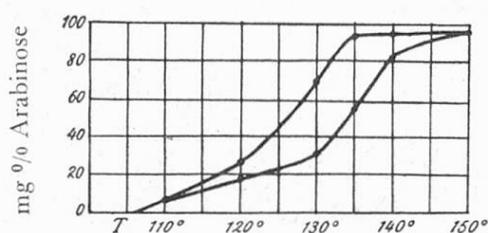


Abb. 4 Arabinose und Invertzucker

Die Arabinose gibt eine ähnliche Kurve wie bei dem vorigen Versuch. Sie ist also dort bei langem Erhitzen bei Temperaturen, die zur vollen Furfurolbildung nicht ausreichen, nicht stark anderweitig verändert worden. Die Saccharose hingegen gibt diesmal eine bedeutend höhere Kurve. Sie ist somit in den Versuchen der Tabelle 4 bei den niedrigeren Temperaturen durch die Phosphorsäure so verändert worden, dass sie schliesslich zusammen bedeutend weniger Furfurol bildete als bei sofortigem Erhitzen auf 150°.

Wir sehen weiter, dass die Arabinose bei 135° bereits das Maximum an Furfurol bildet, allerdings knapp das Maximum, während Saccharose hierbei erst 57 % von derjenigen Menge liefert, welche bei 150° entsteht. Es ist somit im Hinblick auf die Möglichkeit der Anwesenheit von Saccharose oder Invertzucker vorteilhaft, die Siedetemperatur zu erniedrigen.

Wir sehen, dass bei dem vorschriftsgemässen Arbeiten 1 Teil Saccharose ziemlich genau $\frac{1}{10}$ Teil Arabinose entspricht. Werden unvollständig vergorene Weine dem Verfahren unterworfen, so fällt der Gehalt an Furfuroiden zu hoch aus, und das wirkt sich im gleichen Sinne auf den berechneten Saftgehalt aus.

Obgleich die Versuche der Tabelle 4 den Weg zeigen, wie die Wirkung der Saccharose oder des Invertzuckers ganz bedeutend herabgesetzt werden kann, bin ich doch in der vorliegenden Arbeit bei der von *Torricelli* vorgeschriebenen Destillationstemperatur geblieben, um nicht die Vergleichung mit der Originalmethode zu erschweren.

Der Tresterfaktor

Der rote Körper, der sich beim Erhitzen auf den Trestern vergorener Weine mit Schwefelsäure bildet, ist in saurer Lösung schwer löslich. Bei etwas höhern Gehalten entsteht daher neben der Rotfärbung auch stets eine Trübung, die erst bei Zusatz von Alkohol unter Farbvertiefung in Lösung geht. Setzt man statt Aethylalkohol Amylalkohol zu und schüttelt, so geht der rote Farbstoff quantitativ in die Amylalkoholschicht.

Der Farbton der gefärbten Verbindung entspricht Nr. 6—7 des *Ostwald*-schen 24teiligen Farbkreises und steht somit an der Grenze zwischen dem 3. Orange (von *Ostwald* 3. Kress genannt) und dem 1. Rot.

Der Tresterfaktor ist bisher nicht rein isoliert worden. Er ist fällbar durch Bleiacetat und durch Bariumhydroxyd, nicht aber durch Ferro-, Ferri-, Zink-, Aluminium-, Cupri-, Mercurisalze. Die Bleifällung kann benutzt werden, ihn von störenden Verbindungen zu trennen. Bei gewissen Weinen erhält man nämlich bei der Schwefelsäurebehandlung Färbungen, die keinen roten Ton zeigen, sondern einen gelbbraunen bis braunen.

Eine ähnliche Färbung entsteht auch bei Anwesenheit von unvergorenem Zucker. Fructose wird im Gegensatz zu Glucose durch Erhitzen mit Schwefelsäure von der hier angewendeten Konzentration in gelbbraune Derivate umgewandelt.

Nun gibt es aber auch Weine, welche praktisch zuckerfrei sind und doch bei dieser Behandlung bräunliche Färbungen liefern. In ganz ausgesprochenem Masse war dies bei einem Walliser Weisswein, einem Johannisberg mit 2,5 g Zucker im l, der Fall, den ich der Zuvorkommenheit von Kantonschemiker Dr. Venetz verdanke. Die Reaktion ergab einen bräunlichen Ton, der den Eindruck erweckte, der Wein sei frei vom eigentlichen Tresterfaktor, da der rote Stich gänzlich fehlte. Die Messung ergab den ziemlich hohen Tresterfaktor 28,7.

Man suchte nun auf verschiedene Weise den Körper, welcher beim Johannisberg den braunen Farbton bewirkte, zu entfernen. Es gelang auch, durch Ätherextraktion einen Körper abzutrennen, der mit Schwefelsäure einen rein gelben Ton lieferte, die Hauptsache der störenden Verbindung liess sich aber so nicht entfernen.

Man suchte nun eine Trennung durch Bleiessig herbeizuführen. Parallel mit dem Johannisberg verarbeitete man einen stark cuvierten Weisswein, der eine sehr reine Färbung gab. Die Weine wurden mit Calciumcarbonat neutralisiert und unter zwei malen mit Bleiessig versetzt und auszentrifugiert. Man erhitzte die beiden Niederschläge und das Zentrifugat mit Schwefelsäure und verglich die Färbungen. Es ergab sich folgendes:

Johannisberg: 1. Fällung, leicht rötlich. Der Farbton dürfte 5—6 sein, ist aber, weil sehr schwach, schwer genau festzustellen. 2. Fällung, noch eine Spur rötlich. 3. Zentrifugat, rein gelb, ziemlich intensiv, Farbton Nr. 1 des *Ostwald*-schen Farbkreises.

Die Rotfärbungen der 1. und 2. Fällung hätten zusammen einen Tresterfaktor weit unter 10 ergeben sollen statt 28,7; das Resultat ist also durch die gelben Begleitfarbstoffe ganz gefälscht worden.

Cuivierter Wein: 1. Fällung, rein rot, Farbe 6—7, sehr intensiv. 2. Fällung, blassrot, auch reine Färbung. 3. Sehr schwach gelblich, viel schwächer als beim Johannisberg.

Diese Versuche zeigen, dass neben dem Tresterfaktor, der beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine Rotfärbung gibt und durch Bleiessig gefällt wird, noch weitere Verbindungen im Weisswein vorkommen können, welche gelbe bis braune Derivate bilden und die nicht fällbar sind durch Bleiessig.

Eine Trennung zwecks Bestimmung des Tresterfaktors wurde nicht ernstlich ins Auge gefasst, weil die Bedingungen zur wirklich quantitativen Trennung nicht ganz leicht zu treffen sind und weil nachträglich ausfallendes Bleisulfat durch Erzeugung von Trübungen zu Fehlern Anlass geben müsste.

Ausser dem erwähnten Johannisberg wurden keine Weine mit so grossen Mengen des gelbbraunen Körpers gefunden, abgesehen von selbst hergestellten unnormalen Weinen.

Die Bestimmung des Tresterfaktors

Zur Bestimmung des Tresterfaktors erhitzt *Torricelli* 5 cm³ Wein mit derselben Menge 30%iger Schwefelsäure während 20 Minuten im siedenden Wasserbad und zwar unter Benützung eines Birnenkühlers, was leider aus Versehen in der ursprünglichen Vorschrift nicht angegeben ist. Lässt man den Birnenkühler weg, so konzentriert sich die Lösung etwas, und die Färbung fällt zu stark aus.

Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser auf 15 cm³ und füllt mit 95%igem Alkohol auf 25 cm³ auf, wobei die Farbe durch Lösung des ausgeschiedenen Anteils klarer und stärker wird. Eine zweite Probe wird genau gleich angesetzt, aber nicht erhitzt. Man bestimmt nun im Stufenphotometer die prozentuale Durchlässigkeit in der 3 cm-Cuvette bei Filter S 47, wobei man die nicht erhitzte Probe als Vergleichslösung benutzt, und rechnet die Durchlässigkeit nach einer Tabelle auf den Tresterfaktor um.

Dieser Tabelle liegt die Färbung eines beliebigen, 4 Tage auf den Trestern gelegenen Weissweins zugrunde, dessen Tresterfaktor zu 50 angenommen worden ist. Durch entsprechende Verdünnung kommt *Torricelli* zu den Werten, nach welchen er seine Tabelle aufgestellt hat.

Da es übersichtlicher ist, die Werte auf die Extinktion zu beziehen, habe ich die Durchlässigkeitswerte der Tabelle *Torricellis* in die entsprechenden Extinktionen umgerechnet und sie zu den dazu gehörenden Tresterfaktoren in Beziehung gebracht. Danach wurde eine Kurve (Abbildung 5) aufgestellt. Sie steigt anfangs schwach an, um ungefähr bei der Extinktion 0,35 in eine Gerade über-

zugehen. Wird die Gerade nach unten verlängert, so zielt sie nicht gegen den Nullpunkt, sondern gegen einen Punkt, der um 6,2 Tresterfaktoreinheiten höher liegt.

Für die höhern Werte, von $E_3 = 0,35$ an, kann man den Tresterfaktor nach der Formel berechnen:

$$\text{Tresterfaktor} = (E_3 \cdot 48,5) + 6,2.$$

Für den abgebogenen Teil der Kurve könnte man folgende 2 Formeln benutzen:

Für E_3 bis zu 0,12: $\text{Tresterfaktor} = E_3 \cdot 82.$

Für E_3 0,12—0,35: $\text{Tresterfaktor} = (E_3 \cdot 48,5) + 6,2 [(0,35 - E_3) \cdot 7,4].$

Es ist aber einfacher, sich für die niedrigeren Werte an die Kurve zu halten.

Es ist nun auffällig, dass der Tresterfaktor nicht mit der Extinktion geradlinig ansteigen soll. Ich habe diesen Punkt meinerseits mehrmals nachgeprüft und bin zu andern Resultaten gelangt als *Torricelli*. Ein selbst hergestellter Tresterwein verhielt sich folgendermassen: Er gab, vorschriftsmässig verarbeitet, nach der angegebenen Formel den Tresterfaktor 98,1. Man stellte Verdünnungen von 20 zu 20 % her und fand die in der folgenden Tabelle niedergelegten Werte.

