Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 35 (1944)

Heft: 1-2

Artikel: Beitrag zur Untersuchung von Mistellen und Süssweinen

Autor: Fellenberg, Th. von / Högl, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983545

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: 13.12.2025

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

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG VON MISTELLEN UND SÜSSWEINEN

Von Dr. Th. von Fellenberg

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

Bei der Untersuchung der Mistellen und Süssweine steht man vor der Tatsache, dass der Hauptbestandteil, der Invertzucker, für die Beurteilung nur in beschränktem Masse verwertbar ist. Ein grösseres Interesse haben die übrigen Bestandteile, sei es der zuckerfreie Extrakt, der Extraktrest im Sinne des Lebensmittelbuches, also die Differenz von zuckerfreiem Extrakt minus nicht flüchtige Säure, ausgedrückt in Weinsäure, sei es schliesslich der totale Extraktrest, unter welchem man die Summe der nicht bestimmbaren Bestandteile verstehen kann, also etwa Extrakt — (Zucker + titrierbare Säure + gebundene Säure + (Asche — CO₃) + Glycerin + 2,3-Butylenglycol + Protein).

Um alle diese Nichtzuckerbestandteile zu erfassen, ist es vor allem notwendig, die Zuckerbestimmung möglichst genau auszuführen und den Extrakt möglichst genau zu bestimmen, da jeder Fehler hierbei sich auf den Extraktrest in ungünstigem Sinne auswirkt. Es ist von vorneherein nicht so selbstverständlich, dass die indirekte Extraktbestimmung nach dem Lebensmittelbuch wirklich genau ist. Sie beruht auf der *Tabarié*'schen Formel, die hier folgendermassen formuliert wird:

$$d_2 = (d + 1) - d_1$$

wobei d = spez. Gewicht des Weines bei 150,

d1 = spez. Gewicht des alkoholischen Destillates,

d₂ = zu bestimmendes spezifisches Gewicht.

Aus dem spezifischen Gewicht ergibt sich bei Süsswein der Extraktgehalt nach der Tabelle von *Plato*. Diese Tabelle beruht bekanntlich auf der Basis von Rohrzucker. Nun hat allerdings *Farnsteiner*¹) nachgewiesen, und *Fresenius* und

 $Gr\ddot{u}nhut^2$) haben es bestätigt, dass die Tabelle von Plato auch für Invertzucker brauchbar ist. Der prozentische Fehler bei Ermittlung des Extraktgehaltes einer Invertzuckerlösung von $10-25\,\%$ mittels der Rohrzuckertabelle beträgt nach den letztgenannten Autoren + 0,8 bis + 0,4. Die Tabelle von Plato darf somit unbedenklich auch für Invertzucker benützt werden.

Eine weitere Frage ist die, ob die Formel von Tabarié auch bei Lösungen hohen Zucker- und gleichzeitig hohen Alkoholgehaltes Gültigkeit besitzt. Fresenius und Grünhut stellten fest, dass dies nicht unbedingt der Fall ist, dass bei hohen Zucker- und Alkoholgehalten Differenzen im berechneten spezifischen Gewicht auftreten, dass diese Differenzen aber erst bei Verhältnissen, wie sie bei Punschessenzen und Likören vorliegen, störend auftreten, noch nicht aber bei Süssweinen. Günzel³), der dieselbe Beobachtung auch bereits gemacht hatte, empfahl Herabsetzung des Zuckergehaltes durch Verdünnen auf die Hälfte.

Falls man den Extrakt aus dem spez. Gewicht des Destillationsrückstandes bestimmt, ist man der Schwierigkeit wegen des Alkoholgehaltes von vorneherein enthoben. Es ist aber zu bedenken, dass dann eine Inversion des Rohrzuckers erfolgt, falls solcher zugegen ist. Fresenius und Grünhut verhüten diese Inversion durch Neutralisation des Getränks vor der Destillation. Dabei muss aber für das zugesetzte Alkali ein entsprechender Abzug am spez. Gewicht gemacht werden.

Dieser Abzug entspricht nicht einfach dem spez. Gewicht des zugesetzten Alkalis, sondern es muss dem Umstand Rechnung getragen werden, dass nun an Stelle der Säuren deren Alkalisalze getreten sind, und diese üben einen bedeutend stärkern Einfluss auf das spez. Gewicht aus, als die Säuren.

Als mittlern Neutralisationszuwachs für die Säuren des Weines bei Neutralisation mit Natronlauge fanden *Fresenius* und *Grünhut* 0,00035, bei Neutralisation mit Kalilauge 0,00039. Für je 1 Milligramm-Äquivalent Säure in 100 cm³ Flüssigkeit ist somit ein Abzug von 0,00035 bzw. 0,00039 am spez. Gewicht zu machen.

Eingehend hat sich Farnsteiner mit dem Einfluss der Einzelbestandteile einer Lösung auf das spez. Gewicht befasst. Wenn das spez. Gewicht einer wässrigen Lösung höher als 1, z. B. 1,0325 ist, so bedeutet diese Angabe, dass das Gewicht eines cm³ dieser Flüssigkeit um 32,5 mg schwerer ist, als das Gewicht eines cm³ Wasser. Diesen Gewichtsüberschuss bezeichnet Farnsteiner mit «a». Es besteht dann die Beziehung (S—1). 1000 = a.

Der Wert a ist abhängig von der Natur des gelösten Körpers und ist innert gewissen Grenzen proportional seiner Menge. Der Wert a kann auch aus einer Reihe verschiedener Faktoren zusammengesetzt sein. Man kann die Gleichung schreiben

$$A = a_1 + a_2 + a_3 + a_X \dots$$
Dann ist $a_X = A - (a_1 + a_2 + a_3 \dots)$

Wenn man unter a_x den unbekannten Extraktrest einsetzt, lässt sich durch das Farnsteiner'sche Additionsverfahren eine Bilanz des spez. Gewichtes aufstellen, da die a-Werte der Einzelbestandteile bekannt oder leicht feststellbar sind. Farnsteiner hat sie für die hauptsächlichsten in Betracht fallenden Weinbestandteile in einer Tabelle zusammengestellt.

