

Eisenbestimmung in Wein : Ueberprüfung von Schnellmethoden auf ihre Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit für den Praktiker

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **53 (1962)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982549>

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.

Eisenbestimmung in Wein

Ueberprüfung von Schnellmethoden auf ihre Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit für den Praktiker

Von *H. Hadorn*

(Laboratorium VSK, Basel)

Der Eisenbestimmung in Wein kommt öfters große Bedeutung zu, weil erhöhte Eisengehalte verschiedene Fehler verursachen können. Von den Kellermeistern recht gefürchtet ist der sogenannte weiße Bruch. Blank filtrierte Weine trüben sich oft nach Wochen in den Flaschen infolge kolloidaler Ausscheidungen von Ferriphosphat. Der Kellermeister sollte daher über den Eisengehalt der ihm anvertrauten Weine orientiert sein.

Für die Praxis erwünscht wäre ein einfaches Verfahren, nach dem mit möglichst geringem Arbeitsaufwand der Eisengehalt einigermaßen zuverlässig vom Kellermeister bestimmt werden könnte.

Die Firma *Xavier Lambert*, Paris, vertreibt ein sogenanntes Ferrometer, mit dem sich der Eisengehalt angeblich auf denkbar einfachste Weise bestimmen lasse. Die Methode beruht auf einer Schönung des Weines mit Kaliumferrocyanid. Den in 50 ml Wein gebildeten blauen Niederschlag läßt man sedimentieren und liest nach 24 Stunden sein Volumen im unten verengten und kalibrierten Teil des Ferrometers ab. Die Teilung ist derart, daß direkt der Eisengehalt in mg/l abgelesen werden kann. Wir haben jedoch wiederholt beobachtet, daß sich größere Unstimmigkeiten ergaben zwischen den vom Kellermeister mit dem Ferrometer gefundenen Eisengehalten und den im Laboratorium photometrisch ermittelten Werten. Eine Ueberprüfung der Methode drängte sich auf.

Kürzlich ist von *Rentschler* und *Tanner*¹ eine Schnellmethode zur Eisenbestimmung in Wein veröffentlicht worden, die ebenfalls auf einer Blauschönung beruht. Diese Methode, die für die Praxis geschaffen wurde, sollte daher auch in unsere Untersuchungen einbezogen werden. Für die Bundesrepublik Deutschland wurden bereits etwas früher Vorschriften² zur Untersuchung von Wein und ähnlichen alkoholischen Erzeugnissen erlassen. Die *Methode zur Bestimmung des Kaliumferrocyanidbedarfes für die Blauschönung von Wein* ist ganz ähnlich wie die Methode *Rentschler* und *Tanner* mit dem Unterschied, daß bei der deutschen Methode die Schönungsversuche in Reagensgläsern mit je 10 ml Wein durchgeführt werden, während *Rentschler* und *Tanner* je 100 ml Wein benutzen.

Wir haben den Eisengehalt in 4 verschiedenen Rotweinen, die gelegentlich zum Trübwerden neigen, nach 3 Methoden untersucht. Es waren dies

1. Ferrometermethode nach *Xavier Lambert*
2. Schönungsmethode von *Rentschler* und *Tanner*
3. Photometrische Methode mit α, α' -Dipyridyl.

Bei der Ferrometermethode hielten wir uns genau an die dem Gerät mitgelieferte Vorschrift der Firma *Xavier Lambert*. Die Methode *Rentschler* haben wir für unsere Zwecke geringfügig modifiziert, ohne jedoch wesentliche Änderungen vorzunehmen.

Die photometrische Methode mit α, α' -Dipyridyl stammt von *Schulek* und *Floderer*³. Sie wurde in unserem Laboratorium speziell für Getränke-Analysen umgearbeitet und wird seit Jahren zur Eisenbestimmung in Wein benützt. Die Methode wurde mehrfach kontrolliert und darf als genau und unbedingt zuverlässig gelten, sie ist jedoch etwas umständlich und erfordert ein Präzisionsphotometer. Für den Praktiker kommt sie deshalb wohl kaum in Frage.