Tabelle 6
Änderung des Tresterfaktors mit der Verdünnung

Verdünnungsgrad	100 %	80 %	60 %	40 %	20 %	10 %
Extinktion E_3	1,895	1,485	1,136	0,753	0,375	0,202
Tresterfaktor, theoretisch	98,1	78,5	58,9	39,2	19,6	9,8
Tr. nach <i>Torricelli</i>	98,1	78,2	61,2	42,7	24,4	14,8
Differenz	—	−0,3	2,3	3,5	4,8	5,0
Tr. nach Formel: $\text{Tr.} = E_3 \cdot 52$	98,5	77,2	59,1	39,2	19,5	10,5
Differenz	+0,5	−1,3	0,2	0	−0,1	+0,7

Die Werte liegen auf einer Geraden, die durch den Nullpunkt geht. Sie lassen sich durch die einfache Formel $\text{Tr.} = E_3 \cdot 52$ wiedergeben. Dieser Formel würde die gestrichelte, beim Nullpunkt beginnende Linie in Abbildung 5 entsprechen.

Die abweichenden Werte *Torricellis* lassen sich schwer erklären. Es mag sein, dass er bei Ausarbeitung seiner Kurve unglücklicherweise auf einen Wein mit viel fremden Farbstoffbildnern gefallen ist und dass sich diese abweichend verhalten haben.

Ich musste mich nun fragen, ob es angezeigt sei, meine Gerade, bzw. die Formel $\text{Tr.} = E_3 \cdot 52$ als Grundlage zu der Berechnung des Tresterfaktors zu

benützen oder aber die Kurve von *Torricelli*. Die Anwendung der Geraden würde nach sich ziehen, dass meine Tresterfaktoren von denen Torricellis besonders bei den niedrigeren Werten nicht unwesentlich abweichen würden. Das hätte aber seine Konsequenzen für die Berechnung des Prozentgehaltes an Traubensaft, so dass schliesslich die Beurteilung der von *Torricelli* aufgestellten Normen sehr erschwert würde. Ich habe deshalb meine Berechnungen alle auf die Tresterkurve bezogen, die ich nach *Torricellis* Werten aufgestellt habe. Die ausgezogene Kurve der Abbildung 5 erlaubt die Anfangswerte abzulesen, bis etwas über den Punkt hinaus, wo die Kurve in die Gerade übergeht. Bei den höhern Extinktionen kann die Formel $T = (E_3 \cdot 48,5) + 6,2$ angewendet oder die Gerade so verlängert werden, dass die Extinktion 1,00 den Tresterfaktor 54,6 schneidet.

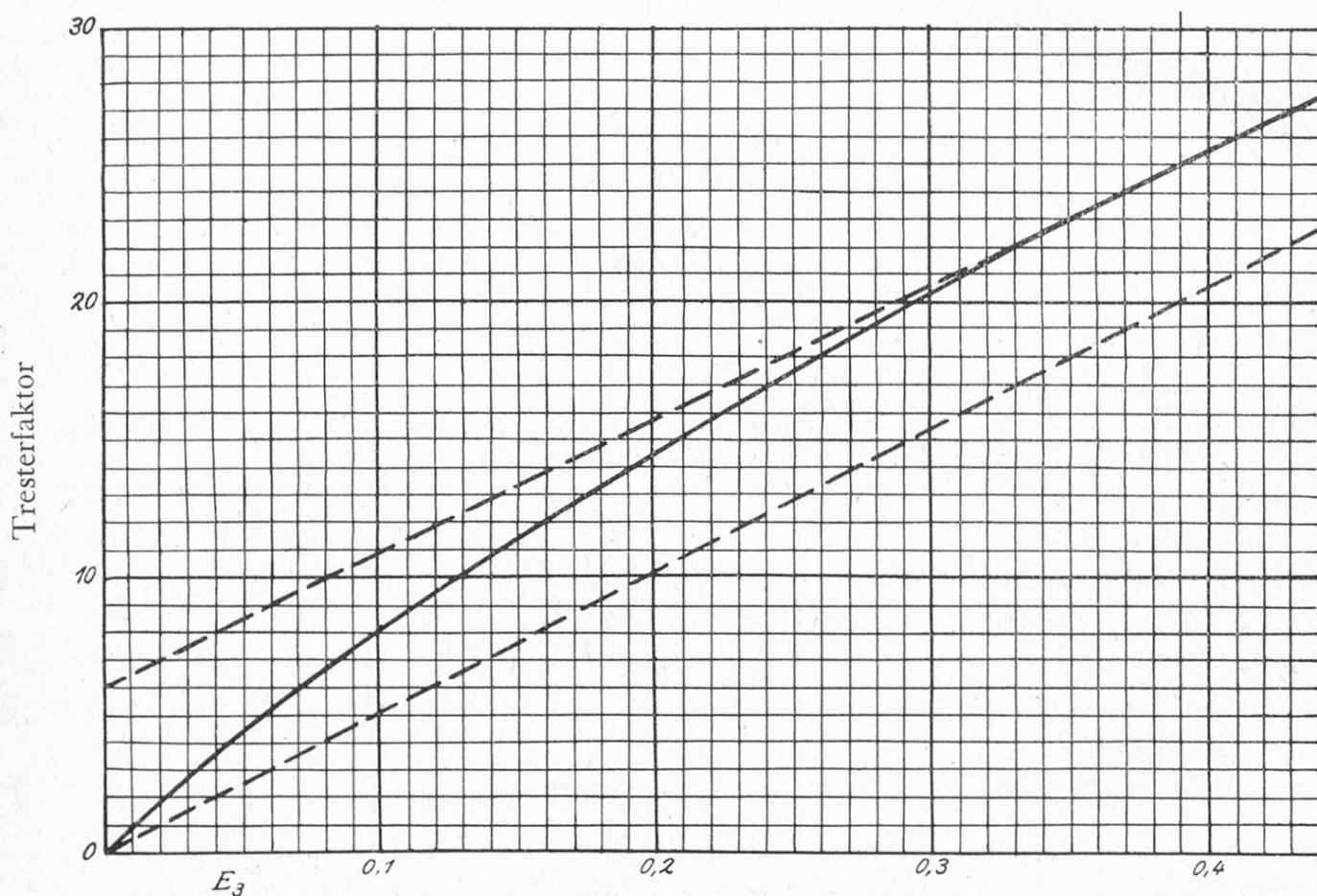


Abb. 5 Berechnung des Tresterfaktors aus der Extinktion

Wollte man eine durchgreifende Abänderung des Verfahrens vornehmen, so würde ich übrigens vorschlagen, auf die Berechnung der Arabinose und des Tresterfaktors ganz zu verzichten und einzig nach der Extinktion der Anilin-Furfurolreaktion und nach derjenigen der Schwefelsäurereaktion eine graphische Darstellung aufzubauen, aus welcher die Saftausbeuten zu berechnen wären. Man würde sich so mehrere Rechnungen oder Ablesungen an Kurven ersparen.

Änderungen des Tresterfaktors bei wechselnden Versuchsbedingungen

Da mir die Notwendigkeit, einen Birnenkühler beim Erhitzen mit Schwefelsäure zu benutzen, zunächst nicht bekannt war, arbeitete ich längere Zeit in den offenen Reagensgläsern und erhielt dabei durch Konzentrierung der Flüssigkeiten zu hohe Resultate. Die Werte der Tabellen 6 und 7 leiden unter diesem Fehler. Da zum Füllen der 3 cm-Cuvette nur 12 cm³ notwendig sind, führte ich die ersten Versuche auch nur mit der halben Flüssigkeitsmenge aus. Folgende Zahlen zeigen, welche Fehler nach den beiden Abweichungen unterlaufen konnten.

Von einem Wein wurden vorschriftsgemäss 5 cm³ mit 5 cm³ Schwefelsäure 1 + 4 mit Birnenkühler erhitzt. Derselbe Wein wurde in halber Menge mit Birnenkühler und ebenfalls in halber Menge ohne Birnenkühler erhitzt. Ich zeige ebenfalls, wie sich die verschiedenen Zahlen in diesem Falle auf die Berechnung der Saftmenge auswirken.

	Tresterf.	% Traubensaft
1. 5 cm ³ Wein + 5 cm ³ H ₂ SO ₄ mit Birnenkühler erhitzt	21,9	88
2. 2,5 cm ³ Wein + 2,5 cm ³ H ₂ SO ₄ mit Birnenkühler erhitzt	24,0	84
3. 2,5 cm ³ Wein + 2,5 cm ³ H ₂ SO ₄ ohne Birnenkühler erhitzt	34,0	70

Durch Verwendung von nur 2,5 cm³ Wein ist der berechnete Saftgehalt der Maische um 4 %, durch Erhitzen ohne Birnenkühler um 18 % gesunken.

Die Rotfärbung, die ein cuvierter Wein oder ein Tresterwein beim Erhitzen mit Schwefelsäure erfährt, ist keine wohldefinierte, abgeschlossene Reaktion. Die folgenden Versuche sollten zeigen, in welcher Weise die Extinktion mit der Zeit ansteigt. Man erhitzte den Wein, der zu der frühern Versuchsreihe benützt worden war, verschieden lang mit derselben Menge Schwefelsäure (1 + 4). Die Versuche wurden ohne Birnenkühler vorgenommen. Man fand folgende Werte:

Tabelle 7
Zeitliches Fortschreiten der Schwefelsäurereaktion

Erhitzungsdauer in Min.	5	10	15	20	25	30
E ₃	0,336	0,463	0,622	0,67	0,73	0,76
Tresterfaktor	22,3	28,6	36,2	38,5	41,2	42,8

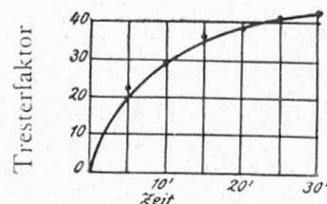


Abb. 6 Änderung des Tresterfaktors mit der Zeit

Tragen wir die Werte in eine Kurve ein, so sehen wir, dass diese anfangs steil ansteigt und immer mehr abflacht. Die Erhitzungsdauer von 30 Minuten wäre vielleicht vorzuziehen gewesen, da die Reaktion sich hier bereits ihrem Ende zu nähern scheint; aber auch nach den vorgeschriebenen 20 Minuten haben wir bereits ein starkes Abflachen der Kurve.

