Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5.

1. März 1908.

15. Band.

Die Veränderungen der Extraktbestandteile bei der Bestimmung des Weinextraktes.

Von

Dr. Theod. Roettgen.

Mitteilung aus dem Technologischen Institut Hohenheim.
(Vorstand: Prof. Dr. K. Windisch.)

Am 25. Juni 1896 sind amtliche Vorschriften erlassen worden, nach denen der Chemiker, der Weinanalysen ausführen will, zu arbeiten gehalten ist. Die Veröffentlichung amtlicher Untersuchungsmethoden ist für den praktischen Chemiker von größtem Interesse; werden doch durch Einführung derselben die Untersuchungsergebnisse gleicher Gegenstände aus verschiedenen Laboratorien bessere Übereinstimmung zeigen, als wenn jedem die Art der Ausführung frei steht. Wenn man z. B. heute Wein untersuchen will, so ist man nicht nur an diese oben angezogenen Vorschriften sondern auch an die Verwendung genau bestimmter Apparate und Gerätschaften gebunden; hierdurch ist die Möglichkeit der Versuchsfehler wesentlich verkleinert worden. Unser Streben geht dahin, Versuchsfehler, die ja bei chemischen Arbeiten unvermeidlich sind, so klein wie möglich zu gestalten.

Diese Zeilen sollen dem Weinextrakte gelten, das nach 3 a der amtlichen Vorschrift zu bestimmen ist. Unter Extrakt verstehen wir die Summe aller Bestandteile des Weines, die beim Verdampfen zurückgeblieben, also alle nichtflüchtigen Bestandteile. Die Aufgabe, die ich mir bei dieser Arbeit stellte, gipfelte darin, zu verfolgen, wie der Wein sich beim Verdampfen ändert, bis er zum Extrakte geworden ist und welche Erfahrungen dabei gesammelt werden können. Leider war es nicht möglich, die Arbeit so weit zu führen, wie es meine Absicht war; werden doch zur erschöpfenden Antwort der gestellten Fragen noch manche Lücken sich zeigen. Es kommt vor, daß derselbe Wein zwei verschiedenen Laboratorien zur Untersuchung gegeben wird und es ist dann sehr unangenehm, wenn beide Bestimmungen nicht übereinstimmen und der Auftraggeber nachher mit der Frage kommt, welche von den Extraktbestimmungen die richtige sei. Vergleichbar sind ja bekanntlich nur Bestimmungen, die in derselben Höhenlage ausgeführt wurden; man würde z. B. eine am Rheine ausgeführte Weinextraktbestimmung, mit einer an der Isar oder bei uns in Hohenheim (402 m über dem Meere; mittlerer Barometerstand im letzten Jahre 726,5) nicht direkt vergleichen können. Der Einsender der zu untersuchenden Weine ist aber leicht geneigt, solchen verschiedenen Ergebnissen Mißtrauen entgegenzubringen, und doch oft mit Unrecht. Wir haben verschiedentlich die Erfahrung gemacht — es werden sämtliche Bestimmungen bei uns doppelt ausgeführt —, daß zwei Extraktbestimmungen des gleichen Weines, von demselben Chemiker zur selben Zeit ausgeführt Unterschiede zeigten, mit denen man nicht zufrieden sein konnte. Unsere Aufmerksamkeit

