

Ueber den Zitronensäuregehalt des Weines

Autor(en): **Mohler, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **27 (1936)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983289>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ueber den Zitronensäuregehalt des Weines.

Von Dr. H. MOHLER.*)

(Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

Im Zusammenhang mit der Kunstweinaffäre Zürich-Lugano, der die Fabrikation von mehreren Millionen Liter Kunstwein zugrunde liegt, waren verschiedene Fragen der Weinchemie, worüber später noch ausführlich berichtet wird, einer besondern Prüfung zu unterziehen. Hier soll zunächst die Zitronensäure besprochen werden, die der Frage wegen, ob sie als normaler Weinbestandteil aufzufassen oder ob aus dem positiven Ausfall der Zitronensäurereaktion ohne weiteres auf einen künstlichen Zusatz zu schliessen sei, näher studiert wurde. Die Ansichten hierüber gingen lange Zeit auseinander.

Literaturübersicht.

1884 schrieb *E. Borgmann*¹⁾, dass Zitronensäure im Wein nur in äusserst geringen Mengen, ungefähr 0,003 g in 100 cm³ vorkomme. In der zweiten Auflage seines Buches schrieb derselbe Autor²⁾ im Jahre 1898, dass Zitronensäure im Wein sich stets höchstens in geringer Menge vorfinde und der sichere Nachweis erheblicher Mengen bestimmt Anlass zur Beanstandung gebe.

*K. Windisch*³⁾ vertrat 1896 die Auffassung, dass nicht abgeklärt sei, ob Zitronensäure als normaler Weinbestandteil aufzufassen sei. Nach *M. Barth*⁴⁾ komme die Zitronensäure nur in geringer Menge, nach *H. von der Lippe*⁵⁾ nur sehr selten im Naturwein vor. *J. Bersch*⁶⁾ halte das Vorkommen von Zitronensäure in reinen Weinen für fraglich. *A. von Babo*⁷⁾ erkläre, dass sie nur durch künstlichen Zusatz in den Wein gelange. *K. Windisch* war keine Originalabhandlung bekannt geworden, in welcher der Nachweis der Zitronensäure im unversetzten Wein mit Sicherheit erfolgt wäre. Jedenfalls könne sie nur in äusserst geringen Mengen vorkommen; der Nachweis grösserer Mengen lasse mit Sicherheit auf eine Verfälschung des Weines schliessen. Die Verfahren zur Bestimmung der Zitronensäure seien mangelhaft, sodass Zitronensäure leicht irrtümlich gefunden werden könne. Die Zitronensäure werde bisweilen in reinem, kristallisiertem Zustand dem Wein

*) Auszugsweise vorgetragen in der 79. Sitzung des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker, am 5. April 1935 in Neuenburg.

1) Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. 1894, S. 142.

2) do. 1898, S. 172.

3) Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. 1896, S. 287.

4) Die Weinanalyse. 1884, S. 55.

5) Die Weinbereitung und die Kellerwirtschaft. 1894, S. 120.

6) Die Praxis der Weinbereitung. 1889, S. 180.

7) Handbuch des Weinbaus und der Kellerwirtschaft. II. Bd., 1883, S. 617.

an Stelle von Weinsäure zugesetzt. Auch zitronensäurehaltige Substanzen, namentlich Tamarindenmus werde als Zusatz zum Wein benützt*).

1899 wurde von *R. Kunz*⁸⁾ auf als «Weinkomposition», «Weinsubstanz», «Weinessenz» usw. bezeichnete Substanzen hingewiesen, die ausser den gewöhnlich darin vorkommenden Bestandteilen Weinsäure und grosse Mengen von Zitronensäure enthielten. Da diese Präparate wohl kaum ausschliesslich zur Bereitung von Kunstwein verwendet wurden, sondern auch der Verfälschung von Naturweinen dienten, schenkte *R. Kunz* dem Vorkommen von Zitronensäure im Wein grössere Aufmerksamkeit und fand besonders in aus Italien nach Oesterreich eingeführten Weinen Zitronensäure in grösseren Mengen. *Er regte daher schon für jene Zeit an, jeden Wein auf Zitronensäure, «die bekanntlich kein normaler Bestandteil des Weines ist», zu untersuchen.*

Die Ansicht, dass Zitronensäure kein normaler Bestandteil des Weines sei, vertrat noch 1904 *L. Robin*⁹⁾. Zitronensäure werde jedoch vorgeschlagen zur Verbesserung der Farbe von Rotwein und zur Haltbarmachung von Weisswein. Der positive Nachweis der Zitronensäure lasse aber auch die Möglichkeit eines Zusatzes von Maulbeer- und Heidelbeersaft, die Zitronensäure enthalten, offen.

1908 veröffentlichte *A. Hubert*¹⁰⁾ eine Arbeit, worin er mitteilt, bei allen von ihm viele Jahre hindurch ausgeführten Untersuchungen von Weinen Zitronensäure angetroffen zu haben. Er halte deshalb diese Säure für einen normalen Bestandteil des Weines. Die Zitronensäure werde nachgewiesen nach dem Verfahren von *Denigès* (Ueberführen der Zitronensäure in das Quecksilbersalz der Acetondicarbonsäure).

*H. Astruc*¹¹⁾ fand gleichfalls in verschiedenen Naturweinen von nachweisbar unverfälschter Beschaffenheit Zitronensäure. Das bei ältern Weinen beobachtete Verschwinden der Zitronensäure führte er auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurück. Seines Erachtens sollte Zitronensäure im Wein bis zum Gehalt von 0,5 g im Liter geduldet werden.

*G. Denigès*¹²⁾ wandte sich kurz darauf gegen die Arbeiten von *Hubert* und *Astruc* mit der Erklärung, dass er schon im Jahre 1908 auf das Vorkommen von geringen Mengen Zitronensäure in allen Weinen (0,05 bis 0,06 g im Liter) und auf das Zerstören der Zitronensäure in ältern Weinen durch die Wirkung von Mikroorganismen hingewiesen habe.