Die folgenden Versuche sollten Auskunft geben über die Abhängigkeit der entstehenden Färbung von der Schwefelsäurekonzentration. Die 30%ige Schwefelsäure ist 7,5-normal. Es ist dies die viel verwendete Schwefelsäure (1 + 4). Es war nun von Interesse, zu wissen, ob bereits kleine Schwankungen in der Konzentration von Belang sind. Die Tabelle 8 gibt die Werte wieder, die bei dem oben verwendeten Wein bei einer Normalität der Mischung von 1 bis 7 erhalten wurden. Nach Vorschrift ist die Mischung gleicher Teile Wein und H₂SO₄ (1 + 4) 3,75 normal.

Tabelle 8
Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Reaktion

H ₂ SO ₄	n	2n	3n	4n	5n	6n	7n
E ₃	0,340	0,640	0,700	0,755	1,015	1,16	1,15
Tresterfaktor	22,5	37,0	39,8	42,0	55,2	62,5	62,0

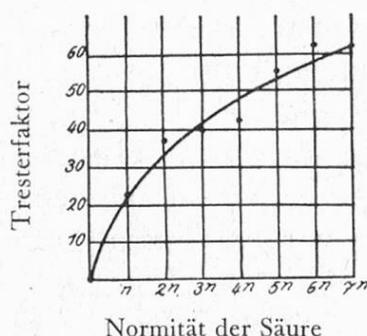


Abb. 7 Änderung des Tresterfaktors mit der Säurekonzentration

Es ist bei diesen Versuchen überall 30 Minuten erhitzt worden. Die Werte sind nicht sehr regelmässig ausgefallen. Das mag damit zusammenhängen, dass ohne Kühler erhitzt worden ist. Immerhin sehen wir, dass die Reaktion sehr von der Säurekonzentration abhängig ist. Mit der 6n-H₂SO₄ hat sie aber ihr Maximum erreicht und bleibt dann praktisch gleich. Es wäre nun aber nicht etwa zu empfehlen, die Säurekonzentration über das von *Torricelli* angegebene Mass zu erhöhen, weil dann die Gefahr bestünde, dass dabei bei gewissen Weinen auch durch andere Körper wenn nicht eine Rotfärbung, so doch eine Farbvertiefung entstehen könnte.

Die Frage, ob zufällige kleine Konzentrationsänderungen der Säure das Resultat wesentlich verändern, lässt sich durch Interpolation der zwischen 3 und

4n-Säure liegenden Werte beantworten. Eine genau 7,5n-Schwefelsäure müsste nach Tabelle 8 E_3 0,742 ergeben. Eine Schwefelsäure 1+4, die ich durch sorgfältiges Abmessen herstellte, war nur 7,3 statt 7,5-normal. Sie würde E_3 0,737 geben. Das entspricht einer Differenz von 0,25 im Tresterfaktor, was noch innert der erlaubten Fehlergrenze liegt. Immerhin wird man gut tun, die Säurekonzentration nachzukontrollieren und auf möglichst genau 7,5 n einzustellen.

Da die Natur des Tresterfaktors nicht bekannt ist — es könnte sich vielleicht um eine gerbstoffartige Verbindung handeln — war auch zu prüfen, wie er sich bei der Schönung der Weine verhält.

Der bereits mehrfach erwähnte cuvierte Wein wurde dreimal hintereinander geschönt.

1. Man behandelt ihn mit 8 mg Gelatine und 11,5 mg Weintannin. Am nächsten Tag wird ein Teil des Weins klar filtriert und damit die Reaktion ausgeführt.

2. Der Rest des Weins wird mit weitem 5 mg Gelatine geschönt und am nächsten Tag filtriert.

3. Die klare Lösung, 87 cm³, wird mit weitem 4 mg Gelatine versetzt. Nach 2 Tagen hat sie sich geklärt.

Man findet folgende Extinktionen:

	Vor der Schönung	1. Schönung	2. Schönung	3. Schönung
E_3	0,700	0,61	0,592	0,63
Tresterfaktor	40,2	36,2	34,3	36,7

Die 1. Schönung hat eine gewisse Verminderung des Tresterfaktors verursacht, die beiden andern Schönungen scheinen nicht weiter gewirkt zu haben. Die Werte sind etwas unregelmässig ausgefallen. Man hat den Eindruck, als ob der Tresterfaktor aus zwei verschiedenen Verbindungen bestünde, einem hochmolekularen, der in diesem Falle etwa 11,5 % ausmacht und durch Gelatine-schönung ausgefällt wird, und einem niedrigmolekularen, der nicht ausfällbar ist.

Viel energischer adsorbierend als Gelatine wirkt Kohle. Eine beliebige, nicht näher bezeichnete Tierkohle wurde in ziemlich grosser Menge dem selben Wein zugesetzt und dieser nach kurzem Umschütteln filtriert. Das Filtrat gab die Extinktion E_3 47 = 0,411 = Tresterfaktor 26,1.

Berechnung des prozentualen Gehaltes an Traubensaft in der Maische

Wie eingangs erwähnt, bestimmt *Torricelli* aus dem Gehalt an Arabinose und an Tresterfaktor auf graphischem Wege den Gehalt der Maische an reinem Traubensaft.

In einem Koordinatensystem sind als Ordinaten die % Arabinose, als Abscissen die Tresterfaktoren eingetragen. Eine bei Punkt 4,44 % Arabinose

beginnende Gerade steigt schräg aufwärts und kreuzt bei 1 ‰ Arabinose die Senkrechte, welche dem Tresterfaktor 51 entspricht. Es ist dies die Linie, auf welcher alle reinen Weine liegen, die Weine, deren Maische 100 ‰ reinen Traubensaft enthielt.

Eine zweite Gerade beginnt beim Nullpunkt des Koordinatensystems und schneidet bei Punkt 0,4 ‰ Arabinose die Senkrechte, welche dem Tresterfaktor 74 entspricht. Es ist dies die Linie, auf welcher die Tresterweine liegen, deren Maische praktisch frei von Traubensaft ist. Zwischen diesen beiden Geraden sind 9 weitere, schwach divergierende Gerade eingetragen, die den Gehalt an Saft von 10 zu 10 ‰ angeben.

Ist nun bei einem Wein der Gehalt an Arabinose und an Tresterfaktor bestimmt, so sucht man den Punkt auf, wo sich diese beiden Werte schneiden und findet so den Gehalt an ursprünglich in der Maische vorhandenem Traubensaft.

Die Linien der Saftausbeuten sind nun aber von *Torricelli*⁴⁾ eigentlich nicht als Gerade gezeichnet, sondern als Kurven, die anfangs schwach konvex verlaufen, dann aber sehr bald, schon etwa bei der Kreuzung mit der Senkrechten, die dem Tresterfaktor 10 entspricht, in eine Gerade übergehen, die aber bei Tresterfaktor 60 von neuem abbiegt. Infolge der ersten Abbiegung geht die 100 ‰ Saft-Kurve, die Linie, auf welcher die reinen Weine liegen, nicht von der Arabinosezahl 0,44, sondern von 0,4 ‰ aus, hingegen zielt die Fortsetzung der Geraden auf Punkt 0,44 ‰ hin.

Ob man nun die Kurve oder die Gerade zieht, das macht auf das Endresultat sehr wenig aus, wie später noch gezeigt werden soll, und betrifft übrigens nur die Weine mit sehr niedrigem und sehr hohem Tresterfaktor. Es kann daher im Sinne der Vereinfachung der graphischen Darstellung gut verantwortet werden, statt der Kurven die Geraden zu ziehen.

Da ich nicht mit Promill Arabinose, sondern mit mg ‰ Furfuroiden rechne, ver Hundertfachen sich die Arabinosezahlen von *Torricelli*.

Das Kurvenbild, nach welchem *Torricelli*⁴⁾ die Ablesungen des Traubensaftes vornimmt, ist etwas zu sehr zusammengedrückt. Die mittlere Steigung des Linienbündels beträgt nur etwa 12 ‰. Die Ablesungen werden aber wesentlich erleichtert, wenn man das Linienbündel etwa in einem mittleren Winkel von 45° aufsteigen lässt. In diesem Sinne, im übrigen aber ganz auf den erwähnten Fixpunkten von *Torricelli* beruhend, ist das beiliegende Kurvenbild (Abbildung 8) gezeichnet. Es umfasst aber nicht nur die Werte zwischen 0 und 100 ‰ Saft, sondern in den punktierten Linien auch Werte darüber und darunter, da es sich gezeigt hatte, dass gewisse Weine zu hohe, gewisse Tresterweine zu niedrige Werte geben.

Die fächerförmig ausstrahlenden Traubensaftlinien gehen alle von einem Punkt aus, dem Schnittpunkt der 0- und der 100 ‰ Saft-Linie, und stehen alle gleich weit voneinander ab. Ich habe nun vergleichsweise auch die Abbiegungen von den Geraden punktiert eingezeichnet.

