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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 42 (1951)

Heft: 5

Artikel: Die pH-Änderungen bei der Abscheidung von Weinstein aus Getränken

Autor: Biedermann, W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982470

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

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

Die pH-Änderungen bei der Abscheidung von Weinstein aus Getränken

Von *W. Biedermann*

(Aus dem Laboratorium für Getränkechemie der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil)

I. Einleitung

Seit dem Bestehen einer Weinchemie, d.h. seit mehr als 100 Jahren wird die Azidität eines Weines durch *Titration mit einer Lauge* bis zu einem vereinbarten pH bestimmt (z.B. mit Natronlauge bis zum Umschlagspunkt von Lackmus). Aus dem Verbrauch an Lauge lässt sich die sogenannte titrierbare Säure berechnen. Der Gehalt an titrierbarer Säure gibt Anhaltspunkte über den sauren Geschmack des Weines und über seine Anfälligkeit gegenüber verschiedenen Krankheiten und Fehlern.

Im Laufe der Zeit erkannte man jedoch, dass die sauren Eigenschaften viel besser durch die *pH-Zahl* wiedergegeben werden können, zumal saurer Geschmack, Krankheiten und Fehler stark pH-abhängig sind, dagegen nur indirekt durch den Gehalt an titrierbarer Säure beeinflusst werden *). Trotz dieser Erkenntnis und trotz vieler Bemühungen von Seiten einiger Chemiker ist die pH-Zahl noch heute in der Weinchemie relativ wenig gebräuchlich. Dies rührt einmal daher, dass es für den Praktiker relativ schwierig ist, selbst pH-Messungen auszuführen; anderseits ist dafür auch eine gewisse Scheu gegenüber Neuerungen verantwortlich. Will man aber die Vorgänge im Wein einwandfrei beschreiben, so kommt man ohne den Begriff des pH nicht aus, denn die Beschränkung auf die Kenntnis der titrierbaren Säure kann geradezu zu falschen Ansichten führen. Dies soll hier an einem Beispiel, nämlich an den durch die Abscheidung von Weinstein erfolgenden pH-Änderungen, dargelegt werden.

Weinstein, das saure Kaliumsalz der Weinsäure, ist eine Säure, welche sich mit Lauge auf Lackmus titrieren lässt. Scheidet sich während der Lagerung eines Weines Weinstein ab, so geht demnach der Gehalt an titrierbarer Säure zurück. Umgekehrt nimmt derselbe zu, wenn Weinstein in Lösung geht. Wie ändert sich nun bei diesen Vorgängen das pH?

II. Literatur

Durchgeht man die weinchemische Literatur hinsichtlich der aufgeworfenen Frage, so findet man zum Teil widersprechende Angaben. Hier nur wenige Beispiele:

---

*) Im allgemeinen entspricht einem tiefen pH ein grosser und einem hohen pH ein kleiner Gehalt an titrierbarer Säure. Man beobachtet jedoch immer wieder Abweichungen von dieser Regel.

Benvegnin [1]) bezeichnet die Abscheidung von Weinstein als physikalische Entsäuerung. Infolge der Abnahme des Weinsäuregehaltes werde die Entwicklung der äpfelsäureabbauenden Bakterien erleichtert. Wo die physikalische Entsäuerung nicht ausreiche, müsse man gelegentlich mit der künstlichen Entsäuerung (mit kohlensaurem Kalk) nachhelfen.

Arthold [2]) spricht sich weniger deutlich aus, ist aber gleichfalls der Ansicht, der biologische Säureabbau werde durch die Abscheidung von Weinstein begünstigt.

Paul und *Günther* [3]) sind anderer Meinung. Sie behaupten, bei der Abscheidung von Weinstein nehme der Gehalt an titrierbarer Säure zwar ab, gleichzeitig sinke aber auch das pH, wobei der Wein *saurer* werde. Umgekehrt soll die Auflösung von Weinstein einen Anstieg des pH zur Folge haben. Dieser Ansicht schliessen sich *Nessler, von der Heide* und *Kroemer* [4]) an.