Kurz darauf gab *E. Dupont*¹³⁾ die Versuche über 78 Weine verschiedener Herkunft, in denen meist ein Körper mit positiver *Denigès*-

*) Die Auffassung von *K. Windisch* wurde in das Werk von *J. König*, «Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel», 1904, Bd. II, S. 1287, übernommen.

8) Z. U. N. G. 2, 692, 1899.

9) Annal. chim. analyt. 9, 453, 1904; nach Z. U. N. G. 11, 42, 1906.

10) » » » 13, 139, 1908; » » 17, 217, 1909.

11) » » » 13, 224, 1908; » » 17, 218, 1909.

12) » » » 13, 226, 1908; » » 17, 218, 1909.

13) » » » 13, 338, 1908; » » 18, 571, 1909.

Reaktion vorhanden sei, der aber in normalen Weinen früher oder später verschwinde, bekannt. Die widerstreitenden Angaben über Zitronensäure im Wein seien auf diese Tatsache zurückzuführen. Die vielfach angenommene konservierende Wirkung der Zitronensäure im Wein bestehe nicht.

1910 wurde in der 4. Auflage des Werkes von *A. von Babo* und *E. Mach* «Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft»¹⁴⁾ erneut der Standpunkt vertreten, dass Zitronensäure im Wein (und auch in der Traube) nicht vorkomme und bei ihrem Auffinden im Wein mit Bestimmtheit auf einen künstlichen Zitronensäurezusatz geschlossen werden könne.

Noch 1912 wurde von *J. Mayrhofer*¹⁵⁾ die Behauptung der französischen und italienischen Weinchemiker, dass Zitronensäure zu den normalen Weinbestandteilen gehöre, als nicht bewiesen bezeichnet. Vielmehr hätten zahlreiche Prüfungen junger und alter Weine, selbst gepresster Weinmoste und der daraus erhaltenen Weine keinen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Zitronensäure ergeben. Die Frage, ob sie vielleicht in Mengen unter 0,5 g im Liter im Wein oder im Most vorkomme, lasse sich nach den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht eindeutig entscheiden.

1914 berichteten jedoch *Blarez, Denigès* und *Gayon*¹⁶⁾ über eine ganze Reihe von Weinproben, in denen nach dem Verfahren von *Denigès* einwandfrei Zitronensäure nachgewiesen werden konnte. Weine aus der Gegend von Sauternes, zum Teil alte in Flaschen, zum Teil neue in Fässern gaben Spuren bis 0,45 g Zitronensäure im Liter.

Aus edelfaulen Trauben anderer Gegenden wie Montbazillac, l'Anjou, sowie in Rheinweinen fanden sie 0 bis 0,30 g Zitronensäure im Liter.

In einer Reihe von Weinen wurde die Zitronensäure vor und nach der Gärung bestimmt. Vor der Gärung wurden 0,12 bis 0,70 und nach der Gärung 0,08 bis 0,65 g Zitronensäure im Liter erhalten, wobei die höchsten Werte bei Weinen aus edelfaulen Trauben ermittelt wurden.

Im gleichen Jahre berichtete *G. Lopriore*¹⁷⁾ über Versuche aus Italien, bei denen nach verschiedenen Verfahren in mehreren selbst hergestellten Weinen in allen Fällen einwandfrei Zitronensäure nachgewiesen werden konnte.

Ebenfalls 1914 gab *R. Kunz*¹⁸⁾ seine Versuche mit der Stahreschen Zitronensäurereaktion, die auf der Ueberführung der Zitronensäure in Pentabromaceton beruht, bekannt. Nach diesem Verfahren soll 0,02 g Zitronensäure in 100 cm³ Wein ausreichend genau bestimmt werden können, ebenso ein Gehalt von 0,4 g in 100 cm³. Nach seinen Versuchen überschreitet der natürliche Zitronensäuregehalt in Naturweinen den Wert von 0,008 g in 100 cm³ nicht. In Weinmosten fand er nie Zitronensäure. Auf Grund dieses

¹⁴⁾ II. Bd., S. 629.

¹⁵⁾ Archiv f. Chem. u. Mikrosk. 5, 73, 1912; nach Z. U. N. G. 28, 116, 1914.

¹⁶⁾ Annal. des Falsific. 7, 9, 1914, nach Z. U. N. G. 33, 275, 1917.

¹⁷⁾ Staz. sperim. agrar. ital. 47, 431, 1914; nach Z. U. N. G. 33, 460, 1917.

¹⁸⁾ Archiv f. Chem. u. Mikrosk. 1914, S. 285; Z. anal. Chem. 54, 126, 1915.

Befundes und der von ihm gemachten Feststellung, dass Presshefe unter gewissen Umständen Zitronensäure enthält, kommt er zum Schluss, dass auch im Wein die Zitronensäure ein Stoffwechselprodukt der Hefe darstelle, das wahrscheinlich aus dem Glykogen sich bilde.

1915 wurden von *F. Schaffer* und *E. Gury*¹⁹⁾ Versuche über Schweizerweine mitgeteilt. Von 17 Statistikweinen aus dem Kanton Wallis gaben 11 keine Reaktion nach Denigès, 4 eine leichte Trübung und 2 ergaben Niederschläge, die einem Zitronensäuregehalt von 0,15 bzw. 0,17 Promille entsprechen. In einem spanischen Weisswein wurden von den gleichen Autoren 0,30 Promille und in einem Kalabreser Rotwein sogar 1,43 Promille Zitronensäure gefunden. Hinsichtlich der letztern beiden Weine lag allerdings keine Garantie vor, dass Zitronensäurezusätze nicht stattgefunden hätten.