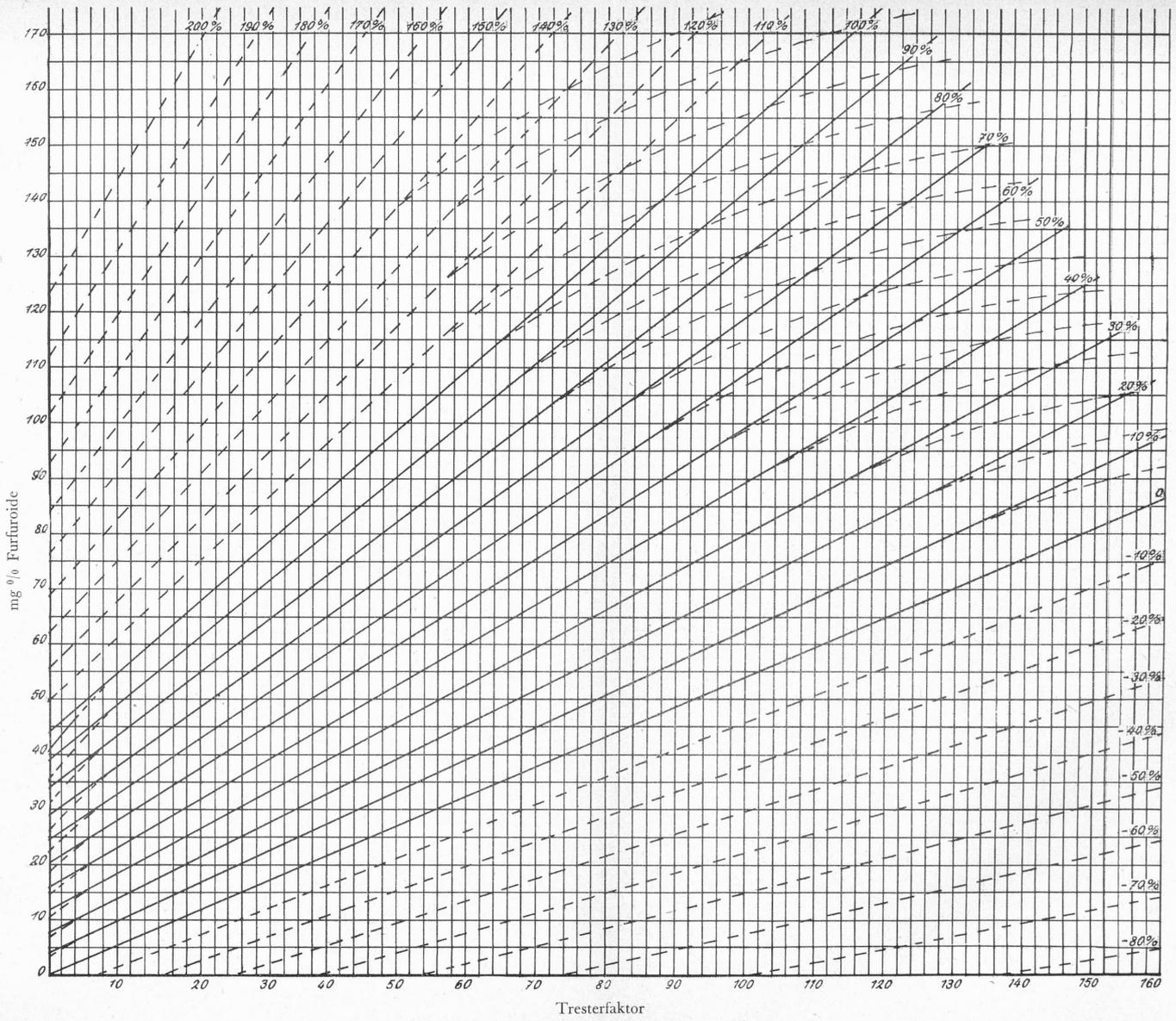


Abb. 8 Berechnung der prozentualen Traubensaftmenge

Untersuchung von Weinen

Das Material, welches mir zur Verfügung stand, ist ein recht verschiedenartiges. Es wurden mir in sehr zuvorkommender Weise Weissweine, zum Teil auch Tresterweine zur Verfügung gestellt von den Herren L. Benvegnin, Station fédérale d'essais viticoles, Lausanne, de Chambrier, Directeur de la Station viticole cantonale, Auvernier, Dr. A. Widmer, Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil, Dr. A. Burdel, Kantonschemiker, Freiburg, Dr. J. Venetz, Kantonschemiker, Sitten, Les fils de Louis Chervet, Praz, Vully. Allen diesen Herren bin ich für ihre grossen Bemühungen zu bestem Dank verpflichtet. .

Ausserdem standen mir Weine zur Verfügung, die ich mir selbst bereitet habe und zwar hauptsächlich aus Materialien, die ich auf Einladung der Herren Chervet in ihren Kellereien und Weinbergen selbst zu erheben Gelegenheit hatte.

Diese selbst bereiteten Weine sind leider aus Mangel an Erfahrung teilweise mehr oder weniger verdorben, einige blieben in der Gärung stecken, andere bekamen eine Kahmhaut oder wurden essigstichig. Sie bilden aber auch in diesem Zustand ein interessantes Versuchsmaterial. Auch unter den mir vom freiburgischen Kantonschemiker zur Verfügung gestellten Weine vom Rebberggebiet Vully befindet sich eine Reihe teilweise verdorbener Produkte. Sie stammen vom Jahr 1942, wurden seinerzeit in Freiburg untersucht und in angebrochenen Flaschen bis Februar 1944 stehen gelassen. Dann gelangten sie in meine Hände. Es wurden nachträglich von den gleichen Produzenten neue Proben des Jahrgangs 1942 erhoben und mit den verdorbenen Weinen verglichen.

Erläuterungen zu den selbst hergestellten Weinen

Es kam mir darauf an, unter recht verschiedenen Bedingungen aus dem gleichen Ausgangsmaterial gekeltern Weine zu gewinnen. Das Material dazu habe ich am 27. September 1943 bei den Herren Chervet in Praz erhoben. Es besteht in folgendem:

1. Traubensaft, ohne Druck aus der Presse ausgelaufen. Es war früh morgens mit Lesen begonnen worden. Jede Bränte wurde sofort mit den Kämmen gemahlen und stehen gelassen. 3 Uhr nachmittags wurde mit Pressen begonnen, nachdem die Trauben im Mittel etwa 5 Stunden gemahlen gestanden waren.

Die weitere Verarbeitung pflegt so vor sich zu gehen: Nachdem ein Teil des Saftes freiwillig abgelaufen ist (Ablauf), wird gepresst (1. Pressung). Dann werden die verbleibenden Trester noch zweimal gemahlen und gepresst (2. und 3. Pressung). Von diesen Pressungen standen mir Proben nicht zur Verfügung. Hingegen wurde zu Versuchszwecken noch eine 4. und 5. Pressung von je einigen Litern gewonnen, wobei die 4. Pressung über den Sonntag unter Druck gestanden war. Es waren dies beides ungeniessbare Gerbstoffbrühen.

4. Gute, unbeschädigte Trauben von Vully wurden am gleichen Abend von Hand gepresst.
5. Ein Teil der Trauben wurde mit den Trestern 2 Tage vergoren, dann abgepresst.
6. Ein Teil der Trauben wurde 4 Tage mit den Trestern vergoren, dann abgepresst.
7. Schimmelige Trauben wurden gepresst wie unter 4.
8. Schimmelige Trauben wurden 2 Tage cuviert, wie Nr. 5.
9. Schimmelige Trauben wurden 4 Tage gepresst, wie Nr. 6.
10. Von Pektin befreiter Saft. Waadtländer Trauben (Chasselat) wurden von Hand gepresst. Der Saft wurde mit der doppelten Menge 95⁰/oigem Alkohol versetzt und das ausgefallene Pektin nach einigen Stunden durch Filtration durch Gaze abgetrennt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand auf das ursprüngliche Volumen gebracht und mit Presshefe vergoren.

Ferner wurden mit frisch abgepressten Trestern von Vully eine Reihe von Tresterweinen gemacht. Man hielt sich dabei an die Vorschriften der Station viticole, Lausanne, die *Torricelli*⁵⁾ publiziert hat. Die Tresterweine sind:

11. 100 g Trester + 400 cm³ Wasser, 1 Tag cuviert.
12. 100 g Trester + 400 cm³ Wasser, 2 Tage cuviert.
13. 100 g Trester + 400 cm³ Wasser, 4 Tage cuviert.
14. 100 g Trester + 400 cm³ Wasser, 6 Tage cuviert.
15. 200 g Trester + 400 cm³ Wasser, 1 Tag cuviert.
16. 200 g Trester + 400 cm³ Wasser, 2 Tage cuviert.
17. 200 g Trester + 400 cm³ Wasser, 4 Tage cuviert.
18. 200 g Trester + 400 cm³ Wasser, 6 Tage cuviert.

Einige Weine wurden aus blauen Tessiner Trauben bereitet.

19. Blaue Tessiner, ohne Kämme gepresst.
20. Blaue Tessiner, Tresterwein aus den Trestern von Nr. 19, bei 4 tägigem Cuvieren.
21. Blaue Tessiner, mit Kämmen 2 Tage cuviert.
22. Blaue Tessiner, ohne Kämme 2 Tage cuviert.
23. Blaue Tessiner, ohne Kämme 4 Tage cuviert.
24. Trauben von Vully, erlesen, sehr gut ausgereift, am 6. Oktober gepresst.

Die Proben wurden alle mit Gäraufsätzen versehen und unter Zusatz von etwas schwefliger Säure in einem halbdunkeln Zimmer vergoren. Leider war versäumt worden, selektionierte Hefe zu verwenden. Im Laufe des November, als die Gärung seit längerer Zeit stillgestanden war, wurden die Proben zentrifugiert, teilweise auch filtriert und abgefüllt. Da vielfach noch eine leichte Trübung vorhanden war, wurden die Weine bei der Bestimmung des Tresterfaktors nach Zusatz der Schwefelsäure gründlich auszentrifugiert und dann erst erhitzt. Man erhielt so in allen Fällen klare Lösungen.

Da die Gärung in einzelnen Fällen trotz Zusatz von Presshefe nicht völlig zu Ende zu bringen war, führe ich die Zuckergehalte noch besonders an.

In den folgenden Tabellen sind zunächst die Versuchsergebnisse aller untersuchten Weine aufgeführt.