Im Folgenden wurden nun drei verschiedene Wege beschritten, um den Extraktgehalt der Mistellen und Süssweine zu bestimmen. Durch Vergleichen der Resultate lassen sich Schlüsse ziehen über die Genauigkeit der indirekten Extraktbestimmung nach dem Lebensmittelbuch.

Diese drei Verfahren sind:

- 1. die direkte Extraktbestimmung,
- 2. die indirekte Exraktbestimmung,
- 3. die Extraktbestimmung nach dem mittels des Farnsteiner'schen Additionsverfahrens berechneten spezifischen Gewicht.

1. DIREKTE EXTRAKTBESTIMMUNG

Wenn wir einen Süsswein eindampfen und den Rückstand im Trockenschrank trocknen, beobachten wir eine stetige Gewichtsabnahme, die auch nach vielen Stunden zu keinem Ende kommt. Neben dem Wasser verflüchtigen sich noch andere Stoffe, wie Essigsäure, Milchsäure, Glycerin. Ferner erfolgt eine teilweise Zersetzung des Zuckers, deren Grösse von der Zusammensetzung des betreffenden Süssweins abhängt. Man kann nun annehmen, dass in gleichen Zeiten ungefähr gleiche atypische Gewichtsverluste auftreten, d. h. Verluste, die nicht auf der Verflüchtigung von Wasser beruhen, dass also der Verlust an schwerflüchtigen Stoffen und die Zersetzung des Zuckers gleichförmig verlaufen. Wenn dies der Fall ist, sollte es möglich sein, etwa aus dem Gewichtsverlust zwischen der 4. und 5. oder zwischen der 6. und 7. Stunde den atypischen Verlust pro Stunde und weiter für die ganze Trocknungszeit zu berechnen. Addiert man ihn zu dem totalen Gewichtsverlust hinzu, so ergibt sich der Verlust an Wasser.

a) Modellversuche

Zunächst wurden eine Reihe von Modellversuchen mit Zucker unter Zusatz von Glycerin, Säuren und Salzen ausgeführt.

20 g Saccharose wurden in ca. 190 cm³ Wasser gelöst. mit 0,6 cm³ einer Saccharaselösung von 28,5 % Trockensubstanz über Nacht bei 40° gehalten, dann aufgekocht und auf 210,52 cm³ aufgefüllt, so dass je 10 cm³ der Lösung 1 g Invertzucker entsprachen. Man dampfte je 10 cm³ der Lösung nebst den in der Tabelle 1 genannten Zusätzen in Platinschalen ein und trocknete 7 Stunden lang bei 103—105°, indem man nach jeder Stunde unterbrach und wog.

Tabelle 1 Modellversuche mit Invertzucker und Zusätzen

Nr.	Zusätze, g im l			Trbst.	Trocknen bei 103—105°								
M.	Gly- cerin	Wein- säure		K-Bi- tartrat	ber.	1 Std.	2 Std.	3 Std.	4 Std.	5 Std.	6 Std.	7 Std.	
			6		13 1/4 1	a	ь	С	d	e	f	g	
1		_	—	_	1,0086	1,0316	1,0191	1,0138	1,0102	1,0072	1,0045	1,0022	
2	2,5	_		_	1,0336	1,0408	1,0317	1,0274	1,0240	1,0210	1,0185	1,0160	
3	2,5	1,5	_	_	1,0486	1,0490	1,0274	1,0148	1,0055	0,9979	0,9913	0,9860	
4	2,5	3,0			1,0636	1,0483	1,0221	0,9831	0,9719	0,9639	0,9571	0,9740	
5	5,0	1,5			1,0736	1,0674	1,0434	1,0273	1,0172	1,0098	1,0030	0,9979	
6	5,0	3,0	_	_	1,0886	1,0792	1,0530	1,0354	1,0243	0,9947	0,9870	1,0012	
7	3,0	-		4,0	1,0786	1,0774	1,0655	1,0585	1,0532	1,0480	1,0436	1,0799	
8	5,0	_		4,0	1,0986	1,1078	1,0907	1,0808	1,0736	1,0675	1,0621	1,0179	
9	2,5	-	2,0	Á	1,0536	1,0490	1,0283	1,0181	1,0125	1,0066	1,0030	0,9997	
10	2,5		2,0	4,0	1,0883	1,0883	1,0714	1,0629	1,0552	1,0492	1,0452	1,0414	

Wir berechnen nun die von Stunde zu Stunde eingetretenen Gewichtsabnahmen, wobei wir das Gewicht nach 1 Stunde mit a, das nach 2 Stunden mit b usw. bezeichnen. Wir finden

Tabelle 2 Gewichtsabnahmen von Stunde zu Stunde in mg

Nr.	а—ь	b—c	c—d	d—e	e—f	f—g
1	12,5	5,3	3,6	3,0	2,7	3,3
2	9,1	4,1	3,6	3,0	2,5	1,9
3	21,6	12,6	9,3	7,4	6,6	5,3
4	26,2	39,0	11,2	8,0	6,8	3,0
5	24,0	16,1	10,1	7,4	6,8	5,1
6	26,2	17,6	11,1	9,6	7,7	5,8
7	11,9	7,0	5,3	5,2	4,4	3,7
8	17,1	9,9	7,2	6,1	5,4	4,1
9	20,7	10,2	5,6	5,9	3,6	3,3
10	16,9	8,5	7,7	6,0	4,0	3,8

Nach den in der nächsten Tabelle angegebenen Formeln berechnen wir nun aus den einzelnen Gewichtsverlusten pro Stunde den Extrakt zurück. Wir berücksichtigen nur die 3 letzten Werte, von d + 4 (d — e), also von der Zeitspanne zwischen der 4. und 5. Stunde Trocknungszeit an, da erst jetzt das Wasser gänzlich entfernt ist.