Ebenfalls im Jahre 1915 berichtete *H. Kreis*²⁰⁾ über 36 Schweizerweine, wovon 13 nach der Methode von Denigès als zitronensäurefrei sich erwiesen und die übrigen Zitronensäuremengen enthielten, die bei 18 Weinen zwischen 0,1 bis 0,2 und bei 3 Weinen zwischen 0,2 bis 0,5 Promille sich bewegten.

1923 untersuchte *C. F. Muttelet*²¹⁾ nach einem modifizierten Denigès-Verfahren 21 Proben französischer Weinmoste und fand in 17 Mosten Zitronensäure in Mengen von 0,050 bis 0,276 g im Liter; eine mit *Botrytis cinerea* befallene Probe enthielt sogar 0,636 g im Liter.

1926 berichtete *S. Galanos*²²⁾ über griechische Weine. Er fand in 11 Proben verschiedener Herkunft 0,036 bis 0,418 g Zitronensäure im Liter.

Ohne auf die Kontroversen erschöpfend einzugehen, sei neben der Arbeit von *C. von der Heide*²³⁾ auf eine sehr kritische und gründliche Studie von *O. Reichard*²⁴⁾ deshalb hingewiesen, weil das Chemische Laboratorium der Stadt Zürich nach dessen nur unwesentlich abgeänderter Methode arbeitet. *O. Reichard* beleuchtet in seiner Studie besonders die wegen ihrer leichten Ausführbarkeit und grossen Empfindlichkeit in der Weinchemie vielfach angewandte Methode von Denigès und bemerkt, dass zwar kein im Wein normal vorkommender Stoff bekannt sei, der ausser der Zitronensäure ebenfalls Acetondicarbonsäure bilde. Gleichwohl stehe fest, dass bei den üblichen Bedingungen Aepfelsäure und nicht näher bekannte Substanzen der Tresterweine mit den bei der Denigès-Reaktion angewandten Quecksilbersalzen Acetondicarbonsäure vortäuschende weisse Trübungen bilden. Gerade dieser Umstand schränke die Beweiskraft der Denigès-Reaktion ein. Trotzdem

¹⁹⁾ Diese Zeitschr. **6**, 247, 1915.

²⁰⁾ do. **6**, 228, 1915.

²¹⁾ Annal. des Falsific. **16**, 392, 1923; nach Z. U. L. **54**, 467, 1927.

²²⁾ Z. U. L. **51**, 217, 1926.

²³⁾ Beiträge zum Nachweis der Zitronensäure in Wein und Most. Festschrift zum 50jährigen Jubiläum der Lehranstalt Geisenheim.

²⁴⁾ Z. U. L. **51**, 274, 1926.

ist diese Reaktion besonders als Voruntersuchung sehr wertvoll. Bei negativem Ausfall der Prüfung ist die Frage, ob Zitronensäure vorhanden ist, mit Bestimmtheit zu verneinen, bei positivem ist die Möglichkeit hierfür gegeben. Der endgültige Beweis kann durch nähere Untersuchung des Quecksilbersalzes oder durch eine andere Methode erbracht werden. *O. Reichard* wendet hierzu die Stahresche Reaktion, die auf dem bereits erwähnten Verhalten der aus Zitronensäure entstehenden Acetondicarbonsäure gegenüber Brom beruht, an. Dieses Verhalten ist derart charakteristisch, dass damit ein empfindlicher Nachweis der Zitronensäure namentlich gegenüber anderen Pflanzensäuren gegeben ist.

Auf die Untersuchungstechnik soll später eingetreten werden. Hier sei lediglich hervorgehoben, dass schon vor *O. Reichard*, wie bereits bemerkt, *R. Kunz*²⁵⁾ (1914) und *C. von der Heide*²⁶⁾ (1921) auf die grossen Vorteile der Stahreschen Reaktion hingewiesen haben. *C. von der Heide* stellte an 9 einwandfreien Weinen aus den Lagen der Staatlichen Lehranstalt Geisenheim Zitronensäurewerte von 0,085 bis 0,164 Promille fest.

O. Reichard versäumte nicht, auf Grund seiner Erfahrungen auf den Umstand hinzuweisen, dass die in der Literatur niedergelegten Untersuchungsergebnisse über das Vorkommen von Zitronensäure in Traubenmost und Wein mangelhaft seien. Ihre Beweiskraft sei erheblich dadurch abgeschwächt, dass sie nicht einheitlich nach einer anerkannt zuverlässigen Methode gewonnen wurden, sondern meist nach solchen, die heute nicht mehr als einwandfrei und sicher gelten können.

Kurz darauf veröffentlichte *O. Reichard*²⁷⁾ eine Arbeit über den Zitronensäuregehalt von 1925er Pfalzweinen. Die Zitronensäure wurde nach dem Stahre-, Kunz-, von-der-Heide-Verfahren bestimmt und als Zitronensäure mit Kristallwasser berechnet.

Er ermittelte in Weissweinen 0 bis 0,35, in Rotweinen 0 bis 0,10 und in mit Zuckerwasser gestreckten Weinen, die wie die übrigen Produkte deutscher Herkunft waren, 0,06 bis 0,42 g Zitronensäure im Liter.

1927 berichteten *A. Heiduschka* und *C. Pyriki*²⁸⁾, dass sie in 1926er sächsischen Mosten und Weinen nach dem von *O. Reichard* beschriebenen Stahre-, Kunz-, von-der-Heide-Zitronensäureverfahren Werte von 0,13 bis 0,22 g im Liter gefunden hatten. In einer andern Gruppe von sächsischen Weinen aus den Jahren 1923 bis 1925 fanden sie teils Weine ohne Zitronensäure, teils solche mit Spuren, teils Weine mit 0,05 bis 0,22 g Zitronensäure im Liter. In 15 Einfuhrweinen ermittelten sie folgende Werte:

²⁵⁾ l. c.

²⁶⁾ l. c.

²⁷⁾ Z. U. L. 52, 318, 1926.

²⁸⁾ Z. U. L. 54, 466, 1927.