Die genauen Arbeitsvorschriften, wie sie von uns benutzt wurden, finden sich im Abschnitt «Methodik».

Besprechung der Resultate

In der Tabelle 1 sind die nach den 3 Methoden gefundenen Resultate zusammengestellt.

Die *Ferrometermethode* nach *Xavier Lambert* gab bei allen 4 Weinen den gleichen Eisengehalt von 14 mg/l, obwohl der wahre Eisengehalt (spektralphotometrisch ermittelt) beim *Costa del Sol* 12 mg und beim *Pampano* nur

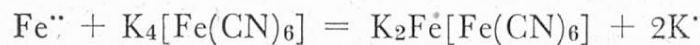
Tabelle 1
Eisengehalt (in mg/l) von spanischen Rotweinen
nach verschiedenen Methoden bestimmt

Methode	Rosé	Montagne	Costa del Sol	Pampano
1. Mit Ferrometer nach <i>Xavier Lambert</i>	14	14	14	14 15
2. Blauschönungsmethode <i>Rentschler</i> und <i>Tanner</i>	11 10—12 10	10 10	12	10 8
3. Spektralphotometrische Methode mit α, α' -Dipyridyl	10,0 10,1	10,0 9,8	11,9 12,4	8,0 8,0 7,9

8 mg betrug. Der relative Fehler dieser Methode kann demnach mehr als 75 % ausmachen. Auch vom Praktiker muß diese Methode als zu ungenau und unzuverlässig beurteilt werden.

Die Ungenauigkeit der Ferrometermethode ist im Grunde leicht zu verstehen, wenn man sich mit dem Wesen der Blauschönung vertraut macht. Auf Zusatz von Kaliumferrocyanid (Fällungsreagens) zum Wein wird dreiwertiges

Eisen als Berlinerblau gefällt $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$. Im Wein liegt das Eisen vorwiegend in zweiwertiger Form vor. Dieses reagiert mit Kaliumferrocyanid nach folgender Gleichung:



Das zuerst als weißer oder hellblauer Niederschlag ausfallende Kalium-Eisen-(2)-Ferrocyanid geht unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs langsam in Berlinerblau über. Je nach Oxydationsgrad des Eisens und dem Gehalt an schwefliger Säure des Weines wird der bei der Blauschönung ausgefällte Niederschlag eine andere Zusammensetzung aufweisen. Der mit Kaliumferrocyanid erzeugte Niederschlag hat zudem die Eigentümlichkeit, verschiedene Stoffe des Weines, wie Eiweiß und Gerbstoffe, adsorptiv mitzureißen. Man denke etwa an die in der Lebensmittelanalytik vielfach angewandte Carrez-Klärung mit Kaliumferrocyanid und Zink-Ionen. Durch all diese Umstände kann das Sedimentationsvolumen des zuerst kolloiden, dann sehr voluminösen, flockigen Niederschlages beeinflusst werden.

Die *Blauschönungsmethode nach Rentschler* gibt durchwegs gut brauchbare Resultate, die befriedigend bis sehr gut mit dem wahren Eisengehalt übereinstimmen. Bei einiger Uebung läßt sich der Eisen- bzw. der Schwermetallgehalt nach dieser Methode auf 1 bis 2 mg genau bestimmen, was für die Praxis durchaus genügt.

Es muß erwähnt werden, daß mit dieser Methode nicht nur das Eisen, sondern auch andere Schwermetalle, wie Kupfer, Zink, Blei, erfaßt werden. Diese Methode wird daher meistens etwas höhere Werte liefern als die kolorimetrische Eisenbestimmung.