Ribereau-Gayon und *Peynaud* [5]) erwähnen, dass die Abscheidung von Weinstein bei Weinen mit einem pH von weniger als 3,6 eine pH-Senkung zur Folge habe; jedoch wird diese Behauptung nicht weiter begründet, und diesbezügliche Literaturangaben konnten wir nicht finden.

Schliesslich lieferte die «Schweizerische Küferzeitung» mit einem Aufsatz vom 1. Februar 1949 «Wie wirkt sich der Weinstein aus» ein sprechendes Beispiel für die Verwirrung, die manchenorts in dieser Frage besteht. Im erwähnten Artikel wird eine Reihe sich widersprechender Ansichten verfochten, auf die wir aber nicht im einzelnen eingehen können.

Klarheit über die gestellte Frage erhalten wir leicht durch eine kleine theoretische Betrachtung:

III. Nach der Theorie zu erwartende pH-Änderungen

a) Lösungen mit pH $< 3{,}5$.
Eine Lösung von Weinstein in Alkohol von 10 Vol.% besitzt einen pH-Wert von rund 3,5; Weinsäure in 10 %igem Alkohol hat ein pH von etwa 2. Stellt man Mischungen von Weinsäure und Weinstein her, so liegt das pH der Gemische zwischen den beiden Grenzwerten 2 und 3,5. In diesen Mischungen ist die Weinsäure die *saure* Komponente, welche die Tendenz hat, ein H-Ion abzugeben. Dagegen ist hier der Weinstein eine «basische» Partikel mit der Tendenz, H-Ionen aufzunehmen. Infolgedessen muss der Zusatz von Weinstein das pH erhöhen, während bei Abscheidung von Weinstein eine pH-Senkung zu erwarten ist.

b) Lösungen mit pH $> 3{,}5$.
Eine Lösung von Dikaliumtartrat in 10 %igem Alkohol hat einen pH-Wert von ca. 8. Mischungen von Dikaliumtartrat mit Weinstein besitzen deshalb pH-Werte zwischen 3,5 und 8. In diesem System stellt Weinstein die saure, Dikaliumtartrat die basische Komponente dar. Bei Zugabe von Weinstein ist daher eine pH-Senkung zu erwarten, bei Abscheidung von Weinstein dagegen eine pH-Erhöhung.

IV. Experimentell beobachtete pH-Änderungen

Die vorigen Ausführungen lassen sich ohne weiteres experimentell bestätigen. Wir führten zunächst einige Versuche mit Weinsäure und ihren Salzen aus; hernach experimentierten wir mit Wein.

a) Versuche mit Weinsäure und ihren Salzen

Aus Weinsäure und Dikaliumtartrat wurden folgende Gemische hergestellt:

Lösung 1: Weinsäure + Tartrat im molaren Verhältnis 3 : 1, pH = 2,86
Lösung 2: Weinsäure + Tartrat im molaren Verhältnis 1 : 1, pH = 3,54
Lösung 3: Weinsäure + Tartrat im molaren Verhältnis 1 : 3, pH = 4,17

In allen drei Lösungen betrug die Summe von Weinsäure und Tartrat 5,0 g/l Weinsäure, was einem Wein mit sehr reichlichem Gehalt an Weinsäure entspricht. Als Lösungsmittel diente ein Alkohol/Wasser-Gemisch von 10 Vol.% Äthylalkohol. Um bei allen drei Lösungen dieselben Ionenkonzentrationen zu haben, wurde soviel KCl zugegeben, dass pro Molekül Gesamtweinsäure zwei K-Ionen zugegen waren.

Die pH-Werte wurden mit der Glaselektrode bei einer Temperatur von 15° C gemessen und der Gehalt an titrierbarer Säure durch Titration auf Bromthymolblau bestimmt. Schon bei der Herstellung der Lösungen 1—3 fiel infolge Übersättigung etwas Weinstein aus. Durch Erwärmen am Rückflusskühler wurden die Kristalle wieder gelöst. Hierauf wurde schnell auf 15° abgekühlt und das pH gemessen, bevor die Rekristallisation begann.