Tabelle 3 Berechnung der Trockensubstanzen aus den stündlichen Gewichtsabnahmen

Nr.	theoretisch	b+2 (b-c)	c+3 (c-d)	d+4 (d-e)	e+5 (e-f)	f+6 (f-g)
1	1,0086	1,0297	1,0246	1,0222	1,0207	1,0243
	$= {}^{0}/{}_{0}$	102,9	101,6	101,3	101,2	101,5
2	1,0336	1,0399	1,0384	1,0360	1,0335	1,0299
	= 0/0	100,6	100,5	100,2	100,0	99,7
3	1,0486	1,0526	1,0427	1,0351	1,0309	1,0331
	= 0/0	100,4	99,4	98,7	98,3	98,5
4	1,0636	1,1001	1,0167	1,0039	0,9979	0,9751
	= 0/0	103,4	95,6	94,4	93,8	91,7
5	1,0736	1,0917	1,0576	1,0468	1,0438	1,0336
	= 0/0	101,7	98,5	97,5	97,2	96,2
6	1,0886	1,0882	1,0687	1,0627	1,0332	1,0218
	$= {}^{0}/{}_{0}$	100,0	98,2	97,6	94,9	93,9
7	1,0786	1,0795	1,0744	1,0740	1,0700	1,0658
	= 0/0	100,0	99,7	99,7	99,2	98,8
8	1,0986	1,1105	1,1024	1,1080	1,0945	1,0849
	= 0/0	101,1	100,3	100,8	99,6	98,8
9	1,0536	1,0487	1,0349	1,0282	1,0246	1,0228
	= ⁰ / ₀	99,5	98,2	97,6	97,2	97,1
10	1,0936	1,0884	1,0860	1,0756	1,0692	1,0680
	= 0/0	99,5	99,3	98,3	97,8	97,7

Je nach der Zusammensetzung des Trockengutes sehen wir ein verschiedenes Verhalten. Wir finden in den meisten Fällen praktisch gleiche Werte in den 3 letzten Kolonnen. Stark abfallend sind sie aber bei Nr. 4 und 6, also bei den höhern Weinsäurezusätzen. Hier findet eine Zersetzung des Zuckers statt, die mit der Zeit progressiv fortschreitet. Die Trockensubstanzen liegen hier auch weit unter den theoretischen. Es sind Verluste bis zu 8,3 % aufgetreten. Die Extrakte haben sich stark braun gefärbt. Bei kleinerem Weinsäurezusatz finden wir in einem Fall, bei Nr. 5, auch einen erheblichen Verlust von 3,8 % nach 7 Stunden. In den übrigen Fällen beträgt er meist nur 0,3—2,3 %. Beim Invertzucker ohne Zusatz, bei Nr. 1, haben wir aus unerklärlichen Gründen ein um 1,5 % zu hohes Gewicht.

Wenn wir statt der Weinsäure Kaliumbitartrat verwenden (Nr. 7 und 8), so geht der Verlust von 8,3 und 6,1 auf 1,2 zurück, bei neutralem Tartrat müsste die zersetzende Wirkung der Weinsäure ganz ausbleiben.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass Verluste zu erwarten sind, wenn man einen Süsswein ohne Neutralisation trocknet, dass beim Trocknen des neutralisierten Weines hingegen erhebliche Verluste nicht eintreten. Wir können auch damit rechnen, dann nach den verschiedenen Trocknungszeiten Werte zu finden, die miteinander genügend übereinstimmen.

Die Neutralisation nehmen wir mit Kalilauge, nicht mit Natronlauge vor, da die Kalisalze weniger leicht Wasser zurückhalten.

b) Versuche mit Mistellen und Süssweinen

Wir gehen nun zu unsern Versuchen mit Mistellen und Süssweinen über. Es wurden 5 Mistellen selbst hergestellt und zwar nach folgenden Vorschriften.

1. Mistella aus kalt sterilisiertem Traubensaft. Die Flasche hat ein geringes Depot von Calciumtartrat. Der Saft ist also teilweise mit Calciumcarbonat entsäuert worden.

600 cm3 Saft werden mit 131 cm3 95 % igem Alkohol versetzt.

- 2. Mistella aus Traubenkonzentrat. Auch dieses Produkt ist mit Calciumcarbonat entsäuert worden; denn nach Zusatz des Alkohols entsteht über Nacht eine starke Fällung von Calciumtartrat.
- 231 g Konzentrat, entsprechend etwa 180 g Zucker, werden in Wasser gelöst, mit 179 cm³ 95 % igem Alkohol versetzt und mit Wasser zum 1 aufgefüllt.
 - 3. und 4. Mistellen aus hellen und dunkeln Sultaninen.

Je 300 g Sultaninen werden mit 500 cm³ Wasser übergossen und über den Sonntag im Eisschrank aufbewahrt. Man zerquetscht nun das Material, presst es aus, presst mehrmals mit kleinen Mengen Wasser nach und bringt auf 820 cm³ bei den hellen, auf 720 cm³ bei den dunkeln Sultaninen. Man setzt 179 und 157 cm³ 95 % igen Alkohol zu.

5. Mistella aus Malagatrauben.

350 g Malagatrauben (getrocknete) werden in ähnlicher Weise verarbeitet, aber über Nacht digeriert und mit 179 cm³ 95 % igem Alkohol zum Liter aufgefüllt.