Tabelle 9
Selbst bereitete Weine

	‰ Invert- zucker	mg ‰ Furfu- roide	Tre- ster- faktor	Farb- ton	‰ Traubensaft	
					gefun- den	erwar- tet
1. Traubensaft von selbst abgeflossen	16,8	84	32,4	2,5	107	100
2. Vierte Pressung	2,9	376	357,0	6	75	100
3. Fünfte Pressung	4,8	223	732,0	6	—55	100
4. Unbeschädigte Trauben, handgepresst	2,3	47	13,7	3	81	100
5. Dieselben Trauben, 2 Tage cuviert	0,8	52	18,0	4	82	100
6. Dieselben Trauben, 4 Tage cuviert	0,4	48	32,7	6	54	100
7. Schimmelige Trauben, handgepresst	0,8	120	10,3	2,5	183	100
8. Dieselben Trauben, 2 Tage cuviert	0,9	110	7,1	2	178	100
9. Dieselben Trauben, 4 Tage cuviert	1,2	134	0		210	100
10. Von Pektin befreiter Traubensaft	0,6	39	8,4	5	75	100
11. Tresterwein, 1 Tr. + 4 aq. 1 Tag cuviert	1,6	43	73,7	5	—4	0
12. Tresterwein, 1 Tr. + 4 aq. 2 Tage cuviert	1,9	36	94,7	5	—20	0
13. Tresterwein, 1 Tr. + 4 aq. 4 Tage cuviert	1,1	40	73,7	5	0	0
14. Tresterwein, 1 Tr. + 4 aq. 6 Tage cuviert	1,1	50	140,2	5	—27	0
15. Tresterwein, 1 Tr. + 2 aq. 1 Tag cuviert	1,3	41	63,7	5	9	0
16. Tresterwein, 1 Tr. + 2 aq. 2 Tage cuviert	0,7	43	51,9	6	25	0
17. Tresterwein, 1 Tr. + 2 aq. 4 Tage cuviert	0,6	57	74,7	6	23	0
18. Tresterwein, 1 Tr. + 2 aq. 6 Tage cuviert	0,8	51	91,4	5	1	0
19. Blaue Tessiner, ohne Kämme gepresst	17,4	89	15,0	4	141	100
20. Tresterwein aus blauen Tess., 4 Tage cuv.	25,0	120	52,8	8	119	0
21. Blaue Tessiner, mit Kämmen 2 Tage cuv.	19,8	145	39,0	7	160	100
22. Blaue Tessiner, ohne Kämme 2 Tage cuv.	10,9	146	12,5	8	200	100
23. Blaue Tessiner, ohne Kämme 4 Tage cuv.	1,4	110	20,0	8	155	100
24. Vully, sehr reif, handgepresst	18,4	69	25,8	3,5	98	100

Tabelle 10

Teilweise verdorbene Weissweine vom Rebbauggebiet Uully von 1942

Diese Weine wurden vom freiburgischen Kantonschemiker erhoben, anderweitig untersucht, in angebrochenen Flaschen über ein Jahr aufbewahrt und dann von mir nach *Torricelli* geprüft.

Nr.	mg 0/0 Furfuroide	Tresterfaktor	Farbton	0/0 Traubensaft	Nr.	mg 0/0 Furfuroide	Tresterfaktor	Farbton	0/0 Traubensaft
1	44	26,7	6	57	14	64	21,2	6	96
2	38	25,1	6	48	15	60	17,1	6	96
3	35	18,0	6	52	16	96	16,4	6	146
4	73	31,1	6	95	17	81	54,3	6	73
5	29	20,9	6	35	18	63	25,2	6	90
6	40	20,2	6	58	19	74	16,0	6	119
7	56	30,8	6	69	20	81	22,6	6	116
8	59	29,0	6	76	21	54	38,5	6	57
9	71	36,2	6	84	22	73	31,1	6	95
10	71	20,9	6	106	23	33	31,7	6	30
11	36	18,5	6	44	24	71	23,0	6	103
12	35	21,7	6	47	25	87	23,0	6	124
13	57	16,4	6	92	26	32	16,1	6	49

Tabelle 11

Frisch erhobene Weissweine von 1942 aus dem Rebbauggebiet Uully

Nr.	mg 0/0 Furfuroide	Tresterfaktor	Farbton	0/0 Traubensaft
1	62	17,3	6	99
2	65	33,2	6	80
3	81	25,0	6	113
4	64	17,8	6	102
5	70	18,8	6	108
6	98	17,4	6	148
7	64	24,2	6	92
8	76	29,4	6	100

Tabelle 12

Weissweine verschiedener Jahrgänge von der Stat. viticole cantonale, Auvernier

Nr.	Jahrgang	mg % Furfuroide	Tresterfaktor	Farbton	% Traubensaft
1	1931	66	23,3	6	95
2	1932	85	17,5	5	131
3	1933	62	27,7	4,5	84
4	1934	65	18,0	5	102
5	1935	57	19,6	4,5	87
6	1936	73	27,7	5	100
7	1937	60	17,7	4,5	96
8	1938	77	25,6	5	108
9	1940	71	21,9	6	103
10	1941	53	13,5	4,5	91
11	1942	57	13,4	5,5	98

Tabelle 13

Waadtländer Weissweine der Station fédérale d'essais viticoles, Lausanne

Nr.	Jahrgang	Sorte	mg % Furfuroide	Tresterfaktor	Farbton	% Traubensaft
1	1941	Traminer	82	14,8	3	132
2	1942	Traminer	109	17,6	4	159
3	1943	Traminer	137	21,1	4,5	180
4	1934	Chasselat, Pully	69	16,1	4	112
5	1940	Chasselat, Pully	69	22,0	5	102
6	1941	Chasselat, Pully	64	13,4	3	110
7	1942	Chasselat, Pully	73	10,0	4,5	128
8	1943	Chasselat, Pully	90	13,0	4,5	147
9	1935	Aigle	61	7,7	3	115
10	1937	Aigle	78	6,8	4	138
11	1943	Direktträger	94	14,7	5	147

Tabelle 14
Walliser Weissweine

Nr.	Jahrgang	Sorte	mg % Furfuroide	Trester- faktor	Farbton	% Trauben- saft
1	1937	Johannisberg	74	28,7	4	98
2	1938	Fendant	94	22,0	5	135
3	1941	Fendant	77	23,4	5	110
4	1942	Fendant	64	23,1	6	93
5	1942	Fendant	62	17,5	5	100
6	1942	Fendant	79	17,9	5	123
7	1942	Fendant	59	17,5	4,5	95

Tabelle 15
Weissweine der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil
Die Weine sind alles Sternhalder.

Nr.	Jahrgang	Sorte	% Invert- zucker	mg % Furfuroide	Trester- faktor	Farbton	% Trau- bensaft
1	1937	Räuschling	0,87	67	12,1	3	115
2	1939	Räuschling	0,72	77	10,3	3	133
3	1940	Räuschling	1,39	87	12,3	3	143
4	1942	Räuschling	0,97	76	10,7	3	131
5	1942	Räuschling	0,82	76	12,8	3,5	127
6	1943	Räuschling	0,92	76	14,7	4,5	125
7	1937	Riesling × Silvaner	0,93	88	15,8	3,5	138
8	1938	Riesling × Silvaner	1,22	105	16,5	4	156
9	1942	Riesling × Silvaner	1,06	100	20,3	4,5	144
10	1943	Riesling × Silvaner	1,12	84	19,0	4	127

Tabelle 16
Tresterweine

Nr.	Jahr- gang		mg % Fur- furoide	Trester- faktor	% Trau- bensaft
1	1942	Lutry, von Weinbauer hergestellt	21	24,0	15
<i>Station fédérale d'essais viticoles, Lausanne</i>					
2	1939		22	43,8	-3
3	1939		22	30,2	11
4	1943		64	45,0	63
5	1939		77	119,2	13
<i>Eidg. Versuchsanstalt, Wädenswil</i>					
6		Räuschling, ohne Zucker	20	17,2	22
7		Räuschling mit 77,5 g Zucker pro l	23	22,4	21
8		Vorwiegend Riesling × Silvaner, gezuckert	90	85,6	53
9		Riesling × Silvaner, gezuckert	172	150,7	74
10		Blaue Thuner u. gr. Erlenbacher, ohne Zucker	33	37,0	24
11		Blaue Thuner u. gr. Erlenbacher, gezuckert	42	26,7	52

Wenden wir uns zunächst den selbst bereiteten Weinen der Tabelle 9 zu. Nr. 1 und 24, der Wein aus freiwillig abgelaufenem Saft und der aus von Hand gepressten Trauben bereite sollte aller Voraussicht nach frei oder nahezu frei von Tresterfaktor sein; wir finden aber die ziemlich hohen Werte 32,4 und 25,8. Die beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstandene Färbung stammt hier vom unvergorenen Zucker, bzw. der Fructose. Das ergibt sich daraus, dass die Farbtonzahlen sehr niedrig, also gegen Gelb hin verschoben sind.

Wir haben noch weitere Weine mit sehr niedrigen Farbtonzahlen. Es sind dies die Weine Nr. 7 und 8 aus verschimmelten Trauben. Hier ist der Farbton 2,5 und 2, obgleich nur Spuren von Zucker da sind. Diese Weine verhalten sich ganz merkwürdig. Der Gehalt an Furfuroiden ist ausserordentlich hoch, was auf einen Abbau des Pektins durch den Schimmelpilz schliessen lässt. Es ist ja bekannt, dass Schimmelpilze pektin- und protopektinabbauende Enzyme enthalten. Gleichzeitig ist nun aber der Tresterfaktor bei der direkt abgepressten Probe Nr. 7 am höchsten, bei der 2 Tage cuvierten bereits niedriger und bei der 4 Tage cuvierten Null. Die Schimmelpilze haben also bei der Cuvierung den Tresterfaktor aufgezehrt; statt bei der Cuvierung zuzunehmen, hat er abgenommen, und was davon noch geblieben ist, besteht, wie der Farbton zeigt, aus fremden gelben

Farbstoffen. Wir wissen nun nicht, ob genau dasselbe bei der Vergärung im Grossen auch erfolgt wäre. Vielleicht spielt der Luftzutritt dabei mit eine Rolle, der sich im Kleinen viel stärker auswirkt.

Bis zu einem gewissen Grad könnte der früher besprochene Walliser Johannisberg ähnlich entstanden sein. Es könnten dort auch schimmelige, vielleicht edelfaule Trauben mitgekeltert worden sein, die an der Bildung der gelben Farbstoffbildner beteiligt sind. Dieser Wein ist auch als Nr. 2 in Tabelle 14 angeführt. Wenn von dem Tresterfaktor 28,7 etwa 20 als von fremdem Farbstoff herrührend abgezogen und die verbleibenden 8,7 mit den gefundenen 74 mg $\%$ Furfuroiden in Beziehung gebracht werden, ergeben sich 132 $\%$ Traubensaft, also ebenfalls ein stark überhöhter Wert, wenn er auch nicht die Höhe von 178—210 erreicht, wie bei den drei Weinen aus verschimmelten Trauben.

Solchen viel zu hohen Werten begegnen wir auch bei den Weinen aus den Tessinertrauben, Nr. 19—23. Ohne dass diese Trauben verschimmelt gewesen wären, sind ausserordentlich viel Furfuroide in Lösung gegangen. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass ja auch Invertzucker einen gewissen Anteil daran liefert. Da die Methode von *Torricelli* in erster Linie für Weissweine bestimmt ist, möchte ich auf die Zahlen dieser Rotweine kein Gewicht legen.