Die Lösungen wurden nun zur Abscheidung von Weinstein 24 Stunden lang an die Kälte (5° C) gestellt. Nach dem Abfiltrieren der Kristalle wurden im Filtrat neuerdings pH und titrierbare Säure ermittelt. Die Tabelle 1 gibt die gefundenen Werte wieder:

Tabelle 1

An Modellösungen beobachtete pH-Änderungen

		pH bei 15° (10 Vol.% Alkohol)	Titrierbare Säure (als g/l Weinsäure)	Gesamte Weinsäure in g/l
Lösung 1	vor Fällung	2,86	3,75	5,0
	nach »	2,31	2,1	1,7 *
Lösung 2	vor Fällung	3,54	2,5	5,0
	nach »	3,59	0,3	0,6 *
Lösung 3	vor Fällung	4,17	1,25	5,0
	nach »	4,83	0,2	2,9 *

*) Berechnet aus der Abnahme der titrierbaren Säure.

Wie man aus Tabelle 1 ersieht, bestätigen die experimentell gefundenen pH-Änderungen unsere Voraussage: Bei der Lösung 1 bewirkte die Abscheidung des Weinsteins eine beträchtliche pH-Abnahme, bei der Lösung 3 dagegen einen

starken pH-Anstieg, während sich bei Lösung 2 das pH kaum änderte. Im Unterschied zum pH zeigte der Gehalt an titrierbarer Säure in *jedem* Fall eine deutliche Abnahme. Aus Kolonne 3 (gesamte Weinsäure) geht weiter hervor, dass aus Lösung 2 am meisten Weinstein ausgefallen ist; schon *Täufel* [6]) hat darauf hingewiesen, dass der Weinstein bei pH 3,5 sein Löslichkeitsminimum besitzt.

In Frankreich wird zur Verhinderung von Weinsteinabscheidungen dem Wein gelegentlich der sog. «Antitartre» zugesetzt. Es handelt sich dabei lediglich um Zitronensäure, welche das pH des Weins erniedrigt und dadurch die Löslichkeit des Weinsteins erhöht.

b) Versuche mit Wein und Traubensaft

Es wurden 3 Versuchsserien ausgeführt. Bei Serie 1 (Tab. 2) wurde frisch vergorener Wein auf pH sowie titrierbare Säure untersucht und hierauf zur Abscheidung von Weinstein einer Temperatur von ca. 5° C ausgesetzt. Nach geeigneter Wartezeit wurde der Wein von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert und von neuem untersucht. Für die Serie 2 (Tab. 3) wurde nicht Wein, sondern frisch abgepresster, unvergorener Traubensaft (Direktträger) verwendet, und bei Serie 3 (Tab. 4) interessierte uns nicht die Abscheidung, sondern die Auflösung des Weinsteins. — Alle pH-Werte wurden mit der Glaselektrode gemessen bei einer Temperatur von 18° C. Zur Eichung der Elektrode dienten Veibellösung, Michaelispuffer sowie verschiedene Phthalatpuffer. Die Messgenauigkeit betrug ca. ± 0,015 pH-Einheiten.

Tabelle 2

An Weinen beobachtete pH-Änderungen

Wein		pH	Titrierbare Säure (g/l Weinsäure)	Abgeschiedener Weinstein (g/l)
Räuschling 1949	vor Abscheidung	3,22	7,6	3,2
	nach »	3,23	6,3	
Neuburger 1949	vor Abscheidung	3,44	6,6	2,6
	nach »	3,47	5,5	
Riesling x Sylvaner 1949	vor Abscheidung	3,50	5,8	1,9
	nach »	3,51	5,1	
Clevner 1949	vor Abscheidung	3,35	10,2	7,0
	nach »	3,35	7,5	
Clevner 1949	vor Abscheidung	3,20	10,2	1,5
	nach »	3,16	9,4	
Clevner Süssdruck 1949	vor Abscheidung	3,89	7,2	0,2
	nach »	3,92	7,1	

Die Zeit für die Abscheidung des Weinsteins betrug hier 10 Tage. Es fällt auf, wie gering die beobachteten pH-Änderungen sind; sie liegen fast überall

noch im Bereich der Messfehler. Der gleichzeitig beobachtete deutliche Rückgang der titrierbaren Säure wirkt sich also, infolge guter Pufferung, praktisch nicht auf den pH-Wert der Weine aus.