fiel da unter anderem, trotzdem die Weinschalen von derselben Platinschmelze bezogen waren, auf die verschiedenen Bodenformen der Platinschalen. Neue Weinschalen besitzen keine flachen, horizontalen, sondern etwas konkave Böden. Sind mehrere Platinschalen in Benutzung, so wird bei genauerem Zusehen jede Schale einen anders konkav geformten Boden zeigen. Führt man nun zwei Extraktbestimmungen desselben Weines in Schalen mit verschiedenen geneigten Böden aus, so wird das Extrakt in einer Schale, die eine stärker konkave Bodenform hat, mehr zusammenfließen, als in einer anderen, die eine weniger starke Bodenwölbung hat. Die Wärme des Wasserbades wird im ersten Falle eine etwas größere Arbeit zu leisten haben als im zweiten; ist doch in jener Schale die Extrakthöhe etwas größer als in dieser. Was wird nun die Folge hiervon sein? Wir haben die Erfahrung gemacht, daß die Extrakte in Schalen mit flachen Böden bessere Übereinstimmung zeigten als solche mit konkav geformten Böden. Zur Erklärung dieser Beobachtung hatten wir uns die Frage, wie folgt, aufgelöst: Je flacher der Schalenboden ist, desto niedriger ist die Höhe der Weinextraktschicht und desto stärker ist die Durchwärmung und Vergasung. Wir haben, nach der sich unten ergebenden Erfahrung, passende Holzhüllungen mit flachen Böden anfertigen lassen und haben bei jeder Schale vor dem Gebrauche mit einem glatten Rundholze den Boden geglättet. Zurzeit sind wir im Besitze einer solchen Schale, die von H. W. Heraeus in Hanau gefertigt, jetzt zu unseren vergleichenden Versuchen dient. Bei den vielen Kontrollversuchen ist beobachtet wurden, daß ein in einer flachen Weinschale hergestellter Extrakt in etwa 40 Minuten zum Einsetzen in den Trockenschrank fertig ist, während ein in der üblichen Schale verdunsteter Wein 45 Minuten beansprucht. Außerdem konnte stets beobachtet werden, daß der Extrakt in der flachen Schale überall in gleicher Höhe den Boden bedeckte, während in den anderen Schalen der Extrakt von den Rändern der Schalen nach der Mitte entsteht, sodaß, wenn bereits am Rande des Schalenbodens der Extrakt die richtige Konsistenz hat, in der Mitte der Schale sich noch flüssiger Extrakt zeigt.

1. Veränderungen der Gesamtsäure im Extrakte.

Zunächst haben wir uns mit der Gesamtsäure des Extraktes beschäftigt. Der Gesamtsäuregehalt eines Weines entsprach im Mittel von drei Bestimmungen für 50 ccm Wein 12,3 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge. Wir stellten uns sodann 10 Extrakte dieses Weines her, deren Säure wir, wie folgt bestimmten: Die Extrakte wurden einzeln mit heißem Wasser aufgenommen, in ein Becherglas gegeben und, wie sonst üblich, vor der Titration bis zum Sieden erhitzt. Der gefundene Säuregehalt entsprach im Durchschnitt der Bestimmungen 8 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge. Es zeigte sich somit, daß die Gesamtsäure bei der Titration des auf das ursprüngliche Volum gebrachten Extraktes nur zu etwa $\frac{2}{3}$ wieder gefunden wurde. Das fehlende $\frac{1}{3}$ haben wir stets durch Verseifen am Rückflußkühler wiedergewinnen können. Andererseits fanden wir um so mehr Säure bei der Verseifung, je mehr Zucker der betreffende Wein enthielt. Da diese Beobachtung eine bekannte Erfahrung ist, hielt ich die Aufzeichnung der betreffenden Zahlen für unnötig.

2. Einfluß der Abzugsgase beim Trocknen des Extraktes.

Des weiteren haben wir uns den Abzugsgasen beim Trocknen des Extraktes zugewendet. Ich dachte an Milchsäureverlust im fertigen Extrakte. Den Verlust den der Extrakt nach dem Einbringen in den Wassertrockenschrank erleidet, die

Gase, die aus dem trocknenden Extrakte entweichen, versuchten wir festzuhalten. Nachdem der Extrakt in den Wassertrockenschrank gebracht war, verstopften wir die kleinen Öffnungen der Schranktürchen mit Watte, nur eine Öffnung blieb frei; in diese führten wir ein spitz ausgezogenes, knieförmig gebogenes Röhrchen ein, das bis kurz über den Boden einer Woulff'schen Flasche geführt wurde. Diese Woulff'sche Flasche war etwa zu $\frac{1}{5}$ ihres Raumes mit Barytwasser beschickt; das eine Rohr hatte mit einer Saugflasche Verbindung. Sofort nach Einbringung des Extraktes in den Schrank wurde der Apparat in Tätigkeit gesetzt, indem fortwährend durch Abtropfen des Wassers die Verdampfungsgase durch das Barytwasser gesaugt wurden. Durch passende Wahl der Größe der Saugflasche konnte, ohne Wechseln derselben, die Saugung $2\frac{1}{2}$ Stunden fortgeführt werden. Nach Beendigung der Trocknung des Extraktes wurde nun die Vorlage, die, nebenbei bemerkt, ein sehr angenehmes Aroma aufwies, durch Einleiten von Kohlensäure vollständig mit dieser gesättigt. Das unbenutzt gebliebene Baryumhydroxyd fiel infolgedessen als kohlen-saures Baryum aus. Zur Sicherheit kochten wir kurze Zeit, ließen rasch erkalten und versetzten mit 96 %-igem Alkohol im Überschusse. Nach kräftigem Schütteln setzten wir zum Absitzen der Fällung beiseite. Die klare Flüssigkeit wurde abfiltriert, mit Alkohol gut ausgewaschen und in einer Weinschale eingedampft. Den Rückstand haben wir verascht und die Alkalität der Asche wie bei der Möslinger'schen Milchsäurebestimmung titrimetrisch bestimmt. In der Annahme, daß beim Trocknen des Extraktes ein Säureverlust eintreten könnte, dachten wir vorab an Milchsäure. Wir hatten von zehn gleichen Extrakten die Verdampfungsgase, wie vorher angegeben, festgehalten und als Durchschnittsergebnis für ein Extrakt 0,425 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge gefunden. Als Milchsäure ausgedrückt würde dieser Verlust für 100 ccm Wein 0,038 g ausmachen.