Bei Nr. 4—6 haben wir von Hand gepresste Trauben und dieselben Trauben 2 und 4 Tage cuviert. Nr. 4 und 5 ergeben 81 und 82 $\%$ Traubensaft, Nr. 6 hingegen nur 54 $\%$. Statt eine Erhöhung der Furfuroide durch das Cuvieren zu geben, ist der Gehalt im letztern Fall gleich geblieben wie bei dem Wein aus frisch gepresstem Saft. Da aber der Tresterfaktor erheblich erhöht ist, hat sich die berechnete Saftmenge entsprechend verringert. Der Farbton ist nur bei dem 4 Tage cuvierten Wein normal, bei den beiden andern stark gegen Gelb verschoben.

Der von Pektin befreite Wein Nr. 10 gibt wie erwartet den niedrigsten Furfuroidgehalt der ganzen Serie. Dementsprechend muss auch der berechnete Saftgehalt sinken. Die 75 $\%$ Saft dürften somit hier nicht unnormale sein.

Die Tresterweine Nr. 11—18 geben recht verschiedenartige Resultate. Nr. 13, 15 und 18 geben Werte um Null herum mit Abweichungen von -4 bis $+9$ $\%$ Traubensaft. Andere Werte liegen aber bei -20 und -27 bei den Weinen mit geringerem Trestergehalt und bei $+23$ und $+25$ bei denen mit höherem Trestergehalt. Der Zuckergehalt spielt bei allen diesen Tresterweinen keine Rolle; denn er ist überall sehr gering.

Die Weine 4. und 5. Pressung sind natürlich ganz unnormale Produkte. Der Saftgehalt liess sich bei diesen sehr hohen Gehalten an Furfuroiden und an Tresterfaktor nicht mehr genau messen. Bei Nr. 2 weicht er mit 75 $\%$ nicht sehr von der Norm ab, bei Nr. 3 beträgt er hingegen -55 $\%$.

Überblicken wir die Zahlen der Tabelle 9 nochmals, so finden wir einige Werte, die den Erwartungen entsprechen, während in vielen Fällen zu hohe oder zu niedrige Saftmengen resultieren, was teilweise mit der Verdorbenheit der Weine zusammenhängt.

Die Tabelle Nr. 10 bringt auch Weine, die grossenteils nicht normal sind. Durch langes Stehenlassen in angebrochenen Flaschen sind sie bakteriell mehr oder weniger verdorben.

Von den 26 Weinen dieser Tabelle geben 14, also über die Hälfte, Saftmengen unter 90 %, 8 oder 30 % geben normale Zahlen zwischen 90 und 110 % und 4 oder 15 % liefern überhöhte Werte.

Es liegt auf der Hand, dass es sich bei den Weinen mit erniedrigten Zahlen nicht etwa um Verschnitte mit Tresterweinen handelt, sondern eben um verdorbene Weine. Nach *Lafar*⁶⁾ wird neben andern Zuckerarten auch Arabinose durch *Bacterium Mannitopoeum* unter Bildung von Milchsäure zerlegt. Ausserdem wird Arabinose noch durch eine ganze Reihe anderer Bakterien, darunter verschiedene Essigbildner, angegriffen. Wieweit die übrigen Furfuroide, welche hier in Betracht kommen, der Zersetzung durch Bakterien unterworfen sind, ist unbekannt.

Wenn nun die Arabinose zerstört wird, so sinkt die berechnete Saftmenge. Der Farbton des Tresterfaktors ist bei allen 26 Proben normal; es haben sich also hier nirgends durch Erhitzen mit Schwefelsäure gelb werdende Stoffe gebildet, wie in einzelnen Fällen bei den selbst bereiteten Weinen.

Die Tabelle 11 bringt nun Vullyweine des selben Jahrgangs von den selben Kellereien, die aber frisch untersucht worden sind. Von diesen 8 Weinen weist nur einer einen Saftgehalt von unter 90 % auf, und auch dieser Wert liegt längst nicht so tief wie bei einzelnen Weinen der vorhergehenden Tabelle. 2 Weine geben wieder Zahlen über 110 %.

Bei den Weissweinen der Tabelle 12 von der Station viticole in Auvernier liegt der Farbton meistens unter 6, in 3 Fällen bei 4,5. Es sind dies die Weine mit dem niedrigsten berechneten Traubensaftgehalt. Bei zweien liegt er unter 90 % (84 und 87 %), bei dem dritten bei 91 %. Die Gegenwart eines gelben Farbstoffbildners hat den Tresterfaktor hinauf- und den Saftgehalt herabgedrückt. Über 110 % Saft gibt ein Wein.

Die Tabelle 13 bringt die Zahlen von 11 Waadtländer Weissweinen. Zwei der Weine geben Saftprozentage von 100—110 %, alle übrigen liefern höhere Werte bis zu 147 %. Der Farbton ist nirgends ganz rein, teilweise sogar stark gegen gelb hin verschoben.

Von den Walliser Weissweinen der Tabelle 14 gibt keiner ein zu niedriges, 2 geben überhöhte Resultate. Der Farbton ist ausser beim Johannisberg, Nr. 2, meist nicht stark verschoben.

Interessant sind die Weissweine der Versuchsanstalt Wädenswil, Tabelle 15. Hier sind die Saftprozentage überall stark überhöht. Da die Weine alle von 1943 sind und die Untersuchung bereits Ende November erfolgte, dachte ich an die Möglichkeit, dass noch unvergorener Zucker in grösserer Menge vorhanden sein könnte, besonders da der Farbton der Schwefelsäurereaktion überall stark nach gelb hin verschoben ist. Die Zuckerbestimmungen zeigten aber, dass dies nicht der Fall war, man fand nur die üblichen kleinen Beträge um 1 g im l herum. Es

mag sein, dass die Traubensorten, Räuschling und Riesling Silvaner, die diesen Weinen zugrunde liegen, sich prinzipiell anders verhalten als die Sorten, aus welchen die westschweizerischen Weine meist gekeltert werden. Der Gedanke ist auch nicht von der Hand zu weisen, dass etwa der Tresterfaktor durch eine vorgenommene Schönung herabgesetzt worden ist, was auch zu einer Erhöhung des berechneten Saftgehaltes führen müsste.

Wir kommen nun zu den Tresterweinen der Tabelle 16. Sie geben im allgemeinen nicht die erwarteten, um Null herum liegenden, sondern viel höhere Werte. Die Tresterweine der Versuchsanstalt Wädenswil lassen nun allerdings auch theoretisch erhöhte Werte erwarten. Nach Angabe von Dr. Widmer sind die verwendeten Trester «normal, d. h. nicht zu intensiv abgepresst» worden. Sie enthalten also noch eine gewisse Menge Saft, der bei der Analyse zum Ausdruck kommt. Je weniger Wasser zu einer bestimmten Menge Trester zugegeben wird, desto höher muss natürlich der Saftgehalt des erzeugten Weines werden. Obschon wir nicht genau über die Bereitung der 6 vorliegenden Tresterweine orientiert sind, so sehen wir doch aus einer Anleitung zur Herstellung dieser Produkte von Dr. Widmer, dass das Mischungsverhältnis z. B. 100 Liter Wasser + 80 kg Trester sein kann, gelegentlich auch 100 Liter auf nur 60 kg Trester. Es ist auch üblich, das Wasser teilweise oder ganz durch Obstsaft zu ersetzen.

Bei diesen hohen Mengen verhältnismässig schwach abgepresster Trester gelangt natürlich eine gewisse Menge Saft in den Auszug. Auch Obstsaft kann erhebliche Mengen Traubensaft vortäuschen. Ich habe einstweilen nur 2 Obstweine nach dem vorliegenden Verfahren untersucht und gefunden:

	mg % Furfuroide	Tresterfaktor	% Traubensaft
Obstwein aus Äpfeln und Birnen	120	81,8	87
Obstwein aus Äpfeln	144	90,5	100

Diese beiden Obstweine geben die Zahlen stark cuvierter Weine. Der eine müsste auf Grund des vorliegenden Verfahrens als unverfälschter Wein angesehen werden, und der andere gibt einen beinahe normalen Saftgehalt.

Nun sind aber die vorliegenden Tresterweine von Wädenswil nicht etwa mit Obstsaftzusatz bereitet. Ihre hohen berechneten Traubensaftmengen können wohl auch kaum nur von dem den Trestern noch anhaftenden Traubensaft herühren. Wir haben vielmehr hier die genaue Parallele zu den normalen Wädenswiler Weinen der Tabelle 15, die alle stark überhöhte Werte geben. Die Voraussetzungen der genauen Saftbestimmung fehlen also sowohl bei den Weinen, wie bei den Tresterweinen von Wädenswil. In beiden Fällen liegen die Furfuroidgehalte und dementsprechend auch die Saftmengen bedeutend zu hoch.

Was nun die waadtländischen Tresterweine betrifft, so weist eigentlich nur einer einen innert der Fehlergrenze von 10 % liegenden Wert auf. Bei 3 weiteren Weinen liegt der Fehler wenigstens innert 15 %, in einem Fall hingegen steigt

er auf 63 %. Würden wir 3 Teile dieses Tresterweins mit einem Teil des Tramiers von 1943 der Tabelle 12 mischen, so erhielten wir einen Wein mit dem scheinbaren Traubensaftgehalt von 92 %.

Bei allen diesen Saftbestimmungen haben wir die Geraden des Kurvenbildes (Abbildung 8) zur Berechnung benutzt. Wir wollen nun untersuchen, welche Differenzen auftreten, wenn wir die gebogenen Linien, also die Kurven *Torricellis* anwenden.

Differenzen treten nur bei Tresterfaktoren unter 10 und über 60 bei der 100%Saft-Linie auf, bei den niedrigeren Saftgehalten aber erst bei bedeutend höhern Tresterfaktoren. Innert Tresterfaktor 10 und 60 fallen die Gerade und die Kurve bei 100 % Saft zusammen. Je niedriger der Saftgehalt ist, desto weiter erstreckt sich der Bereich der Geraden.

In der folgenden Tabelle sind nun diejenigen Fälle aus den Weinen der Tabellen 9—15 zusammengefasst, welche bei den beiden Berechnungsarten verschiedene Werte geben. Nr. 2 und 3 der Tabelle 9 lasse ich weg, weil hier infolge der ausserordentlich hohen Furfuroid- und Tresterfaktorwerte die Berechnung ganz unsicher wird, da wir nicht wissen, wie sich die Kurve in jenen Bereichen weiter entwickeln würde.