Die *kolorimetrische Methode* mit α, α' -Dipyridyl darf als eine der genauesten kolorimetrischen Eisenbestimmungen gelten. Nach unseren Erfahrungen beträgt die Versuchsstreuung (relative Standardabweichung) etwa $\pm 2\%$.

Methodik

1. Ferrometermethode nach Xavier Lambert

Prinzip

50 ml Wein werden mit Kaliumferrocyanid versetzt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden wird das Volumen des gebildeten Niederschlages abgelesen.

Reagenzien

Flasche mit «Reactif», bestehend aus einer ca. 10%igen wässrigen Lösung von Kaliumferrocyanid.

Apparatur

Ferrometer Xavier Lambert.

Das Gefäß faßt 50 ml Wein und ist im unten verengten Teil kalibriert.

Ausführung der Bestimmung

Das Ferrrometer wird mit dem zu untersuchenden filtrierten Wein bis zur Marke bei 50 ml gefüllt, dann mit 10 Tropfen «Reactif» versetzt, der Tubus mit der Hand verschlossen und der Inhalt gut gemischt. Nach 24 Stunden ruhigem Stehen wird das Volumen des gebildeten Niederschlages abgelesen.

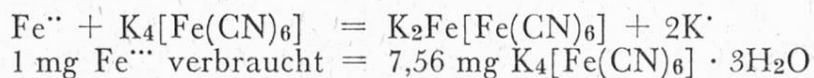
2. Methode Rentschler und Tanner

Schwermetall (Eisen)bestimmung durch Blauschönung

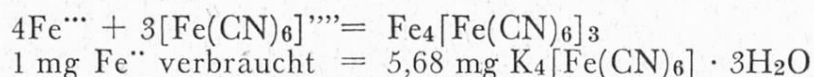
Prinzip

In einer Reihe von Versuchen werden Weinproben mit genau bekannten Mengen Kaliumferrocyanid geschönt, wobei Metalle, hauptsächlich Eisen, als Ferrocyanide ausgefällt werden. Nach dem Aufkochen wird filtriert. In den Filtraten prüft man mit Kaliumferricyanid bzw. mit Eisen(3)salz, welche Proben unterschönt und welche überschönt sind (siehe Bemerkung). Aus dem zur Schönung erforderlichen Kaliumferrocyanid läßt sich der Metallgehalt (in mg Eisen pro Liter) recht genau abschätzen.

Bemerkung. Zweiwertiges Eisen reagiert bei der Blauschönung nach folgender Gleichung:



Dreiwertiges Eisen bildet Berlinerblau nach der Gleichung:



Damit stets unter gleichen Bedingungen geschönt wird, setzt man vor der Schönung Sulfit zu, um sämtliches Eisen zu reduzieren.

Reagenzien

Kaliummetabisulfit (Kaliumpyrosulfit), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Kaliumferrocyanid-Stammlösung. 0,756 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden im 100 ml-Meßkolben in Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. In dunkler Flasche aufbewahrt ist diese Stammlösung haltbar.

Verdünnte Kaliumferrocyanidlösung. Unmittelbar vor Gebrauch wird 1 Teil obiger Stammlösung mit Wasser auf das 10fache Volumen verdünnt. Diese Prüflösung soll jeden Tag frisch bereitet werden. 1 ml dieser Lösung zu 100 ml Wein zugesetzt entfernt eine Menge Schwermetall, die 1 mg Eisen pro 1 Wein entspricht.

Tanninlösung, ca. 0,5 %.

Gelatinelösung, ca. 0,5 %. 0,5 g Gelatine werden während 2 bis 3 Stunden in Wasser vorgequollen, dann unter Erwärmen gelöst und auf 100 ml verdünnt.

Salzsäure, ca. 10 %.

Kaliumferricyanidlösung, zur Prüfung auf Unterschönung ca. 3 ‰. 3 g $K_3[Fe(CN)_6]$ werden in Wasser gelöst und auf 100 ml verdünnt.