3. Die Veränderungen der Gesamt-Weinsäure im Extrakte.

Wir haben ferner unsere Aufmerksamkeit der Gesamtweinsäure zugewendet. Die Weinsäure wurde in 3 Phasen, im Weine, im Extrakte vor dem Trocknen und in demselben nach dem Trocknen bestimmt. An zehn Weinen, weißen Tischweinen, habe ich in dieser Weise die Veränderung der Weinsäure verfolgt. Alle Zahlen dieser Arbeit stellen den Durchschnitt zweier Bestimmungen dar. Die Extrakte wurden immer wieder auf das Volumen des Weines, aus dem sie entstanden waren, mit heißem Wasser aufgefüllt und nach der bekannten Methode der Gehalt an Weinsäure bestimmt. Zu jedem Versuche sind natürlich zwei Extrakte verwendet worden.

No.	Bezeichnung des Weines	An Gesamtweinsäure wurde für 100 ccm Wein gefunden:		
		im Wein selbst	im Extrakte vor dem Trocknen	im Extrakte nach dem Trocknen
1	Laubenheimer, 1903-er	0,1444 g	0,1331 g	0,0506 g
2	Münsterer, 1903-er	0,2119 "	0,1575 "	0,0544 "
3	Langenlonsheimer, 1903-er	0,1744 "	0,1387 "	0,0825 "
4	Östricher (Silvaner)	0,2400 "	0,2212 "	0,0300 "
5	Kreuznacher, 1903-er	0,2025 "	0,1594 "	0,0394 "
6	Kauzenberger, 1903-er	0,2044 "	0,1800 "	0,0212 "
7	Östricher (Riesling), 1889-er	0,0731 "	0,0525 "	0,0291 "
8	Laubenheimer, 1903-er	0,1873 "	0,1181 "	0,0787 "
9	Östricher (Riesling), 1901-er	0,1219 "	0,0955 "	0,0300 "
10	Östricher (Riesling), 1903-er	0,2250 "	0,1931 "	0,0975 "

4. Veränderungen der Milchsäure im Extrakte.

Weiter haben wir die Milchsäure im Weine und in den beiden Extraktformen bestimmt. Man hätte annehmen sollen, daß die Menge der Milchsäure in den Extrakten gegenüber dem Gehalte im Weine erheblich vermindert sein würde; zum mindesten aber hätte man annehmen müssen, daß durch das andauernde Einengen und Erhitzen eine Anhydridbildung eintreten würde; etwa entstandenes Milchsäureanhydrid würde bei der Milchsäurebestimmung aber durch das Erhitzen mit Barytwasser wieder regeneriert werden. So würde es, wenn weitere Versuche, die noch vorgenommen werden sollen, diese Annahme bestätigen, möglich sein, bei der Beurteilung des Weines aus dem fertigen Weinextrakte noch Rückschlüsse auf den Wein durch eine Milchsäurebestimmung zu machen.