Man lässt die Proben einige Wochen bei niedriger Temperatur stehen und filtriert. Nr. 3 bleibt einstweilen trüb, die übrigen Proben werden ziemlich klar.

Daneben wurden noch 5 Süssweine untersucht, die bereits zu einer kürzlich erschienenen Arbeit⁴) über Glycerinbestimmung verwendet worden waren. Es sind dies: 1. Mitella, 2. Muskat, 3. Madeira, 4. Malaga, 5. Marsala.

Der Mistella enthält 2,5 g Glycerin im l, er ist also zum Unterschied von den selbstbereiteten Mistellen teilweise vergoren, wie dies bei den meisten Handelsmistellen der Fall zu sein scheint.

Um Platz zu sparen, werden die Mistellen und Süssweine im Folgenden stets nur mit den ihnen zukommenden Nummern bezeichnet. Es sei also auf die soeben gegebene Charakterisierung verwiesen.

Direkte Extraktbestimmung der Mistellen und Süssweine ohne Neutralisation

Je 5 cm³ Material werden in Platin-Normalschalen eingedampft und bei 103—105° getrocknet. Man findet die erhaltenen Werte in der Tabelle 4. In 8 Fällen wurde nach 1,5, 2,5, 3,5 und 4,5 Stunden gewogen, in 2 Fällen nach 2, 3 und 5 Stunden. Die Berechnungsformeln lauten dann:

$$E = 2 [c + 3.5 (c - d)]$$

und $E = b + 1.5 (b - c)$

Tabelle 4
Berechnung der direkten Trockensubstanzwerte ohne Neutralisation

Trocknungszeit	a variation		Mistellen				Süssweine					
h	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.		
a) 1,5	0,5546	0,9366	_	0,9741		1,0046	1,0586	0,4025	1,1274	0,7065		
a) 2		_	0,8801	_	0,7218	-	_	_	_	-)		
b) 2,5	0,5403	0,9227		0,9622	_	0,9921	1,0420	0,3951	1,1108	0,6911		
b) 3	200	25 	0,8701	_	0,7173	-	2 <u> </u>	_		_		
c) 3,5	0,5304	0,9161	_	0,0519		0,9841	1,0318	0,3897	1,1005	0,6841		
d) 4,5	0,5257	0,9085	_	0,9443		0,9779	1,0241	0,3850	1,0928	0,6864		
c) 5		_	0,8566	_	0,7109			_	_			
Extrakt, g i.1	109,3	188,5	178,1	195,7	145,4	201,2	212,0	81,5	225,5	140,1		

Direkte Extraktbestimmung der Mistellen und Süssweine nach Neutralisation

Man verbindet die Bestimmungen mit der indirekten Extraktbestimmung im Destillationsrückstand (siehe später). 50 cm³ Wein werden mit Kalilauge genau neutralisiert. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und 5 cm³ davon eingedampft und getrocknet. Von dem erhaltenen Extrakt subtrahiert man das zugesetzte Alkali als K—H und multipliziert die Differenz mit 200.

Tabelle 5
Berechnung der nach Neutralisation erhaltenen direkten Trockensubstanzwerte

			Mistellen			Süssweine						
Trocknungszeit	aus Trau- bensaft	aus Konzen- trat	aus hellen Sultanin.	aus dunkeln Sultanin.	aus Malaga- trauben	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala		
h	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.		
a) 1	0,5790	0,9537	0,9204	1,0015	0,7461	1,0261	1,0656	0,4426	1,2428	0,7391		
b) 2	0,5716	0,9404	0,9098	0,9918	0,7421	1,0173	1,0566	0,4340	1,1410	0,7280		
c) 3	0,5666	0,9419	0,9047	0,9860	0,7408	1,0119	1,0505	0,4267	1,1319	0,7188		
d) 4	0,5618	0,9367	0,8996	0,9802	0,7387	1,0077	1,0446	0,4200	1,1252	0,7113		
e) 5	_	_	_	0,9757	0,7370	1,0033	1,0395	_		_		
f) 6		-	_	0,9722	0,7353	0,9991	1,0350	_	_	-		
E nach Formel:												
b+2 (b-c)	0,582	0,9554	0,9200	1,003	0,745	1,028	1,069	0,448	1,159	0,746		
c + 3 (c - d)	0,581	0,9575	0,9200	1,002	0,747	1,025	1,068	0,447	1,152	0,741		
d+4 (d-e)		_		0,994	0,746	1,025	1,068	_	_	-		
e + 5 (e - f)	-		13 <u>-</u> .	0,993	0,746	1,024	1,065		_	. L <u></u> 1		
Korr. g E i.1	114,0	190,1	182,8	197,8	148,5	203,5	211,5	86,2	228,2	144,9		

Die nach den verschiedenen Trocknungszeiten erhaltenen Werte stimmen, abgesehen von der ersten, zu kurz erhitzten Wägung, befriedigend überein. Die Resultate sind nach dem Neutralisieren mit einer Ausnahme (Süsswein Nr. 2) um einige g im l höher als vor dem Neutralisieren, was in Anbetracht der Zersetzungsverluste zu erwarten war.

2. INDIREKTE EXTRAKTBESTIMMUNG

Man bestimmt den Extrakt

- a) aus dem spez. Gewicht des Weins und des alkoholischen Destillates nach der Formel (d + 1) d1,
- b) aus dem spez. Gewicht des Destillationsrückstandes d2,
- c) aus dem spez. Gewicht des Destillationsrückstandes de nach vorhergehender Neutralisation mit Kalilauge und Korrektur mit dem Korrektionsfaktor 0,00039 von Fresenius und Grünhut.