Eisen(3)ammonsulfatlösung zur Prüfung auf Ueberschönung, kalt gesättigt. Ca. 80 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ werden in 100 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Man setzt tropfenweise ca. 20 ‰ige Schwefelsäure zu bis zum Verschwinden der braunen Farbe, läßt erkalten und filtriert.

Ausführung der Bestimmung

Schönungsversuche. In der Regel genügt eine Serie von 4 bis 5 Proben. Je 100 ml Wein werden mittels Meßzylinder in 200 ml-Erlenmeyerkolben abgemessen und mit einer Messerspitze voll Kaliummetabisulfit versetzt. Je nach zu erwartendem (oder zu entfernendem) Eisengehalt werden mittels einer 20 ml-Stabpipette steigende Mengen der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung zugegeben. Je 1 ml entfernt 1 mg Eisen/l Wein. Anschließend gibt man bei Weißwein 0,5 ml Tannin- und 0,5 ml Gelatinelösung zu. Bei Rotwein wird keine Tanninlösung, nur 0,5 ml Gelatinelösung zugesetzt.

Wurde beispielsweise der Eisengehalt des Rotweines auf 15 mg/l geschätzt, so werden folgende Mengen zugesetzt:

Probe Nr.		1	2	3
Zu entfernende Menge Fe	mg/l	10	14	18
Zusatz von Ferrocyanidlösung	ml	10	14	18
Zusatz von Gelatinelösung	ml	0,5	0,5	0,5

Die Lösungen werden gut umgeschwenkt, kurz aufgeköcht und durch trockene Faltenfilter filtriert. Die ersten 10 bis 20 ml der Filtrate sind zu verwerfen.

Prüfung auf Ueber- oder Unterschönung. Von jedem Filtrat werden in 2 Reagensgläser je ca. 15 ml abgefüllt und mit ca. 1 ml Salzsäure 10 ‰ angesäuert.

Auf *Unterschönung* prüft man je 1 Probe, indem man ins Reagensglas je 1 Tropfen Kaliumferricyanid plus 1 Tropfen unverdünnte Kaliumferrocyanid-Stammlösung gibt und gut mischt. Bei Unterschönung färbt sich die Lösung dunkler (im Extremfall stark blaue Färbung, evtl. Ausflockung).

Auf *Ueberschönung* prüft man die Proben in den anderen Reagensgläsern mit je 1 Tropfen Eisenammonsulfatlösung. Nach dem Mischen wird beobachtet. Stark überschönte Proben werden stark blau, wenig überschönte etwas dunkler. Alle unterschönten Proben bleiben gleich hell.

Auswertung. Durch Vergleichen sämtlicher Proben läßt sich entscheiden, welche richtig geschönt wurde oder zwischen welchen beiden Proben die richtige Schönung mit vollständiger Entfernung des Eisens liegen müßte. Eventuell wird durch weitere Versuche «eingegabelt».

Die für die richtige Schönung verbrauchte Menge verdünnter Kaliumferrocyanidlösung (in ml) entspricht dem Metallgehalt des Weines, ausgedrückt in mg Eisen pro Liter.

3. Kolorimetrische Methode mit $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl

Prinzip

Die organische Substanz wird durch nasse Oxydation mit Schwefelsäure-Salpetersäure zerstört. Ferriverbindungen werden mit schwefliger Säure zu Ferroverbindungen reduziert. Diese geben mit $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl einen intensiv rot gefärbten Komplex, dessen Intensität im Spektrophotometer gemessen wird.

Reagenzien

Schwefelsäure, 95—97 % für Analyse. In Jenaer Geräteglas aufbewahrt.

Salpetersäure, $D = 1,19$ für Analyse. In Jenaer Geräteglas aufbewahrt.

Schweflige Säure, gesättigte Lösung.

$\alpha\alpha'$ -Dipyridyllösung, 1%ige Lösung in 96 vol.%igem Alkohol. In brauner Flasche aufbewahrt ist das Reagens monatelang haltbar.