Die Milchsäurebestimmungen sind nach dem Möslinger'schen Chlorbaryum-Verfahren ausgeführt worden; die Ergebnisse waren folgende:

No.	Bezeichnung des Weines	An Milchsäure wurde für 100 ccm Wein gefunden:		
		im Wein selbst	im Extrakte vor dem Trocknen	im Extrakte nach dem Trocknen
1	Laubenheimer, 1903-er	0,1035	0,0960	0,1020
2	Münsterer, 1903-er	0,3988	0,3988	0,3844
3	Langenlonsheimer, 1903-er	0,3542	0,3336	0,3454
4	Östricher (Silvaner), 1903-er	0,0994	0,0675	0,0698
5	Kreuznacher, 1903-er	0,3740	0,2881	0,3701
6	Kauzenberger, 1903-er	0,3634	0,2999	0,2441
7	Östricher (Riesling) 1889-er	0,1090	0,0910	0,0972
8	Laubenheimer, 1903-er	0,3185	0,3160	0,3160
9	Östricher (Riesling), 1901-er	0,1236	0,1216	0,1231
10	Östricher (Riesling), 1903-er	0,1100	0,0620	0,0712

5. Veränderungen des Zuckers im Extrakte.

Zuletzt interessierte uns noch das Verhalten des Zuckers bei der Extraktbestimmung. Die Weine, deren Extrakte nach 3 a der amtlichen Vorschrift bestimmt werden, sind ja solche, die weniger als 3 g Extrakt in 100 ccm enthalten. Meistens ist bei diesen Weinen der Zucker, der natürliche wie der zugesetzte, vorausgesetzt, daß sie vernünftig verbessert sind, nahezu vollständig vergoren. Die Verbesserung der Moste, die Tischweine liefern sollen, wird durchweg getrieben bis zu 80° Öchsle. Unter fertigen Tischweinen verstehen wir Weine, bei denen bei normalem Verlaufe der Gärung der Zucker bis auf kleine Spuren vergoren wird. Die Zuckermengen in solchen Weinen betragen bis zu 0,15 g in 100 ccm; Edelweine haben auch größere Zuckerreste, die aber dann meist nicht mehr vergärbar sind und daher für den edlen Wein auch keine Gefahr mehr bedingen, während Zuckerreste von 0,2 bis 0,3 % kleinen, billigen Weinen sehr gefährlich werden können. Unsere kleinen Tischweine enthalten meist unter 0,1 % Zucker. Bei unseren Versuchen haben wir den Zucker wie bei den Säurebestimmungen wiederum zuerst im Weine und dann in den beiden Extrakten bestimmt. Aus diesen Zahlen ersieht man, wie der Zucker

am auffälligsten beim Trocknen der Extrakte verschwindet. Man kann wohl annehmen, daß der Zucker bei kleinen Weinen im Extrakte beim Trocknen etwa bis zu einer Menge von 0,3 g verschwindet. Bei Weinen mit größerem Zuckergehalt und bei Süßweinen bleibt dagegen der Zucker je nach seiner Menge im Extrakte mehr oder weniger erhalten. In nachstehender Versuchsreihe ersehen wir dieses bei dem Süßwein. Den roten Johannisbeerwein habe ich noch mit kleinen Mengen Zucker versetzt, um zu sehen, ob Mengen, die 0,5 g in 100 ccm übersteigen, verschwinden oder welche Reste bleiben.

No.	Bezeichnung des Weines	An Zucker wurden für 100 ccm Wein gefunden:		
		im Wein selbst	im Extrakte vor dem Trocknen	im Extrakte nach dem Trocknen
1	Laubenheimer, 1903-er	0,2323 g	0,1968 g	0
2	Münsterer, 1903-er	0,1938 „	0,1397 „	0
3	Langenlonsheimer, 1903-er	0,1622 „	0,1292 „	0
4	Östricher (Silvaner), 1903-er	0,1454 „	0,1382 „	0
5	Kreuznacher, 1903-er	0,1440 „	0,1324 „	0
6	Kauzenberger, 1903-er	0,1646 „	0,1550 „	0
7	Östricher (Riesling), 1889-er	0,2261 „	0,2261 „	0,0941 g
8	Laubenheimer, 1903-er	0,2664 „	0,2474 „	0
9	Östricher (Riesling), 1901-er	0,2952 „	0,2732 „	0,0197 g
10	Östricher (Riesling), 1903-er	0,1804 „	0,1418 „	0
11	Roter Johannisbeerwein	0,6744 „	0,5875 „	0,4138 g
12	Weißer Johannisbeer-Süßwein	14,152 g	13,792 g	13,704 g