Auf die Wiedergabe der Berechnung kann verzichtet werden. Man findet:

			Mistellen					Süssweine	2	
	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
a) Indirekt (d+1)-d1	118,6	194,3	187,3	205,7	151,2	205,4	213,5	83,8	230,1	148,9
b) Indirekt	117,9	194,4	187,7	205,0	=	_		_	_	_
c) Indirekt neutr., d2	118,6	194,0	187,8	204,3	152,2	205,8	213,6	86,9	231,5	148,6
Die Differenzen sind:		X ******						13.40		
a—b	-0.7	+0.1	+0.4	-0,7						
а—с	0	-0,3	+0,5	-1,4	+1,0	+0,4	+0,1	+3,1	+1,4	-0,3

Die Differenzen nach den verschiedenen Verfahren sind meist recht gering. Es bietet keine Vorteile, den Extrakt aus dem Destillationsrückstand oder nach dem nach Neutralisation gewonnenen Destillationsrückstand zu berechnen. Das Verfahren des Lebensmittelbuches (a) genügt vollkommen.

3. EXTRAKTBESTIMMUNG NACH DEM MITTELS DES FARNSTEINERSCHEN ADDITIONSVERFAHRENS BERECHNETEN SPEZIFISCHEN GEWICHTES

Die Tabelle Nr. 6 gibt eine Bilanz der Zusammensetzung unserer Mistellen und Süssweine, soweit die Analysen durchgeführt wurden. Es bleibt ein unbestimmbarer Rest, der als solcher in Rechnung gesetzt wird. Auf einer weitern Tabelle wird dann eine Bilanz des spez. Gewichts durch Addition der den Einzelbestandteilen zukommenden a-Werte gegeben. Für den unbestimmbaren Rest wurde ein mittlerer a-Wert berechnet und eingesetzt.

Grosses Gewicht wurde auf die Bestimmung der Säuren und Salze gelegt. Direkt bestimmt wurden Essigsäure und Weinsäure. Für die Milchsäurebestimmung in Süssweinen ist uns kein genaues Verfahren bekannt. Die im schweizerischen Lebensmittelbuch für Wein angeführte Methode kann bei Süsswein nicht ohne weiteres angewendet werden.

Ich habe vor längerer Zeit⁵) eine Methode zur Bestimmung der einzelnen Säuren im Wein angegeben, welches darauf beruht, dass der durch Wasserdampfdestillation von der Essigsäure befreite Wein unter bestimmten Bedingungen in Gegenwart von Schwefelsäure und Natriumsulfat mit der 6-fachen Menge Äther ausgeschüttelt wird. Es geht von jeder Säure je nach dem Ver-

teilungskoeffizienten ein bestimmter Anteil in den Äther, von Weinsäure etwa ¹/₅₀, von Äpfelsäure ¹/₁₂, von Milchsäure ¹/₃, von Bernsteinsäure ¹/₂. Die Trennung erfolgte seinerzeit mittels der Silbersalze.

Ich griff die Methode von neuem auf in der Hoffnung, sie für Süssweine brauchbar machen zu können. Die Gegenwart von Zucker ändert an der Verteilung kaum etwas. Es wurde versucht, eine Trennung der in den Äther übergegangenen Säuren auf Grund der Löslichkeit ihrer Bariumsalze in Alkohol und Wasser durchzuführen. Bariumlactat ist bekanntlich in 70 % igem Alkohol, im Gegensatz zu den Bariumsalzen der andern Säuren, löslich. Darauf beruht ja die Milchsäurebestimmung in Wein nach dem Lebensmittelbuch. In Wasser oder auch noch in 20 % igem Alkohol sind die Bariumsalze der Weinsäure und Äpfelsäure löslich, während Bariumsuccinat darin praktisch unlöslich ist. Da die Weinsäure besonders bestimmt und von der Summe Weinsäure + Äpfelsäure abgezogen werden kann, sollte sich die Äpfelsäure im wasserlöslichen und die Bernsteinsäure im unlöslichen Anteil bestimmen lassen.

Leider setzten sich der Ausarbeitung des so gedachten Verfahrens grosse Schwierigkeiten entgegen, die ein sehr eingehendes Studium der Vorgänge notwendig machen würden. Selbst die Milchsäurebestimmung fällt fehlerhaft aus, was sich darin zeigte, dass auch die selbst bereiteten Mistellen positive Werte lieferten. Um nun doch wenigstens einen Anhaltspunkt über den Milchsäuregehalt zu gewinnen, wurde von allen Werten 10 cm³ n-Milchsäure pro 1 abgezogen und nur, was mehr vorhanden war, als Milchsäure berechnet. So erhielt man bei den Mistellen nur noch unwesentliche Werte, bei den Süssweinen Werte, die der Wahrheit näher liegen mögen, als die wirklich gefundenen.

Die Äpfelsäure berechnete man durch Subtraktion der Essigsäure, Milchsäure und Weinsäure von der Summe der direkt titrierbaren und gebundenen Säuren. Auf die Berechnung der Bernsteinsäure verzichtete man. Sie ist im Äpfelsäurewert mit inbegriffen. Die gebundenen Säuren wurden aus der Aschenalkalität berechnet.

Für die Bilanz des spez. Gewichtes ist es von Bedeutung, die Säuren und ihre Salze einzeln in Rechnung zu stellen. Ich nahm für diese Rechnung an, dass die Alkalien in erster Linie an die stärkste Säure, die Weinsäure gebunden seien. Ausser bei dem Mistella aus teilweise entsäuertem Konzentrat, Nr. 2, bleibt in allen Fällen ein Überschuss an Weinsäure. Bei Nr. 2 nimmt man an, dass der Alkaliüberschuss an Äpfelsäure gebunden sei. Da das Kalium in der Weinasche bei weitem überwiegt, nehmen wir die Salze als Kaliumsalze an. Die nächste Tabelle gibt die Bilanz der Einzelbestandteile in g pro 1 an.