Tabelle 3

An Traubensäften (Direktträgern) beobachtete pH-Änderungen

Traubensorte		pH	Titrierbare Säure (g/l Weinsäure)	Abgeschiedener Weinstein (g/l)
Nr. 244	vor Abscheidung	2,88	17,4	1,5
	nach »	2,85	16,8	
Nr. 7053	vor Abscheidung	2,90	14,6	3,5
	nach »	2,89	13,2	
Nr. 16—16 rosa	vor Abscheidung	3,18	8,8	1,0
	nach »	3,17	8,4	
Nr. 5247	vor Abscheidung	3,14	12,4	2,0
	nach »	3,13	11,6	
Nr. 18307	vor Abscheidung	2,94	12,75	2,6
	nach »	2,90	11,7	
Nr. 23353	vor Abscheidung	2,95	10,9	2,3
	nach »	2,93	10,0	
Nr. 13053	vor Abscheidung	3,16	10,7	3,5
	nach »	3,12	9,3	
Nr. WT Gamay	vor Abscheidung	3,08	12,8	5,0
	nach »	3,05	10,8	
Nr. 18315	vor Abscheidung	2,90	13,9	2,3
	nach »	2,85	13,0	

Bei dieser Versuchsserie betrug die Zeit für die Abscheidung des Weinsteins 7 Wochen. Auch in diesem Fall sind die beobachteten pH-Senkungen so gering, dass sie ohne praktische Auswirkungen bleiben dürften.

Tabelle 4

Bei der Auflösung von Weinstein beobachtete pH-Änderungen

Wein		pH	Titrierbare Säure (g/l Weinsäure	Aufgelöster Weinstein (g/l)
Räuschling 1948	vor Auflösung	3,30	6,0	11
	nach »	3,38	10,5	
Clevner 1947	vor Auflösung	3,76	5,0	2,5
	nach »	3,55	6,0	

Bei den Versuchen der Tabelle 4 wurde eine verhältnismässig grosse Menge Weinstein in Lösung gebracht. Es zeigt sich, dass die dabei auftretenden pH-Änderungen mit der Theorie übereinstimmen: Bei einem Ausgangs-pH von 3,30 wirkt Weinstein als Base, bei einem Anfangs-pH von 3,76 dagegen als Säure.

V. Diskussion

Für unsere Untersuchung gingen wir davon aus, dass sich in der getränkechemischen Literatur Widersprüche über die Auswirkungen der Weinsteinabscheidungen vorfinden. Die Verhältnisse wurden deshalb einer Prüfung unterzogen. Dabei führten sowohl die theoretische Überlegung als auch das Experiment zu demselben Resultat: Die Abscheidung von Weinstein aus Traubensäften und fertig vergorenen Weinen kann, je nach dem Anfangs-pH des Getränks, entweder eine pH-Erhöhung oder aber eine pH-Senkung zur Folge haben. Jedoch bleiben diese pH-Änderungen auch bei relativ reichlicher Abscheidung normalerweise sehr klein, was mit der guten Pufferung der Getränke zusammenhängt. — Die Abscheidung von Weinstein wirkt sich demnach zwar in einem Rückgang der titrierbaren Säure aus, bleibt dagegen fast ohne Auswirkung auf das pH, auf den sauren Geschmack und auf die übrigen chemischen Eigenschaften (wie z.B. Anfälligkeit der Getränke gegenüber Fehlern). Auch die stark pH-abhängige Getränke*biologie* (Wachstum und Vermehrung von Mikroorganismen) wird demnach durch die Abscheidung von Weinstein kaum beeinflusst.