Es ist bemerkenswert, daß die Weine No. 7 und No. 9 der Versuchsreihe, die naturreine Qualitätsweine darstellen und beide ein spezifisches Gewicht über 1 und einen Extraktgehalt über 3 g zeigen, den Zucker nicht ganz verloren haben, während Wein No. 8, der doch etwa 0,04 g Zucker mehr enthält wie No. 7, seinen Zuckergehalt im fertigen Extrakte ganz verloren hat. Weiter wäre bei No. 11 und No. 12 ergänzend festzustellen, daß nicht allein die Höhe des Zuckergehaltes der Weine, sondern auch deren Extraktmenge von Einfluß auf den Zuckerrückgang zu sein scheint. Um nun bestimmt zu wissen, welche Mengen Zucker im Weine dem Trocknungsprozesse beim Weinextrakt standhalten, wurden noch folgende Bestimmungen ausgeführt: Einem kleinen Tischwein, der in ausreichender Menge zur Verfügung stand, und dessen Zuckergehalt im Mittel zweier Untersuchungsergebnisse 0,14 g in 100 ccm betrug, wurden Zuckermengen von 0,1—1 g auf 100 ccm Wein zugesetzt. Zur Verwendung kam weißer Kandiszucker, der fein pulverisiert einige Tage im Exsikkator getrocknet wurde. Bis zu 0,5 g Zucker in 100 ccm Wein nahm man an, daß Inversion durch die Säure des Weines beim Einengen stattfinden würde; von 0,5—1 g in 100 ccm wurden die fertigen Extrakte vor dem Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen des Weines invertiert. Die nachfolgende Tabelle gibt den weiteren Aufschluß:

Ursprünglicher Wein mit 0,1454 g Zucker		Zuckergehalt der Extrakte auf 100 ccm Wein bezogen 0	Extrakt- Gewichte 2,6932 g
Zucker- zusatz zu 100 ccm Wein	0,1 g	0	2,7690 "
	0,2 "	0,0283 g	2,8546 "
	0,3 "	0,1332 "	2,9442 "
	0,4 "	0,2136 "	2,9932 "
	0,5 "	0,2242 "	3,0900 "
	0,6 "	0,2683 "	3,1776 "
	0,7 "	0,3485 "	3,2872 "
	0,8 "	0,3629 "	3,3572 "
	0,9 "	0,4339 "	3,4832 "
	1,0 "	0,5338 "	3,5796 "

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich, daß die amtliche Extraktbestimmung ein verhältnismäßig rohes Verfahren ist, umsomehr sollte man daher darauf Bedacht nehmen, absolut gleiche Platinschalen zu verwenden, zumal dargelegt ist, welchen Veränderungen Weinsäure und Zucker des Extraktes unterliegen.

Daß man nach dem neuen Weingesetz keinen so absoluten Wert mehr auf die Extraktzahl eines Weines legt, wie ehemals unter der Herrschaft des alten Weingesetzes, ist gewiß auch nach meinen vorstehenden Darlegungen begründet.

Anregungen zu dieser Arbeit empfing ich in Mainz von Herrn Prof. Dr. Mayrhofer, bei dem ich sie begann, und von Herrn Prof. Dr. Windisch in Hohenheim, in dessen Laboratorium ich sie zu Ende führen durfte. Diesen beiden Herren sei am Schlusse mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

Eine Methode zum Nachweise von Heidelbeersaft in vollkommen vergorenen Rotweinen.

Von

Wilhelm Plahl, k. k. Assistent.

Mitteilung aus der K.-k. allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag (Deutsche Universität). Vorstand: Prof. Dr. Hueppe.

In einer Mitteilung „Über Heidelbeersäfte und eine darin unter bestimmten Verhältnissen auftretende Reaktion“¹⁾ habe ich eine in einer Blaufärbung bestehende Reaktion besprochen, die ich bei der Untersuchung eines Heidelbeersiders erhalten habe. Da Auffärbungen von Wein mit Heidelbeersaft vorkommen können und es, wie ja alle wissen, die sich mit diesem Nachweis beschäftigt haben, nicht so leicht gelingt, einen solchen Zusatz nach den bis dahin bekannten Verfahren festzustellen, lag es nahe, daß ich diese Reaktion des Heidelbeersaftes heranzog, um einen etwaigen Zusatz desselben im Weine aufzufinden.

Zunächst will ich den Wert der Reaktion bei einem positiven Ergebnisse einer Weinuntersuchung auf Heidelbeersaft näher erörtern:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 13, 1.