Tabelle 6
Bilanz der Einzelbestandteile des Extraktes der Mistellen und Süssweine

			Mistellen					Süsswein	2	
g im l	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
Weinsäure	0,28	0	0,74	0,78	0,23	0,32	0,36	0,27	1,86	1,13
Kaliumtartrat	2,24	1,61	0,76	0,93	1,66	1,37	1,58	1,55	3,05	2,6
Äpfelsäure	1,96	0,86	1,74	0,48	1,39	2,66	2,84	1,44	2,12	3,6
Kaliummalat	_	1,86		_			-	_		
Milchsäure	0,46	0,10	0	0	0,50	0,30	0,27	3,06	1,26	1,9
Essigsäure	0,12	0,05	0,06	0,06	0,02	0,45	1,08	1,30	1,68	1,6
Asche — K2003	0,67	0,79	1,76	1,88	0,59	1,50	1,40	1,47	1,75	2,8
Protein	2,54	2,08	4,24	3,66	0,90	1,24	1,58	1,05	2,80	3,4
Glycerin	_	_	_	_	_	2,50	2,75	5,65	8,05	9,3
2,3 - Butylenglycol		-	_	_	-	0,07	0,15	0,83	0,77	1,1
Invertzucker	100,67	175,27	169,00	184,23	139,07	184,20	191,50	59,20	191,93	103,2
Summe	108,94	181,82	178,30	192,02	144,96	194,71	201,93	77,82	215,33	130,8
Extrakt, direkt bestimmt	114,0	190,1	182,8	197,8	148,5	203,5	211,5	86,2	228,2	144,9
Unbestimmbarer Extraktrest	5,1	8,3	4,5	5,8	3,5	8,8	9,6	8,4	12,9	14,1

In der nächsten Tabelle sind die a-Werte angegeben und zwar für 1 g im 1. Sie stammen teils von Farnsteiner, teils von Fresenius und Grünhut und sind teilweise auch im Chemiker-Kalender oder in den Tabellen von Landolt-Börnstein zu finden.

Für den Ausdruck «Asche — K2CO3» habe ich den Wert 0,80 gewählt in Anlehnung an Farnsteiner, der für «Mineralstoffe und gebundene Zitronensäure in Orangensaft» 0,729 berechnet hat. Da Kaliumcitrat den Faktor 6,85 hat, muss die kaliumcarbonatfreie Asche, entsprechend den von organischen Salzen freien Mineralstoffen, als höher angenommen werden.

Für 2,3-Butylenglycol nehme ich denselben Faktor wie für Glycerin. Für den unbestimmbaren Extraktrest habe ich den Faktor für jeden einzelnen Fall berechnet und unter Ausschaltung von 2 extremen Werten das Mittel gezogen. Die Faktoren sind:

Tabelle 7
a-Faktoren der einzelnen Weinbestandteile auf 1 g im l bezogen
(Einheiten der 3. Dezimale des spez. Gewichtes für 1 g im 1)

Weinsäure	0,445	Protein (Albumin)	0,26
Kaliumtartrat	0,638	Glycerin und	
Äpfelsäure	0,395	2,3 - Butylenglycol	0,239
Kaliummalat	0,622	Invertzucker	0,39
Milchsäure	0,25	Asche - K ₂ CO ₃	0,80
Essigsäure	0,17	Unbestimmbarer Extraktrest	0,43

Die Tabelle 8 bringt nun die Bilanz des spez. Gewichts nach der Berechnung aus diesen Faktoren.

Tabelle 8 Bilanz des spez. Gewichts durch Addition der a-Werte

			Mistellen					Süssweine		
	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
Weinsäure	0,12	0	0,33	0,35	0,10	0,14	0,16	0,12	0,83	0,55
Kaliumtartrat	1,43	1,02	0,48	0,59	1,06	0,88	1,01	0,97	1,94	1,67
Äpfelsäure	0,78	0,32	0,68	0,19	0,55	1,05	1,12	0,56	0,81	1,38
Kaliummalat	<u> 184</u> 7	0,66				_	1	_	-	_
Milchsäure	0,12	0,03			0,13	0,08	0,07	0,77	0,32	0,22
Essigsäure	0,02	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,18	0,22	0,29	0,22
Asche — K2CO3	0,54	0,63	1,41	1,50	0,47	1,20	1,12	1,17	1,40	2,25
Protein	0,66	0,54	1,10	0,95	0,22	0,32	0,41	0,26	0,75	0,90
Glycerin und 2,3 - Butylenglycol				<u></u>	_	0,64	0,69	1,54	2,11	2,50
Invertzucker	38,65	67,50	64,72	70,46	53,34	70,40	73,25	22,75	23,42	39,6
Unbestimmbarer Extraktrest	2,20	3,57	1,94	2,50	1,50	3,78	4,13	3,61	5,51	6,03
Summe der a-Werte	44,52	74,30	70,67	76,55	57,37	78,48	82,14	31,97	87,38	55,6
Extrakt daraus ber.	115,3	193,0	183,6	199,0	148,9	204,0	213,6	82,8	227,4	144,

Wir bringen nun die Extraktbestimmung nach drei verschiedenen Verfahren. Es wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 9
Zusammenstellung der Extraktbestimmungen nach den 3 Verfahren

			Mistellen		Süssweine						
	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.	
1. Direkte Best.	114,0	190,1	182,8	197,8	148,5	203,5	211,5	86,2	228,2	144,9	
2. Indirekte Best.	118,6	194,3	187,3	205,7	151,2	205,4	213,5	83,8	230,1	148,9	
3. Additionsverf.	115,3	193,0	183,6	199,0	148,9	204,0	213,6	82,8	227,4	144,3	
. Di	ie Diffe	erenzer	nach	den ve	erschied	denen	Verfah	ren sin	id:		
Indir.— Direkt	4,6	4,2	4,5	7,9	2,7	1,9	2,0	-2,4	1,9	4,0	
Indir.—Additionsv.	3,3	1,3	3,7	6,7	2,3	1,4	-0,1	1,0	2,7	4,6	
Additionsverf. — dir.	1,3	2,9	0,8	1,2	0,4	0,5	2,1	-3,4	-0,8	-0.6	