Nr.	Weinart	Land	Zitronensäure g i. L
1.	1921er Erlauer Burgunder	Ungarn	0,09
2.	Roter Tischwein	Italien	0,04
3.	Madeira	Madeira	Spuren
4.	Portwein	Oporto	0,17
5.	1924er Muskateller	Griechenland	0,24
6.	Cherry	Spanien	0,23
7.	Tokayer	Ungarn	0,22
8.	1923er Tokayer	Ungarn	0,27
9.	Ruster	Ungarn	0,20
10.	1923er weisser Porto	Frankreich	0,04
11.	1924er roter Porto	Frankreich	0,20
12.	Samos	Griechenland	0,03
13.	Rotwein	Frankreich	0,88
14.	Weisswein	Frankreich	0,22
15.	Malaga	Spanien	0,05

Dieselben Autoren überprüften ferner die Angaben von *R. Kunz*²⁹⁾, wonach Weinhefe bei der Gärung Zitronensäure geben könne, und fanden, dass Reinzuchtweihenfen weder Zitronensäure bilden noch verbrauchen. Die Frage, inwieweit andere Mikroorganismen der Gärungsflora dafür in Frage kommen, lassen die Autoren offen. Derartige Prozesse scheinen jedoch niemals im Vordergrund zu stehen.

Die Versuche von *A. Heiduschka* und *C. Pyriki* bestätigen die Beobachtungen von *O. Reichard*, dass Zitronensäure, wenn auch in kleinen Mengen, als natürlicher Bestandteil in Most und Wein vorkommt.

Später berichten *A. Heiduschka* und *C. Pyriki*³⁰⁾ über den Zitronensäuregehalt der Trauben in verschiedenen Reifestadien. Sie fanden auch in unreifen Trauben Zitronensäure, und zwar in Mengen von 0,040 bis 0,199 g im kg Trauben. Während der Entwicklung der Trauben vom unreifen zum vollreifen Stadium, in dem der Rückgang der titrierbaren Säure feststellbar ist, bleibt der Zitronensäuregehalt im allgemeinen nahezu unverändert.

In 1928er Weinmosten Sachsens stellten sie Zitronensäuremengen von 0,055 bis 0,225 g im Liter fest. Die Stahre-, Kunz-, von-der-Heide-Methode wurde auch in diesen Fällen angewandt und als brauchbar befunden. Die Werte erscheinen jedoch als etwas zu niedrig. *Heiduschka* und *Pyriki* schlagen daher einen Korrektionszuschlag von 0,030 g je Liter vor.

1931 berichtete *C. Wilhelm*³¹⁾ über den Nachweis von Beerenweinen in Rot- und Dessertweinen, der auf das Vorkommen von Zitronensäure in Beerenobst sich stützt. Auch dieser Autor arbeitet mit dem Pentabromacetoneverfahren von Stahre, Kunz, von der Heide. In der gleichen Arbeit gibt er Zitronensäurebestimmungen in Traubenweinen bekannt, die 0 bis 0,36 g Zitronensäure im Liter ergaben. Zwei als «Dessertwein» bezeichnete

²⁹⁾ l. c.

³⁰⁾ Z. U. L. 58, 378, 1929.

³¹⁾ Z. U. L. 62, 482, 1931.

Proben mit 5,64 bzw. 7,89 g Zitronensäure im Liter erwiesen sich bei der nähern Untersuchung als reine Weine aus Johannisbeeren.

1933 veröffentlichte *W. Bartels*³²⁾ eine neue Methode zur Bestimmung der Zitronensäure, die auf der Ueberführung der aus Zitronensäure erhaltenen Acetondicarbonsäure in Aceton nach *K. J. Kogan*³³⁾ beruht. Das Verfahren wurde von *K. Täufel* und *F. Mayr*³⁴⁾ verbessert.

W. Bartels fand nach dieser Methode in Einfuhrweinen 0 bis 0,58 g Zitronensäure im Liter.

K. Täufel und *F. Mayr* fanden nach der gleichen Methode in Uebereinstimmung mit den Befunden von *W. Bartels* in inländischen und ausländischen Weinen Zitronensäuregehalte zwischen den Grenzen von 0,13 bis 0,51 g im Liter.

1933 wurden auch in der Schweiz wieder Zitronensäurebestimmungen in Weinen, und zwar von *Th. von Fellenberg*³⁵⁾ durchgeführt. *v. Fellenberg* bezeichnet die Methode von *Bartels* als zu kompliziert und wandte nach eingehenden Versuchen ebenfalls das Stahresche Pentabromacetonverfahren an. In 4 Weissweinen aus der Pfalz erhielt er die folgenden Werte:

Nr.	Weinbezeichnung	Zitronensäure g i. L
1.	Edenkoben	0,33
2.	Ungstein	0,17
3.	Direnstein	0,07
4.	Bissersheim	0,38

In Schweizerweinen fand er folgende Werte (1. bis 10. Weine der Versuchsstation Lausanne, 11. bis 14. Weine der Versuchsstation Wädenswil):

Nr.	Weinbezeichnung	Zitronensäure g i. L
1.	Pully 1929, weiss	0,23
2.	Pully 1932 »	0,20
3.	Pully 1932 »	0,14
4.	Riesling-Silvaner, weiss	0,16
5.	Aigle 1932, weiss	0,19
6.	Seibel 1000, 1932, Schiller	0,04
7.	Rouge Pont-venant 1931	0,04
8.	Rouge Pont-venant 1932	0,04
9.	Rouge Mélange 1931	0,27
10.	Rouge Mélange XVI 1932	0,15
11.	Riesling-Silvaner 1932	0,15
12.	Sternenhalder 1932, weiss	0,20
13.	Clevner 1931	0,26
14.	Clevner 1931	0,44

Zu diesen Werten ist zu bemerken, dass *von Fellenberg* zur Umrechnung des gewogenen Pentabromacetons auf Zitronensäure (g i. L) den Faktor 0,52

³²⁾ Z. U. L. 65, 1, 1933.