Ammoniumacetatlösung, 20 %. Aus Ammoniumacetat für Analyse hergestellt.

Ausführung der Bestimmung

a) *Mineralisieren der Substanz* (nach *Wuhrmann* und *Högl*⁴⁾. In ein Jenaer-Reagensglas, das zuvor sorgfältig mit konzentrierter Säure ausgekocht wurde, pipettiert man genau die in der Tabelle 2 angegebene Menge Wein (meistens 2 ml) ab.

Tabelle 2

Eisengehalt mg pro Liter Wein	Einwaage ml
< 3	3
3—15	2
> 15	1

Jeder Versuch wird mindestens doppelt ausgeführt. Man kocht nun über freier Flamme bei Süßweinen mit hohem Zuckergehalt auf zirka die Hälfte und bei zuckerarmen Weinen möglichst stark bis zur Sirupkonsistenz ein. Zur Vermeidung von Verlusten durch Schäumen wird der obere Teil des Reagensglases mittels der Flamme regelmäßig erwärmt. Falls die Flüssigkeit stark schäumt, wird eine Spur Stearinsäure zugesetzt. Nach dem Einkochen und Abkühlen fügt man genau 0,20 ml konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis die Lösung sich dunkelbraun färbt. Nach dem Abkühlen wird mit genau 0,80 ml konz. Salpetersäure versetzt und das Reagensglas in ein siedendes Wasserbad gestellt. Falls nach kurzer Zeit die Reaktion zu heftig verläuft, kühlt man ein wenig und stellt dann wieder in das siedende Wasserbad. Wenn die Reaktion zu Ende geht (nicht von selbst weiterkocht), fügt man 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure zu und läßt wieder im siedenden Wasserbad stehen, bis auch diese Salpetersäure verbraucht ist. Zu einem Blindversuch mit 0,20 ml Schwefelsäure und 0,80 ml Salpetersäure fügt

man immer genau die gleichen Mengen Salpetersäure, die für die weitere Oxydation des Weines benötigt werden, zu. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung über freier Flamme so weit gekocht, bis sie sich dunkelbraun gefärbt hat. Dann fügt man vorsichtig wieder 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure zu und erhitzt im Wasserbad oder langsam auf freier Flamme weiter. Es wird so lange weiter erhitzt und Salpetersäure zugetropft, bis die Lösung nach völligem Einkochen und deutlichem Entweichen von SO_3 -Dämpfen keine Braun- oder Gelbfärbung mehr aufweist.

Wenn die organische Substanz restlos zerstört ist, was von der Menge an Zucker und anderen organischen Stoffen abhängt und etwa $\frac{1}{4}$ bis 1 Stunde beansprucht, wird abgekühlt. Um eventuell vorhandene Nitrosylschwefelsäure zu entfernen, gibt man ca. 0,3 bis 0,5 ml dest. Wasser zu und kocht nochmals ein bis zum Entweichen von SO_3 -Dämpfen.

b) *Photometrische Bestimmung.* Die mineralisierte Substanz wird mit insgesamt ca. 10 ml dest. Wasser quantitativ in ein 25 ml-Meßkölbchen übergeführt. Der Reihe nach werden folgende Reagenzien zugesetzt, wobei man nach jedem Zusatz gut umschwenkt.

1,5 ml gesättigte schweflige Säure
0,2 ml $\alpha\alpha'$ -Dipyridyllösung
5,0 ml Ammoniumacetatlösung

Die Kölbchen werden verschlossen und mindestens 2 Stunden (oder besser über Nacht) im Dunkeln stehen gelassen. Dann wird auf 25 ml aufgefüllt und die Extinktion spektrophotometrisch in 2 cm-Küvetten bei einer Wellenlänge von 520 m μ gemessen. Zur Kontrolle des Blindversuches werden Hauptversuch und Blindversuch gegen dest. Wasser gemessen.

c) *Eichkurve.* Die Eichkurve wird in analoger Weise nach b) mit steigenden Mengen einer Eisen-Stammlösung (0 bis 50 γ Fe in 25 ml Endlösung) aufgestellt. Die Stammlösung, die in 1 ml 10 γ Fe enthält, wird aus nicht verwittertem Eisenalaun $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ oder aus Mohrschem Salz $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellt.