Die mittleren Differenzen sind:	Mistellen	Süssweine
Indirekte minus direkte Bestimmung	4,78	1,58
Indirekte Bestimmung minus Additionsverfahren	3,46	1,92
Additionsverfahren minus direkte Bestimmung	1,32	-0,44

Die direkte Bestimmung und das Additionsverfahren geben gut übereinstimmende, das indirekte Verfahren gibt etwas zu hohe Werte. Da wir das Additionsverfahren trotz gewisser Mängel, die ihm anhaften, als massgebend betrachten können, darf dem direkten Verfahren der Extraktbestimmung nach Neutralisation die grössere Genauigkeit zugeschrieben werden, als der indirekten Bestimmung nach Lebensmittelbuch.

Berechnung des zuckerfreien Extraktes, des Extraktrestes und des totalen Extraktrestes

Der zuckerfreie Extrakt braucht nicht weiter definiert zu werden. Den Extraktrest erhält man nach dem Schweiz. Lebensmittelbuch durch Subtraktion der in g Weinsäure ausgedrückten nicht flüchtigen Säure vom zuckerfreien Extrakt. Gemeint ist hier offenbar «durch Subtraktion der in g Weinsäure ausgedrückten nicht flüchtigen titrierbaren Säure», nicht etwa der Gesamtsäure, welche die aus der Alkalität zu berechnende gebundene Säure mit einschliesst. Es ist notwendig, dies festzustellen, da der Begriff des Extraktrestes ja ein willkürlicher ist.

Unter totalem Extraktrest verstehe ich hier den Extrakt nach Abzug aller bestimmbaren Bestandteile. Was alles abgezogen wird, geht aus der nächsten Tabelle hervor.

Die Darstellung der Analysenresultate, die wir hier benötigen, ist folgende:

Tabelle 10 Analysen der Mistellen und Süssweine

			Misteller	1		Süssweine					
	1.	2.	3.	4.	5,	1.	2.	3.	4.	5.	
Extrakt, direkt bestimmt	114,0	190,1	182,8	197,8	148,5	203,5	211,5	86,2	228,2	144,9	
Invertzucker	100,67	175,27	169,0	184,23	139,07	184,20	191,50	59,20	191,93	103,20	
Titrierb. Säure, abzügl. Essigsäure	5,74	2,33	2,25	1,72	1,50	2,54	2,74	4,96	4,08	5,82	
Gebandene Säure	1,48	1,82	0,50	0,61	1,10	0,91	1,05	1,03	2,02	1,72	
Asche — CO3	1,15	1,74	2,02	2,20	1,16	1,97	1,95	1,99	2,80	3,48	
Protein	2,45	2,08	4,24	3,66	0,90	1,24	1,58	1,05	2,80	3,48	
Glycerin	_	_		_	_	2,50	2,75	5,65	8,05	9,30	
2,3 - Butylenglycol	_	_				0,07	0,15	0,83	0,77	1,13	

Wir rechnen die Werte auch auf je 100 g Extrakt um und finden:

	Mistellen				Süssweine					
	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
Zuckerfreier Extrakt	13,33	14,83	13,20	13,57	9,43	19,36	20,00	27,00	36,27	41,70
auf 100 g Extrakt ber.	11,68	7,81	7,21	6,87	6,35	9,52	9,52	31,32	15,90	
Ertraktrest	7,59	12,50	10,95	11,85	7,93	16,82	17,26	22,04	32,19	35,88
auf 100 g Extrakt ber.	6,67	6,58	6,05	5,98	5,38	8,31	8,18	25,5	14,2	25,4
Totaler Extraktrest	2,51	6,86	4,79	5,38	5,34	10,07	9,78	11,49	15,75	16,77
auf 100 g Extrakt ber.	2,20	3,61	2,67	2,72	3,60	4,94	4,62	13,3	6,90	11,55

Bei den Mistellen variiert der zuckerfreie Extrakt, auf 100 g Extrakt bezogen, bei Nr. 2—5 innert ziemlich engen Grenzen, bei Nr. 1, dem Mistella aus sterilisiertem Traubensaft, ist der Wert bedeutend höher. Im Extraktrest hingegen haben wir, wiederum auf 100 g bezogen, bei Nr. 1 den höchsten Wert. Der totale Extraktrest ist aber hier am niedrigsten. Dieser Mistella ist nun aber ein unnormales Produkt. Der zu seiner Herstellung verwendete Traubensaft ist unter Entsäuern und Klären vorbehandelt worden, was z. T. auch für Nr. 2, den aus Traubensaftkonzentrat hergestellten Mistella, gilt.

Bei den Süssweinen treten bei allen drei Bestimmungen sehr grosse Schwankungen auf. Der Bezug auf 100 g Extrakt wirkt hier nicht egalisierend, weil die Grösse des Extraktes ja sehr von der stattgefundenen Gärung abhängt. Man muss also suchen, die Werte auf den ursprünglichen Gehalt der noch unvergorenen Maische zu beziehen. Wir müssen den durch Gärung entstandenen Alkohol wieder auf Zucker zurückrechnen und diesen nach Abzug des Glycerins dem Extrakt zuzählen. Wir wollen diese Rechnung auf Grund des Glyceringehaltes vornehmen, obgleich wir wissen, dass die Glycerinausbeute bei der Gärung innert ziemlich weiten Grenzen schwankt.