³³⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 80, 112, 1930.

³⁴⁾ do. 93, 1933.

³⁵⁾ Diese Zeitschr. 24, 142, 1933.

angibt, während zur Umrechnung von Pentabromaceton auf Zitronensäure, wasserfrei, der Faktor 0,424 und auf Zitronensäure + 1 aq. der Faktor 0,464 verwendet werden sollte. Die von *v. Fellenberg* gefundenen Zitronensäurewerte sind daher offenbar etwas zu hoch.

Ein neues Pentabromacetonverfahren zur Bestimmung der Zitronensäure im Wein teilten 1934 *P. Berg* und *G. Schulze*³⁶⁾ mit. Nach deren Versuche findet sich in deutschen Weinen Zitronensäure, wenn überhaupt vorhanden, nur in geringer Menge (bis etwa 0,2 g im Liter) vor. Diesen Befunden stehen die Beobachtungen derselben Autoren an nicht deutschen Weinen gegenüber, bei denen zwar neben zitronensäurefreien auch Weine mit nur geringem Gehalt an Zitronensäure angetroffen wurden, die aber doch so häufig grosse Mengen von Zitronensäure enthielten, dass unbedingt auf einen absichtlichen Zusatz geschlossen werden muss. An erster Stelle stehen hier weisse Bordeaux-Weine, bei denen *Berg* und *Schulze* über 2 g Zitronensäure im Liter, in einem Fall sogar 3,7 g im Liter feststellten. Bei diesen Weinen handelt es sich zweifellos um solche, die mit Zitronensäure versetzt worden sind!

Verfahren von O. Reichard.

Als weitere Arbeit auf diesem Gebiete ist diejenige von *O. Reichard*³⁷⁾ über «Bestimmung der Zitronensäure als Pentabromaceton und ihre Anwendung auf Wein» zu erwähnen. *O. Reichard* unterzog die Bildung von Pentabromaceton aus Zitronensäure über Acetondicarbonsäure einer sehr eingehenden Untersuchung, und es gelang ihm, den Reaktionsverlauf dermassen zu leiten, dass für lebensmittelpolizeiliche Verhältnisse befriedigende Werte erhalten werden. Die von *O. Reichard* empfohlene Arbeitsweise zerfällt in eine Vorprüfung mit Mercurisulfatlösung, entsprechend der Denigès-Reaktion, und in eine Bestimmung der Zitronensäure als Pentabromaceton, entsprechend dem Stahre-, Kunz-, von-der-Heideschen Verfahren. Das Verfahren ist in der Arbeit von Reichard ausführlich beschrieben, sodass darauf verwiesen werden kann.

Zu seinem Verfahren veröffentlichte *O. Reichard* eine ganze Reihe von Beleganalysen, die für die Zuverlässigkeit der Methode sprechen. Es bietet durch Verbindung des Verfahrens von Denigès (Ausfällen der Zitronensäure als Quecksilbersalz der Acetondicarbonsäure) mit demjenigen von Stahre (Ausfällen der Zitronensäure als Pentabromaceton) den Vorteil der Bestimmung der Zitronensäure auf zwei getrennten Wegen, im ersten Fall halbquantitativ, im zweiten Fall quantitativ. Der quantitativen Methode kommt der Wert einer Vorprüfung zu, die bei negativem Ausfall mit Sicherheit auf Abwesenheit der Zitronensäure schliessen lässt, bei positivem Ausfall über die Grössenordnung der vorhandenen Zitronensäure unterrichtet

³⁶⁾ Z. U. L. 67, 605, 1934.

³⁷⁾ do. 68, 138, 1934.

und den Weg weist, ob das langwierige Pentabromacetonverfahren durchzuführen ist.

Das Verfahren wurde im Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich überprüft und als zuverlässig befunden. Die erhaltenen Werte dürften bisweilen eher etwas zu niedrig ausfallen, jedoch kommt den Unterschieden lebensmittelpolizeilich keine Bedeutung zu. An Stelle der von O. Reichard angegebenen 40 cm³ Kaliumpermanganatlösung arbeiten wir in der Regel nur mit 25 cm³ *).

Analysen.

Im Laufe eines Jahres wurden im Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich eine ganze Reihe von im freien Handel vorgefundenen Weinen auf Zitronensäure untersucht. Die Resultate sind nachstehend zusammengestellt:

Zollweine.

	Zitronensäure krist. g/L		Zitronensäure krist. g/L
Rotwein, franz.	0,18	Vino rosso Chianti	Spuren
Rotwein, franz.	0,23	Vino rosso Chianti	Spuren
Rotwein, ital.	0,15	Vino rosso Chianti	Spuren
Rotwein, ital.	0	Naturwein, weiss, ital. . . .	Spuren
Naturwein, rot, ital.	ca. 0,2	Naturwein, rot, ungar. . . .	Spuren
Naturwein, rot. ital.	Spuren	Naturwein. rot. ungar. . . .	ca. 0,4

Inländische Weine, weiss.

Lattenberger	0,20	Neuenburger	ca. 0,2
Neuenburger	0,11	Neuenburger	0,2—0,3
Neuenburger	ca. 0,4	Neuenburger	Spuren
Neuenburger	ca. 0,4	Etoile d'or	ca. 0,2

*) Inzwischen erschien die Dissertation von H. Sommer, Beiträge zur Analyse der Zitronensäure, Dresden 1935, die u. a. auch die Ueberprüfung der Methode von Reichard zum Gegenstand machte. Sommer erhielt in reinen Zitronensäurelösungen einwandfreie, bei den zwei aufgeführten Weinen jedoch zu niedrige Werte (durchschnittlich 11%). Wenn das Pentabromaceton statt durch Wägung jodometrisch bestimmt wurde, erhielt er auch bei Wein einen guten Mittelwert. Die Fehldifferenz von 11% steht mit den mehr als 50 Beleganalysen von Reichard nicht im Einklang. In einer ersten Kontrollreihe mit Weinen erhielten wir um 5% zu niedrige Werte. In einer zweiten Reihe fanden wir folgende Zitronensäuremengen (Zitronensäure kristallisiert g/L):