Zusammenfassung

1. Die Abscheidung von Weinstein bewirkt
   bei Getränken mit pH $<$ 3,5 eine pH-Senkung
   bei Getränken mit pH $=$ 3,5 keine pH-Änderung
   bei Getränken mit pH $>$ 3,5 eine pH-Erhöhung.
   Selbstverständlich erfährt hingegen in allen 3 Fällen der Gehalt an titrierbarer Säure eine Abnahme. — Bei der *Auflösung* von Weinstein treten die umgekehrten pH-Effekte auf.
2. Die an Traubensäften und fertig vergorenen Weinen durch Abscheidung von Weinstein hervorgerufenen pH-Änderungen sind nur sehr gering und deshalb ohne wesentliche Bedeutung für den Geschmack und für die Biologie der Getränke.

Résumé

1. La précipitation du tartre produit
   dans les boissons de pH $<$ 3,5 un abaissement du pH
   dans les boissons de pH $=$ 3,5 aucun changement du pH
   dans les boissons de pH $>$ 3,5 une élévation du pH.
   Il va de soi qu'il se produit, dans les trois cas, une diminution de l'acidité titrable. — Lors de la dissolution de tartre on observe le phénomène inverse pour le pH.
2. Les changements de pH qui se produisent dans les jus de raisin et dans les vins complètement fermentés, par suite de la précipitation du tartre, sont très faibles et par conséquent sans grande importance pour la saveur et la biologie de ces boissons.

Literatur

[1]) *L. Benvegin:* Traité de vinification. 14 und 195 (1947).
[2]) *Arthold:* Handbuch der Kellerwirtschaft. 90 und 141 (1930).
[3]) *Paul* und *Günther:* Z.U.N.G. **16**, 605 (1908).
[4]) *Nessler, von der Heide* und *Kroemer:* Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines. 254 (1930).
[5]) *Ribereau-Gayon* et *Peynaud:* Analyse et contrôle des vins. 18 (1947).
[6]) *Täufel:* Z. anal. Ch. **80**, 167 (1930).

Etude bactériologique de diverses eaux minérales suisses et étrangères importées en Suisse

Par *E. Novel*

(Laboratoire cantonal d'analyses bactériologiques et biologiques, Institut d'Hygiène, Genève)

La législation suisse concernant les eaux minérales a pour base les articles 263 et suivants de l'Ordonnance réglant le commerce des denrées alimentaires et de divers objets usuels; l'art. 270 précise, au point de vue bactériologique: «que les eaux minérales doivent satisfaire, en ce qui concerne leur pureté, à des exigences analogues à celles qui sont prescrites pour les eaux potables». De même, le Manuel suisse des denrées alimentaires indique, au chapitre relatif aux eaux minérales (p. 228, 4e éd.) qu'au point de vue de leurs qualités hygiéniques «on appliquera les méthodes de l'analyse bactériologique exposées au chapitre eaux potables».

Il semblerait, au premier abord, que ces diverses indications soient suffisantes pour permettre à l'analyste de trancher facilement — au vu des résultats obtenus — de la potabilité ou non d'une eau minérale.

En pratique, il nous paraît beaucoup plus difficile de se déterminer.

S'il est évident que les analyses bactériologiques faites avec des échantillons prélevés aux sources mêmes doivent répondre, en tout point, aux exigences formelles du «Manuel suisse des denrées alimentaires», peut-on appliquer les mêmes normes aux eaux minérales embouteillées ?

Le présent travail a pour but de mettre en évidence la teneur en germes de diverses eaux minérales, après embouteillage et stockage, d'une part, et de voir d'autre part si l'on rencontre également des espèces bactériennes du groupe coli dans de telles eaux.

Recherches personnelles

Les analyses bactériologiques ont été conduites selon la technique usuelle préconisée par le Manuel suisse des denrées alimentaires.