Wir können annehmen, dass auf 100 Teile durch Gärung entstandenen Alkohol 6,5 Teile Glycerin entstehen. Dann entsprechen 3,25 Teile Glycerin 100 Teilen Zucker oder 1 Teil Glycerin entspricht 31,1 Teilen Zucker. Da wir das Glycerin, also 1 Teil auf 31 Teile Zucker, wieder abziehen müssen, so haben wir zum Extrakt die 30fache Menge des Glycerins zu addieren. Wir finden dann bei unsern Süssweinen:

		1.	2.	3.	4.	5.
	Zucker aus Glycerin ber.	75,0	82,5	170,0	241,0	380,0
	Extraktgehalt der unvergor. Maische	278,5	304,0	256,2	469,2	524,9
Auf	100 Teile davon haben wir:					
	Zuckerfreier Extrakt	6,96	6,60	10,52	7,74	7,94
	Extraktrest	5,99	5,69	8,60	6,85	6,84
	Totaler Extraktrest	3,62	3,22	4,41	3,36	3,20

Nach dieser Umrechnung haben wir tatsächlich eine viel grössere Gleichmässigkeit bei allen drei Grössen. Einzig bei Nr. 3, dem Madeira, sind alle drei Werte wesentlich höher als bei den übrigen Süssweinen. Aus irgendwelchen Gründen mag die Glycerinausbeute hier niedriger ausgefallen sein, als unserer Annahme entsprechen würde.

Nach dieser Umrechnung sind die Werte der Süssweine denen der Mistellen ziemlich angeglichen, weniger gut beim totalen Extraktrest, als beim zuckerfreien Extrakt und dem Extraktrest.

Wir haben nun also nach Umrechnung des Glycerins in Zucker auf 100 g Extrakt bzw. Extrakt der unvergorenen Maische bezogen folgende Grenzwerte, wenn wir den Mistella aus sterilisiertem Traubensaft und den Madeira weglassen:

Mistellen	Süssweine
6,35 - 7,81	6,96 - 7,94
5,38 - 6,58	5,69 - 6,85
2,67 - 3,61	3,20 - 3,62
	6,35 - 7,81 5,38 - 6,58

Die Zahlen der Mistellen und der Süssweine nähern sich einander, so dass man den Eindruck hat, dass es wohl möglich wäre, Grenzzahlen für beide Arten von Getränken aufzustellen, falls eine genügend breite Grundlage geschaffen würde. Auf die umständliche Bestimmung des totalen Extraktrestes kann man dabei verzichten, da er entgegen unsern ursprünglichen Erwartungen nicht mehr sagt als der Extraktrest im Sinne des Lebensmittelbuches.

Im Folgenden sei die Methode der direkten Extraktbestimmung und die Berechnung der Werte nochmals möglichst einfach zusammengefasst.

Methode der direkten Extraktbestimmung in Mistellen und Süssweinen

5 cm³ Süsswein werden möglichst bei 15° in eine Platin-Normalschale mit gut geglättetem Boden abgemessen, mit der zur Neutralisation notwendigen Menge 0,25 n-Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbad in möglichst horizontaler Lage eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr fliesst. Man trocknet nun genau 4 Stunden bei 105°, wägt, trocknet nochmals 2 Stunden und wägt wieder.

Die Trockensubstanz in 5 g Wein ist E = a + 2 (a - b),

wobei a = Gewicht nach 4 Stunden,

b = Gewicht nach 6 Stunden.

Man subtrahiert für jeden cm³ 0,25 n-KOH 9,5 mg, multipliziert die Differenz mit 200 und erhält so g Extrakt im l.

Nach Abzug des Zuckers vom Extrakt erhält man den zuckerfreien Extrakt, nach Abzug der in Weinsäure ausgedrückten nicht flüchtigen titrierbaren Säure vom zuckerfreien Extrakt den Extraktrest.

Man berechnet den Extrakt der unvergorenen Maische, indem man das Glycerin durch Multiplikation mit 30 in Zucker umrechnet und diesen zum Extrakt addiert. Die Werte werden auf 100 g Extrakt der unvergorenen Maische bezogen. Nach den wenigen bisherigen Analysen dürfte sich der zuckerfreie Extrakt nach dieser Berechnungsart meist zwischen 6—8, der Extraktrest meist zwischen 5—7 bewegen.

Zusammenfassung

Bei einer Reihe von Mistellen und Süssweinen werden vergleichende Extraktbestimmungen ausgeführt nach dem direkten Verfahren, nach dem indirekten Verfahren und nach dem Farnsteinerschen Additionsverfahren.

Das indirekte Verfahren wird für weniger genau angesehen als das direkte Verfahren.

Der zuckerfreie Extrakt und der Extraktrest schwanken bei den wenigen bisher ausgeführten Bestimmungen innert ziemlich engen Grenzen, wenn man sie auf 100 Teile Extrakt der ursprünglichen Maische bezieht.

Résumé

Dans une série de mistelles et de vins doux on a fait des dosages comparatifs d'extrait d'après la méthode directe, la méthode indirecte et la méthode d'addition de Farnsteiner.

La méthode indirecte est à considérer comme moins exacte que la méthode directe.

L'extrait sans sucre et le reste d'extrait varient, pour les quelques dosages effectués jusqu'à présent, dans des limites assez étroites, quand on les rapporte à 100 parties d'extrait du moût.

Literatur

- 1) K. Farnsteiner, Z. U. N. G. 8, 593, 1904.
- 2) W. Fresenius und L. Grünhut, Z. anal. Chem. 51, 23, 104, 1912.
- 3) E. Günzel, Z. U. N. G. 18, 209, 1909.
- 4) Diese Mitt. 34, 344, 1943.
- ⁵) Diese Mitt. 13, 1, 1922.