	Weisswein	Rotwein
ber.:	0,57	0,57
gef.:	0,52	0,56
ber.:	1,07	1,07
gef.:	0,97	0,95
ber.:	1,57	1,58
gef.:	1,36	1,40
ber.:	3,07	3,07
gef.:	2,45	2,67

Da nach der Vorschrift von Reichard nicht mehr als 0,1 g Zitronensäure in Arbeit genommen werden darf, müssen bei Weinen mit mehr als 0,1 g Zitronensäure im Liter statt der 100 cm³ entsprechend kleinere Mengen verarbeitet werden, wodurch mit steigendem Zitronensäuregehalt das Endresultat infolge der Multiplikation der gefundenen Mengen Pentabromaceton mit grossen Faktoren ungünstiger wird. Beim kritischen Gehalt von 0,5 g/L würde selbst ein Fehler von 11% (nach Sommer) 0,055 g/L pro Liter entsprechen, was aber lebensmittelpolizeilich nicht in Betracht fällt.

Twanner	ca. 0,2	Fendant	Spuren
Fendant	ca. 0,1	Fendant	ca. 0,2
Fendant	0	Fendant	0,13
Fendant	ca. 0,2	Waadtländer	ca. 0,1

Schiller.

Buchser	ca. 0,1	Buchser	Spuren
-------------------	---------	-------------------	--------

Inländische Weine, rot.

Hallauer Beerli	0,28	Malanser	0,15
Hallauer	Spuren	Balgacher	Spuren
Hallauer	ca. 0,2	Wollishofer, 1934	0
Hallauer	Spuren	Clevner	0,17
Weininger	Spuren	Dôle de Sion	0,10
Neftenbacher	Spuren	Dôle de Sion	Spuren
Neftenbacher	ca. 0,2	Dôle de Sion	Spuren
Flaacher	Spuren	Rotwein	ca. 0,1
Freiensteiner	Spuren	Rotwein	ca. 0,1
Bernecker Süsdruck	Spuren	Rotwein	Spuren
Maienfelder Beerli	Spuren	Tischwein	Spuren
Fläscher	ca. 0,3	Tischwein	Spuren

Ausländische Weine, weiss

Liebfrauenmilch	0,23	Weisswein, ital.	ca. 0,1
Markgräfler Edelwein	Spuren	Weisswein, ital.	ca. 0,1
Tigermilch	ca. 0,2	Katalogner	0,29
Asti moscato	0	Villafranca	0
Asti moscato	ca. 0,4	Villafranca	ca. 0,1
Vino bianco dolce	unter 0,2		

Ausländische Weine, rot.

Montagner, 1933	0,30	Vino Toscano	ca. 0,1
Montagner	Spuren	Vino Toscano	ca. 0,1
Montagner	0,28	Chianti Ruffino	0,14
Montagner	Spuren	Chianti Ruffino	0,22
Montagner	Spuren	Chianti	Spuren
Montagner	Spuren	Chianti	Spuren
Montagner	ca. 0,1	Chianti del Paradiso	Spuren
Montagner	ca. 0,1	Chianti	Spuren
Rosé	0,21	Chianti Ruffino	0,17
Chile	0,12	Chianti	Spuren
Chile	0	Chianti	Spuren
Freisa	0	Chianti	Spuren
Nebiolò	0	Chianti	ca. 0,2
Wein, ital.	ca. 0,2	Chianti	ca. 0,2
Wein, ital.	ca. 0,2	Chianti	ca. 0,2
Wein aus Fiume	Spuren	Chianti	ca. 0,2
Wein aus Fiume	Spuren	Chianti	ca. 0,1
Frascati	Spuren	Chianti	0
Frascati	Spuren	Chianti	unter 0,1
Lambrusco	0,33	Chianti	ca. 0,2
Lambrusco	0,26	Chianti	ca. 0,3
Vino filtrato dolce	ca. 0,1	Chianti	ca. 0,1
Toscaner, 1934	0,11	Chianti	ca. 0,2

Chianti	ca. 0,2	Kalterersee	Spuren
Chianti	unter 0,1	Kalterersee	Spuren
Chianti	Spuren	Kalterer	Spuren
Chianti	Spuren	Kalterer	Spuren
Chianti	unter 0,1	Tiroler	0,16
Chianti	ca. 0,2	Tiroler	0,12
Veltliner	Spuren	Tiroler	Spuren
Veltliner	0,10	Laitacher, 1934	0
Veltliner, 1930	Spuren	St. Magdalener, 1934	Spuren
Veltliner	Spuren	St. Magdalener	Spuren
Veltliner Sassella	Spuren	St. Magdalener	0,1
Barbera	0,11	St. Magdalener	Spuren
Barbera	0,37	St. Magdalener	0,1
Barbera	Spuren	St. Magdalener	Spuren
Barbera	ca. 0,1	Lagrein Kretzer, 1934	0,10
Barbera	Spuren	Lagrein	Spuren
Barbera	0,11	Lagrein	Spuren
Grignolino	0,16	Montagner, span.	Spuren
Rosé, ital.	0,17	Montagner, span.	0,27
Naturwein, ital.	0,04	Montagner, span.	0,02
Naturwein, ital.	0,05	Montagner, span.	Spuren
Naturwein, ital.	0,09	Montagner, span.	ca. 0,1
Naturwein, ital.	Spuren	Montagner, span.	ca. 0,1
Neumarkt Bozen	0,4	Montagner, span.	ca. 0,2
Marzemino	ca. 0,1	Monovar Alicante	0,20
Marzemino	ca. 0,1	Rosé, span., 1933	0,29
Kalterer, 1934	Spuren	Coupierwein, span.	Spuren
Kalterer, Seewein	Spuren	Rosé Pedresa	0,23
Kalterer, Seewein	Spuren	Rosé Castilla, 1933	0
Kalterer, Seewein Auslese	0,13	Rosé San Severo	0,20
Kalterer, Seewein	0,13	Cabarnet, St. Anna, Auslese, 1934	0,38
Kalterer	0,15	Rosé, ungar.	0,14
Kalterer, Seewein Auslese	0,15	Ungarwein	0,16
Kalterersee	ca. 0,1	Burgunder	ca. 0,2