Tabelle 17

Traubensaftgehalte, berechnet nach den Geraden und nach den Kurven

Tabelle	Nr.	% Traubensaft	
		nach den Geraden	nach den Kurven
9	8	178	176
	9	210	203
	10	75	74
15	5	13	12
	9	74	125

Von 90 Weinen sind in 5 Fällen Korrekturen anzubringen gewesen. In 3 Fällen machen sie nur 1—2 Einheiten aus, in einem Fall 7 Einheiten auf 210, was auch noch ganz innert der zulässigen Grenze liegt. Einzig bei dem Tresterwein Nr. 9 der Tabelle 15 ist die Differenz gross. Nach der Geraden haben wir 74, nach der Kurve 125 % Saft. Der so schon unrichtige Wert — es handelt sich ja um einen Tresterwein, der nahezu Null geben sollte — wird unter Benutzung der Kurve noch sehr stark verschlechtert.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass wir die einfachere graphische Darstellung, die auf der Zeichnung der Geraden beruht, bei den Weissweinen wohl anwenden dürfen.

Bevor wir ein Urteil über die Methode von *Torricelli* abgeben, wollen wir uns noch kurz mit einigen Weinen der Firma «Les fils de Louis Chervet» befassen. Zunächst wurden mir von den Herren Chervet zwei Ende des Jahres 1939 durch das bernische Lebensmittelinspektorat versiegelte Flaschen ihres Weines von 1937 übergeben, welche seinerzeit durch *Torricelli* untersucht und als mit Tresterwein verschnitten erklärt worden waren. Ich fand:

	mg % Furfuroide	Tresterfaktor	% Traubensaft
a)	85	47,5	87
b)	88	39,0	101

Einen dieser Weine müsste man nun streng genommen beanstanden, der andere ist durchaus normal. Die Zahlen sind aber bedeutend höher als die, welche *Torricelli* damals fand. Wir sind in der unangenehmen Lage, keine Erklärung dafür zu haben. Wir wissen nicht, ob in den verschiedenen versiegelten Flaschen nicht genau derselbe Wein war oder ob sich der Wein vielleicht in bezug auf Arabinose und Tresterfaktor in günstigem Sinn geändert hat, was aber sehr unwahrscheinlich ist, da wir bisher nur Änderungen in ungünstigem Sinn beobachtet haben. Die Frage ist für die Firma Chervet von grosser Bedeutung, weil es gerade diese zwei Weine sind, welche seinerzeit als verfälscht erschienen waren. Sie wurden allerdings nicht auf Grund des Verfahrens von *Torricelli* beanstandet, wohl aber «auf Grund der Degustation wegen Verlust ihres Charakters durch eine ungeeignete Behandlung».

Wenn man die Weine heute degustiert, kann man sich dieses Urteil nicht erklären.

Zwei weitere Vullyweine von 1942 und 1943, die ich Anfang 1944 untersucht habe, ergaben:

	mg % Furfurool	Tresterfaktor	% Traubensaft
1942	60	32,3	73
1943	66	22,1	97

Auch von diesen Weinen müsste wieder einer, der von 1942, wegen Tresterweinzusatz beanstandet werden.

Herr Kantonschemiker Burdel hatte vor einiger Zeit festgestellt, dass die Zusammensetzung eines Weines in demselben Fass je nach der Lage der entnommenen Probe deutliche Schwankungen aufweisen kann. Es war nun interessant, zu untersuchen, ob sich auch in bezug auf Arabinose und Tresterfaktor Unterschiede nachweisen liessen. Zu diesem Zwecke erhielt ich von den Herren Chervet Anfang Februar 1944 vier Weinproben von 1943 aus einem 6000-Liter-Fass, die beim Abfüllen in Flaschen erhoben worden waren. Der Wein wurde durch Cellulose (Seitz-Filter) filtriert und direkt in die Flaschen abgefüllt. Die Proben waren:

	mg % Furfuroide	Tresterfaktor	% Traubensaft
1. Nicht filtrierte Probe	70	26,6	96
2. Beginn der Filtration	67	23,5	97
3. Nach Abfüllen von 500 l	69	28,0	93
4. Ende der Filtration	70	27,5	94

Zu Beginn der Filtration tritt eine geringe Adsorption von Furfuroiden und Tresterfaktor ein, die sich aber auf den Prozentgehalt an Traubensaft nicht deutlich auswirkt. Die übrigen Schwankungen sind recht gering. Immerhin ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass in andern Fällen grössere Differenzen auftreten, die auf verschiedene bakterielle Tätigkeit in den einzelnen Schichten des Fasses zurückzuführen wären.

Die Weine der Firma Chervet weisen teilweise sehr hohe Tresterfaktoren auf, die stets den normalen Farbton 6 aufweisen. Es sind also cuvierte Weine. Es dauert jeweilen stundenlang, gelegentlich bis am nächsten Tag, bis die gelesenen und sofort gemahlten Trauben gepresst werden. Bis dahin kann bei warmem Wetter bereits eine nicht unerhebliche Gärung eintreten. Es dürfte dies bei Grossbetrieben, wie dies einer ist, viel eher eintreten als bei Kleinbetrieben. Es handelt sich also um eine nicht direkt beabsichtigte, je nach den äussern Bedingungen von Fall zu Fall verschieden eintretende Cuvierung.

Beurteilung der Methode von Torricelli

Wir kommen nun zu der Frage: Bietet die Methode von *Torricelli* genügende Sicherheit, um danach jeden Weisswein auf Echtheit oder Verfälschung mit Tresterwein zu prüfen?

Wir wollen versuchen, diese Frage an Hand unseres Untersuchungsmaterials zu prüfen, wobei wir aber zunächst von den selbst bereiteten und den teilweise verdorbenen Weinen der Tabelle 10 absehen wollen. Es bleiben uns dann ausser den 8 Weinen von Chervet

- 23 Weine mit über 110 % Traubensaft,
- 12 Weine mit 90—110 %,
- 1 Wein mit unter 90 %,
- oder, wenn wir die Chervet-Weine einschliessen:
- 18 Weine mit 90—110 %,
- 3 Weine mit unter 90 %.

In beiden Fällen machen die Weine mit überhöhten Saftwerten mehr als die Hälfte der untersuchten Proben aus. Man wird also nicht behaupten können, dass ein Wein, der normale Zahlen gibt, auch wirklich unverfälscht sein muss. Es kann sich immer um einen mit Tresterwein verfälschten Wein handeln, wenn er etwa aus angeschimmelten Trauben gekeltert ist oder wenn er von einer

Traubensorte stammt, die eben höhere Furfuroidwerte gibt, als nach der vorliegenden Berechnungsweise vorgesehen ist.

Kann man nun anderseits einen Wein ohne weiteres beanstanden, wenn er eine unter 90 % liegende Saftmenge anzeigt? Wir werden auch hier sehr vorsichtig sein müssen. Wir wissen, dass gewisse Bakterien Furfuroide abbauen. Wir wissen, dass der Furfuroidgehalt beim Verderben des Weins abnehmen kann, wir wissen aber nicht, ob er nicht auch normalerweise, d. h. durch bakterielle Vorgänge, die den Wein geschmacklich noch nicht verändern, abgebaut werden kann. Ferner muss gerade mit bezug auf die Vullyweine betont werden, dass ausser ihnen beinahe kein Material von stark cuvierten Weinen vorliegt. In unsern Tabellen finden sich ausser bei den selbst bereiteten Weinen, die ich hier nicht heranziehe, keine Weine mit Tresterfaktoren über 30. In den Arbeiten von *Torricelli*⁷⁾ finden sich 2 solche Weine, die durch die Station viticole in Lausanne durch 4 tägiges Cuvieren von Chasselas-Trauben gewonnen worden waren und die folgende Werte ergaben:

	mg ‰ Furfuroide	Tresterfaktor	‰ Traubensaft
Nr. 8	100	50	101
Nr. 12	103	53,5	100

Weine mit hohem Tresterfaktor, die niedrige Saftmengen ergaben, finden sich dann noch in einer spätern Arbeit⁸⁾, aber diese Weine werden alle als Tresterweine angesprochen und sind vom Fälscher als solche anerkannt worden.

Die beiden mit selektionierter Hefe hergestellten cuvierten Chasselas-Weine der Station viticole in Lausanne genügen nun meines Erachtens nicht, um alle Weine, die sich in ihrem gegenseitigen Verhältnis von Furfuroiden und Tresterfaktor anders verhalten, als gefälscht zu bezeichnen. Im Gegenteil möchte ich gerade aus dem Umstand, dass die Firma Chervet und eine andere Firma in Vully solche Weine zu verzeichnen haben, schliessen, dass Ausnahmen von der Regel vorkommen.

Wir kommen also zum Schluss, dass die Methode von *Torricelli* gewiss wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Weissweine zu liefern imstande ist, dass aber leicht Abweichungen nach oben und unten vorkommen können. Man wird also, wenigstens bei Weinen bestimmter Herkunft, die Fehlergrenze nach unten erweitern müssen, um nicht Gefahr zu laufen, gelegentlich auch echte Weine zu beanstanden. Dabei muss allerdings in Kauf genommen werden, dass noch häufiger als es bei der jetzigen Beurteilung der Fall ist, gefälschte Weine der Beanstandung entgehen können.

Methodik

1. Bestimmung der Furfuroide

Reagentien: Anilin puriss. Merk. Falls es stärker gefärbt ist, wird es zuvor destilliert. Eisessig PhV. 84%ige Phosphorsäure.

Apparatur: Ein Dampfentwicklungsapparat ist mit einem *Herz-Claisen*-kolben verbunden, dessen Einleitungsrohr unten etwas verjüngt ist und bis an den Boden des Kolbens reicht. Auch ein Thermometer mit Einteilung bis 150° , dessen oberer leerer Raum aber ein Erhitzen bis auf etwa 160° erlaubt, taucht ebenfalls bis an den Boden des Kolbens. Der *Claisen*kolben ruht mit einem oberen Teil auf einem durchlochtem Drahtnetz und ist ringsum durch eine durchlochtere Asbestplatte geschützt. Er ist mit einem *Liebigkühler* verbunden. Zum Auffangen des Destillats dient ein 50 cm^3 -Masskolben. Die Stopfen der Apparatur bestehen aus Kautschuk.