Die Eichkurve geht durch den Nullpunkt und verläuft für den angegebenen Bereich streng linear.

Berechnung

Der Eisengehalt wird einer Eichkurve entnommen oder mittels eines empirisch bestimmten Faktors berechnet.

Die Kurve der gemessenen Extinktionswerte für bekannte Mengen Eisen verläuft für eine Extinktion von 0 bis 0,500 linear. Der aus dieser Kurve berechnete Faktor für Extinktion 1,000 (in 2 cm-Küvette) beträgt nach eigenen Untersuchungen:

$$\text{Extinktion 1,000} = 83,5 \gamma \text{ Fe in 25 ml Endlösung}$$

Es gilt somit die Formel:
$$\text{Eisengehalt, mg/l Wein} = \frac{(\text{H}-\text{B}) 83,5}{\text{E}}$$

H = Extinktion des Hauptversuches, gemessen gegen Wasser
B = Extinktion des Blindversuches, gemessen gegen Wasser
E = Einwaage des Weines, in ml

Zusammenfassung

1. Es wurden 2 Schnellmethoden zur Eisenbestimmung in Wein überprüft und die Resultate mit den nach der kolorimetrischen Methode mit α,α' -Dipyridyl ermittelten «wahren» Eisengehalten verglichen.
2. Die Ferrometermethode nach *Xavier Lambert* liefert recht unzuverlässige, meistens zu hohe Werte.
3. Die Schnellmethode von *Rentschler* und *Tanner* (Blauschönung) dagegen gibt reproduzierbare Resultate, die gut mit den nach der kolorimetrischen Methode gefundenen «wahren» Eisengehalten übereinstimmen.
4. Die Methode *Rentschler* kann dem Praktiker empfohlen werden, während die an sich noch einfachere Methode *Xavier Lambert* als zu wenig zuverlässig bezeichnet werden muß.

Résumé

1. Examen de 2 méthodes rapides de dosage du fer dans le vin et comparaison de leurs résultats avec ceux donnés par la méthode colorimétrique à l' α,α' -dipyridyle.
2. Les résultats obtenus en utilisant le ferromètre de *Xavier Lambert* sont généralement trop élevés; cette méthode ne peut être recommandée.
3. Des résultats reproductible sont donnés, par contre, par la méthode rapide de *Rentschler* et *Tanner* (collage au bleu); les valeurs ainsi trouvées concordent bien avec celles que donne la méthode colorimétrique précitée. Cette méthode peut être recommandée.

Summary

Comparative examination of the rapid methods for the determination of iron in wine, namely *Xavier Lambert's* method (Ferrometer) and *Rentschler* and *Tanner's* method. The values given by these two methods were compared with those given by the colorimetric α,α' -dipyridyl method. The conclusion is that the method of *Rentschler* and *Tanner* can be recommended.

Literatur

- 1) *Rentschler H.* und *Tanner R.*, Eine praktische Schnellbestimmung des Gehaltes an den durch Kaliumferrocyanid fällbaren Schwermetallen in Getränken. *Schweiz. Zeitschrift für Obst- und Weinbau* **70**, 514 (1961).
- 2) Gesetze und Verordnungen, Beilage zur ZUL **113**, Heft 3, S. 11—39 (1960).
- 3) *Schulek E.* und *Floderer J.*, *Ztschr. analyt. Chemie* **117**, 116 (1939).
- 4) *Wuhrmann H.* und *Högl O.*, *diese Mitt.* **35**, 285 (1944).