Ein spanischer Rotwein (Zollwein) enthielt 0,42, ein Reggiano 0,43, ein Barbera 0,48, ein Rosé Conde 1933 (span.) 0,55 und ein Genfer-Wein 0,45 g Zitronensäure im Liter. Bei zwei Chiantiweinen wurden ca. 0,6 g Zitronensäure im Liter gefunden.

Die in der vorliegenden Arbeit wiedergegebene Zusammenstellung von Zitronensäurebestimmungen in Weinen, die über eine Zeitspanne von rund 50 Jahren sich erstrecken, ergibt einwandfrei, dass Zitronensäure als normaler Weinbestandteil vorkommen kann*). Die Menge tritt im Vergleich zur Gesamtsäure weit zurück. Wovon sie abhängt, ist, wie unten noch gezeigt werden wird, vorerst nicht abgeklärt. Ueber die beobachteten Höchstwerte gibt die Tabelle Aufschluss, in der Werte von verdächtigen Weinen und von solchen, die einen Zitronensäurezusatz sicher erfahren hatten, so-

*) Diese Ansicht wird neuerdings auch von *J. Flamand*, Biochemie Oenologique, Annales de la Société des Brasseurs pour l'Enseignement Professionnel, Okt.-Dez. 1935, vertreten.

wie Weine alter Jahrgänge und von edelfaulen Trauben teils nicht berücksichtigt, teils in Klammern gesetzt sind.

	Zitronensäure g i. L		Zitronensäure g i. L
Borgmann	0,03	Reichard	0,42
Astruc	0,5	Heiduschka und Pyriki	0,27
Blarez, Denigès, Gayon	0,5 (0,65)	Wilhelm	0,36
Kunz	0,08	Bartels	0,40 (0,58)
Schaffer und Gury	0,17	Täufel und Mayr	0,51
Kreis	0,50	von Fellenberg	0,50
Mutteleit	0,28 (0,64)	Berger und Schulze	0,20
Galanos	0,42	Mohler	0,40*)
von der Heide	0,16		

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass Weine mit über 0,5 g/L auf Zitronensäurezusatz verdächtig sind. Umgekehrt ist aber der Schluss, dass bei einem Zitronensäuregehalt von unter 0,5 g/L kein Zusatz stattgefunden habe, nicht zulässig. Es gibt zitronensäurefreie und zitronensäurearme Weine, ferner kann der niedrige Zitronensäuregehalt auf Verschneiden des Weines oder auf Abbau der Zitronensäure durch Mikroorganismen zurückzuführen sein. Die Zitronensäure wird nicht nur in den Pilzkulturen, in denen sie entsteht, sondern auch durch eine Reihe anderer Organismen abgebaut. Schliesslich ist an das Ausfällen der Zitronensäure als Calciumcitrat durch Umsetzung mit natürlichen oder zugesetzten Calciumverbindungen zu denken. In den Weinen aus Lugano konnte im Sediment vielfach Calciumcitrat nachgewiesen werden.

Biochemie der Zitronensäure.

Biochemisch entsteht Zitronensäure durch die Lebenstätigkeit verschiedener Mikroorganismen (Aspergillaceen, Mucoraceen, Citromyces) im besondern aus Kohlenhydraten (Saccharose, Mannose, Galactose, Fructose, Glucose, Arabinose, Xylose, Glycerose usw.), aus Zuckeralkoholen, aus Essigsäure, Gluconsäure, Dicarbonsäuren (Zuckersäuren), Oxalessigsäure, aus Alkoholen usw. Ebenso vielgestaltig wie die biochemischen Bildungsmöglichkeiten sind die Anschauungen über den Chemismus der Zitronensäureentstehung. Die Schwierigkeit ergibt sich schon aus dem Vergleich der verzweigten C-Ketten der Zitronensäure mit beispielsweise den geraden Ketten der Hexosen. Immerhin stehen sich heute vorwiegend zwei Anschauungen gegenüber. Die erste nimmt Gluconsäure als Zwischenprodukt an, während der zweiten eine dem Haupttypus des Zuckerzerfalls analoge Zuckerspaltung über die C₃-Stufe, Alkohol und Essigsäure zugrunde gelegt wird. Nach der ersten Hypothese müsste Spaltung einer C₆-Kette in eine C₂- und eine C₄-Kette mit Neuverknüpfung dieser beiden erfolgen. Sichere experimentelle Stützen für diese Annahme fehlen.

*) In den Weinen aus der Kunstweinaffäre Zürich-Lugano wurden bis zu 3,2 g Zitronensäure im Liter festgestellt.

*K. Bernhauer*³⁸⁾ hält die primäre Bildung von C₃-Ketten als wahrscheinlicher. Ob dabei die erste Phase des Zuckerabbaus im Prinzip gleich ist, wie bei der Hefe, bleibt noch umstritten.

*J. Flamand*³⁹⁾ hält auf Grund der Tatsache, dass *Aspergillus niger* unter bestimmten Bedingungen fähig ist, aus der Glucose der Traube Zitronensäure zu bilden, mit *M. Schoen*⁴⁰⁾ eine dem Zuckerabbau durch Hefe ähnliche Spaltung des Zuckers durch Schimmelpilze, wenigstens bis zur Aldehydstufe, entsprechend dem Schema $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CH_3CHO + 2 H_2 + 2 CO_2$ als im Bereich der Möglichkeit stehend. Der Wasserstoff würde, statt den Aldehyd zu Alkohol zu reduzieren, zu Wasser oxydiert. Durch Oxydation des Aldehyds entstünden nacheinander Glykolsäure, Oxalsäure und schliesslich Kohlensäure und Wasser, und man hätte zusammenfassend die klassische Formel des Zuckerabbaus.