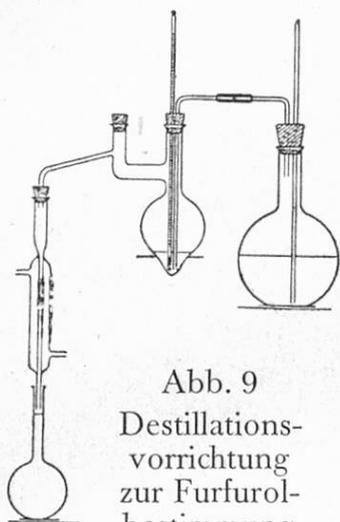


Abb. 9
Destillations-
vorrichtung
zur Furfurol-
bestimmung

Durch einen Blindversuch überzeugt man sich davon, dass bei 3 maligem Destillieren von 50 cm^3 im letzten Destillat keine die Reaktion störenden Stoffe vorhanden sind.

1 cm^3 Wein wird in den *Herz-Claisen*kolben einpipettiert und mit 3 cm^3 Phosphorsäure versetzt. Man leitet in schwachem Strom Wasserdampf ein und erhitzt gleichzeitig den untern, ausgezogenen Teil des Kolbens mit freier Flamme kräftig an. Innert 1—2 Minuten ist die Temperatur auf 150° gestiegen. Man mässigt nun die Flamme und steigert die Dampffzufuhr derart, dass während ungefähr 15 Minuten 50 cm^3 Flüssigkeit bei 150° übergehen. Abweichungen von $2\text{—}3^{\circ}$ nach oben und unten sind dabei belanglos.

Man mischt nun in zwei Reagensgläsern je $0,4\text{ cm}^3$ Anilin und $3,6\text{ cm}^3$ Eisessig. Wenn die Mischung erkaltet ist, fügt man zu der einen Probe $1,2\text{ cm}^3$ Destillat, zu der andern ebensoviel Wasser und lässt im Dunkeln 25 Minuten stehen. Man bestimmt nun die Extinktion im Stufenphotometer bei Filter S 47 in der 1 cm -Cuvette, indem man die Blindprobe als Vergleichslösung benützt. Die Ablesungen werden nach 30 und 35 Minuten, von der Herstellung der Mischung an gerechnet, wiederholt. Der höchste Wert ist massgebend.

Der Gehalt an Furfuroiden, ausgedrückt als Arabinose, wird berechnet nach der Formel:

$$\text{mg}^{\circ}/\text{o Furfuroide} = (k + 0,016) 224,$$

wobei k = Extinktion bei Filter S 47 in der 1 cm -Cuvette.

Da die Formel nur bei einem bestimmten Reinheitsgrad der Reagentien gültig ist, ergibt sich die Notwendigkeit, sie durch eine Serie von Kontrollbestimmungen nachzuprüfen. Man destilliert 1 cm^3 einer Lösung von 50 mg reiner

Arabinose in 50 cm³ Wasser in der angegebenen Weise mit Phosphorsäure und führt Bestimmungen aus mit 1,2, 0,9, 0,6 und 0,3 cm³ Destillat, welches jedesmal mit Wasser auf 1,2 cm³ ergänzt wird. Diese Mengen entsprechen bei unserer Berechnungsweise 100, 75, 50 und 25 mg^{0/0} Furfuroiden. Man kontrolliert, ob die Berechnung nach der gegebenen Formel richtige Resultate ergibt und korrigiert sie wenn nötig oder zeichnet eine Kurve, nach welcher die Gehaltszahlen abgelesen werden können.

2. Bestimmung des Tresterfaktors

Reagens: 7,5 n-Schwefelsäure. Schwefelsäure 1 + 4 wird titriert und auf genau 7,5 n eingestellt.

5 cm³ Wein werden in einem Reagensglas von 180 mm Länge und 18 mm innerer Weite mit 5 cm³ Schwefelsäure versetzt, mit einem Birnenkühler versehen und in ein siedendes Wasserbad gesetzt. Man lässt die Probe vom Wiedersieden an genau 20 Minuten darin, kühlt sofort ab, verdünnt die Flüssigkeit in einem 25 cm³-Präzisionsmesszylinder mit Wasser auf 15 cm³ und füllt mit 95-^{0/0}igem Alkohol auf 25 cm³ auf.

Eine zweite Probe wird in gleicher Weise, aber ohne Erhitzen angesetzt. Man photometriert nun im Stufenphotometer bei Filter S 47 in der 3 cm-Cuvette, indem man die nicht erhitzte Probe als Vergleichslösung benützt. Aus der Extinktion entnimmt man der Abbildung 5 den Tresterfaktor. Bei höhern Gehalten als $E_3 = 0,35$ kann man auch die Formel benützen:

$$\text{Tresterfaktor} = (E_3 \cdot 48,5) + 6,2,$$

wobei E_3 = Extinktion bei Filter S 47 in der 3 cm-Cuvette.

3. Bestimmung des Prozentgehalts an Traubensaft in der ursprünglichen Maische

Man sucht in der Abbildung 8 auf den Geraden den Punkt auf, wo sich der Furfuroidgehalt und der Tresterfaktor schneiden und liest den Gehalt an Traubensaft in Prozenten ab.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Trennung der Furfuroide des Weins vorgenommen.
2. Es werden Versuche über die Herkunft der Furfuroide aus Protopektin vorgenommen.
3. Die Furfuroibestimmung *Torricellis* wird nachgeprüft hinsichtlich des Einflusses der Destillationstemperatur, der Zusammensetzung des Reagens und der Störung durch Rohr- und Invertzucker. Es wird gezeigt, auf welche Weise diese Störung stark verringert werden könnte.
4. Versuche zur Abtrennung des Tresterfaktors werden vorgenommen. Die Änderung des Tresterfaktors beim Verdünnen des Weins wird festgestellt, ferner der zeitliche Verlauf der Reaktion und der Einfluss der Säurekonzentration und der Schönung.

5. Die graphische Darstellung zur Berechnung des prozentualen Traubensaftgehaltes der Maische wird präzisiert und statt der Kurven Gerade verwendet.

6. Es werden 90 Weine und Tresterweine untersucht und dabei folgendes festgestellt:

a) Der Furfuroidgehalt nimmt beim Verderben der Weine ab, wodurch auch ein zu geringer Gehalt an Traubensaft gefunden wird.

b) Der Furfuroidgehalt wird bei Verwendung von schimmlichen Trauben durch Abbau von Pektin erhöht, wodurch auch der berechnete Traubensaftgehalt erhöht wird. Gewisse Traubensorten geben normalerweise Weine mit erhöhtem berechnetem Traubensaft.

c) Der Tresterfaktor wird oft begleitet durch störende gelbe Färbungen, welche seine Extinktion erhöhen und den berechneten Traubensaftgehalt herabsetzen. Diese gelben Farbstoffe können bei der Verarbeitung schimmlicher Trauben auftreten.

d) Der Tresterfaktor kann bei Verwendung schimmlicher Trauben bis zu einem gewissen Grad abgebaut werden.

7. Die Methode von *Torricelli* kann wertvolle Anhaltspunkte liefern, ist aber mit grosser Vorsicht anzuwenden, da Fehlschlüsse in positivem und negativem Sinne vorkommen können. Die Fehlergrenze ist nach unten zu erweitern, damit man nicht Gefahr läuft, gelegentlich auch unverfälschte Weine zu beanstanden. Dabei muss allerdings in Kauf genommen werden, dass noch häufiger als es bei der gegenwärtigen Beurteilung der Fall ist, gefälschte Weine der Beanstandung entgehen können.

Résumé

1^o On procède à une séparation des furfuroïdes du vin.

2^o Des essais sont faits sur la provenance des furfuroïdes à partir de la protopectine.

3^o Le dosage du furfurol d'après *Torricelli* est vérifié quant à l'influence de la température de distillation, la composition du réactif et l'influence gênante du saccharose et du sucre interverti. Il est démontré comment cette influence gênante pourrait être diminuée.

4^o Des expériences sont entreprises concernant la séparation de la substance servant à la détermination de l'indice du cuvage. On constate la variation de l'indice du cuvage lors de la dilution du vin, de même que le cours de la réaction dans le temps et l'influence de l'acidité et de la clarification.

5^o La représentation graphique pour le calcul en % de la teneur en moût de la vendange foulée est précisée et on utilise des droites au lieu de courbes.

6^o 90 vins et piquettes sont examinés et on y a constaté ce qui suit:

a) La teneur en furfuroïde baisse lors de la corruption des vins, par quoi on trouve une teneur trop faible en moût.

b) La teneur en furfuroïde est augmentée en utilisant des raisins moisissés par la destruction de pectine, par quoi la teneur calculée en moût augmente aussi.

Certaines sortes de raisins donnent normalement des vins avec une teneur calculée en moût plus élevée.

c) La mesure de l'indice de cuvage est souvent modifiée par des colorations jaunes gênantes, qui élèvent son extinction et abaissent la teneur calculée en moût. Ces colorants jaunes peuvent apparaître lors de l'emploi de raisins moisis.

d) L'indice de cuvage peut être abaissé jusqu'à un certain degré par l'utilisation de raisins moisis.

7° La méthode de *Torricelli* peut donner des points de repère précieux, mais est à appliquer avec une grande prudence, car on peut tirer des conclusions fausses en sens positif et négatif. La limite d'erreur est à déplacer vers un minimum plus bas, pour qu'il n'y ait pas danger d'interdire à l'occasion des vins non falsifiés. Par là il faut toutefois courir le risque, que des vins falsifiés échappent à l'interdiction, plus souvent encore que c'est le cas lors du jugement précédent.

Literatur

- 1) *A. Torricelli*, Diese Mitt. 32, 211, 217, 1941; 34, 115, 158, 1943.
- 2) *Th. von Fellenberg*, Biochem. Ztschr. 85, 135, 1918.
- 3) *F. Ehrlich*, Chemiker Ztg. 41, 197, 1917.
- 4) *A. Torricelli*, Diese Mitt. 32, 214, 1941; 34, 124, 1943.
- 5) *A. Torricelli*, Diese Mitt. 32, 124, 1941.
- 6) *F. Lafar*, Handbuch der techn. Mykologie.
- 7) *A. Torricelli*, Diese Mitt. 34, 123, 1943.
- 8) *A. Torricelli*, Diese Mitt. 34, 165, 1943.