Glykolsäure wurde bis jetzt in den Zwischenprodukten der Zucker-oxydation nicht gefunden, sie würde aber die Bildung der Zitronensäure durch Umsetzung von drei Molekülen Glykolsäure unter Wasserabspaltung leicht erklären. Das Schema von Schön-Flamand berücksichtigt jedoch die Phosphorylierung nicht und bleibt auch ohnehin wie die übrigen Auffassungen über die Zitronensäureentstehung mehr oder weniger hypothetisch. Der Chemismus der Zitronensäurebildung kann daher heute nicht als restlos gelöst betrachtet werden.

Angesichts dieser bei der Zitronensäurebildung auftretenden komplizierten Verhältnisse können die verschiedenen Zitronensäurebefunde der einzelnen Autoren nicht überraschen, besonders wenn auch noch die mannigfaltigen biochemischen Abbaumöglichkeiten der Zitronensäure, auf die hier nicht näher eingetreten werden kann, in Betracht gezogen werden müssen.

Zitronensäure ist in einigen Ländern zur Kellerbehandlung des Weines zulässig. Gestattet sind in Frankreich, Rumänien und Jugoslawien 50 g, in Italien und Spanien 100 g je hl. In Griechenland darf diese Säure ohne Einschränkung verwendet werden, während sie in Deutschland, Oesterreich und Ungarn zur Kellerbehandlung des Weines verboten ist*). Nach der schweizerischen Lebensmittelverordnung ist die Verwendung von höchstens 50 g reiner kristallisierter Zitronensäure je hl. ausnahmsweise, und zwar ausschliesslich für die Behandlung von Weinen, die vom weissen Bruch oder ähnlichen Krankheiten befallen sind, gestattet**).

Die Zitronensäure soll eine günstige Wirkung auf die Haltbarkeit des Weines ausüben und im besondern das im Wein vorhandene Eisen in Lösung

³⁸⁾ Die oxydativen Gärungen, Springer 1932.

³⁹⁾ l. c.

⁴⁰⁾ M. H. van Laer, La Chimie des Fermentations, Masson 1935.

*) Nach *P. Berg* und *G. Schulze*, Z. U. L. 67, 605, 1934.

***) Nach dem Handelsvertrag zwischen der Schweiz und Italien ist im besondern die Einfuhr von mit organischen Säuren versetzten Weinen verboten.

halten. Vielfach wird der Zitronensäure eine konservierende Wirkung zugesprochen. Die verhältnismässig hohe Dissoziationskonstante kann den Farbstoff des Weines feuriger erscheinen lassen, was besonders bei südlichen Weinen bevorzugt wird.

Zusammenfassung.

1. An Hand einer Literaturübersicht und auf Grund eigener Versuche wird gezeigt, dass Zitronensäure als normaler Weinbestandteil vorkommen kann.

2. Weine mit über 0,5 g Zitronensäure im Liter sind auf Zitronensäurezusatz verdächtig. Mengen unter 0,5 g schliessen jedoch einen Zitronensäurezusatz nicht aus.

3. Es wurden die biologischen Entstehungs- und Abbaumöglichkeiten der Zitronensäure kurz besprochen und auf die Weingesetzgebungen der verschiedenen Länder bezüglich der Verwendung der Zitronensäure als Kellerbehandlungsmittel hingewiesen.

Die Ueberprüfung der Reichhard'schen Methode erfolgte gemeinsam mit Herrn Dr. *E. Helberg*, der auch einen Teil der Weinanalysen ausführte. Die übrigen Weine wurden von den Herren *E. Ertel* und Dr. *J. Hartnagel*, sowie von Fräulein *H. Volkart* und Fräulein *M. Günthart* analysiert.

Konstitutionelle und analytische Eigenschaften des Kirschwasserbuketts.

Von Dr. H. MOHLER und Dr. W. HÄMMERLE.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Kirschwasser¹⁾ konnten wir die frühere Beobachtung einer charakteristischen Verseifungszahl des das Bukett aufweisenden Anteils bestätigen. Der Ausarbeitung einer darauf sich gründenden Konventionsmethode stand die Schwierigkeit der quantitativen Erfassung des Buketts und dessen Abtrennung von Begleitstoffen entgegen. Nach zahlreichen und langwierigen Versuchen war es schliesslich möglich, ein vorerst noch kompliziertes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Buketts auf Grund der Verseifungszahl zu erhalten. Wir suchten jedoch nach einer Vereinfachung und setzten deshalb die Versuche zur weitem Konstitutionsermittlung des Buketts fort. Dabei wurde festgestellt, dass ein Bukettanteil Jod und Brom verbraucht und bei gewöhnlicher Temperatur mit Platinoxid als Katalysator sich leicht hydrieren lässt. Aus dem Verseifungsrückstand dieses Bukettanteils fassten wir einen nicht

¹⁾ *H. Mohler*, Spektrophotometrische Untersuchungen über Kirschwasser. Diese Zeitschrift **25**, 8 (1934). *H. Mohler*, Ueber Kirschwasser, Mitteilung I, Z. U. L. **68**, 241 (1934). *H. Mohler* und *F. Almasy*, Ueber Kirschwasser, Mitteilung II, Z. U. L. **68**, 500 (1934). *H. Mohler* und *W. Hämmerle*, Ueber die Bukettstoffe des Kirschwassers. Diese Zeitschr. **26**, 1 (1935). *H. Mohler* und *W. Hämmerle*, Ueber Kirschwasser, Mitteilung III, Z. U. L. **70**, 329 (1935).