

**225. Theodor Paul: Beziehung zwischen saurem Geschmack und Wasserstoffionen-Konzentration.**

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.]

(Eingegangen am 14. August 1916.)

**1. Frühere Versuche und Anschauungen.**

Die Beziehung zwischen dem Geschmack von Säuren und sauren Salzen zu ihrem elektrolytischen Dissoziationsgrade ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen<sup>1)</sup>. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß man wohl bei ein und derselben Säure, wie z. B. Salzsäure, den Grad der Verdünnung durch den Geschmack unterscheiden kann, daß aber beim Vergleich verschieden starker Säuren die gleich sauer schmeckenden Lösungen nicht, wie man erwartet hatte, die gleiche Konzentration an Wasserstoffionen haben, sondern daß die Lösungen der schwächeren Säuren verhältnismäßig zu sauer schmeckten. Außerdem ergab sich, daß die Konzentrationen, bei denen der saure Geschmack noch deutlich wahrnehmbar ist, bei den sauren Natriumsalzen verschiedener aliphatischer Säuren zwischen 0.01 und 0.0025 Mol in 1 l Lösung liegen. Da die Konzentrationen der Wasserstoffionen in diesen Salzlösungen im Verhältnis 1:70 schwanken, so muß man daraus schließen, daß sich die saure Geschmacksempfindung innerhalb viel engerer Grenzen bewegt.

Zur Erklärung dieser Versuchsergebnisse ist zunächst besonders von Louis Kahlenberg<sup>2)</sup> die Annahme gemacht worden, daß auch

- 1) Th. W. Richards, Die Beziehung zwischen dem Geschmack der Säuren und ihrem Dissoziationsgrade: Am. **20**, 121—126 [1898].
  2. Derselbe, Journ. Phys. Chem. **4**, 207—211 [1900].
  3. J. H. Kastle, Geschmack und Stärke der Säuren: Am. **20**, 466—471 [1898].
  4. Louis Kahlenberg, Bull. Univ. of Wis. **2**, 1—31. Ref. Journ. Phys. Chem. **3**, 66 [1899].
  5. Derselbe, Beziehung zwischen dem Geschmack saurer Salze und ihrem Dissoziationsgrade: Journ. Phys. Chem. **4**, 33—37 [1900].
  6. Derselbe, Journ. Phys. Chem. **4**, 533—537 [1900].
  - Vergl. auch:
  7. J. Loeb, Physiologische Untersuchungen über Ionenwirkung: Arch. f. d. gesamte Physiologie **69**, 1—27 [1898].
  8. R. Höber und Fr. Kiesow, Über den Geschmack von Salzen und Laugen: Ph. Ch. **27**, 601—616 [1898].
- 2) Journ. Phys. Chem. **4**, 36 [1900].

die Säureionen (Anionen) am Zustandekommen des sauren Geschmackes beteiligt sind.

Wilhelm Ostwald<sup>1)</sup> hat in Bezug auf die von Th. W. Richards und J. Loeb ausgesprochene Vermutung, daß bei der physiologischen Wirkung der organischen Säuren auch der nicht dissoziierte Anteil eine Rolle spiele, folgende Ansicht ausgesprochen: »Die hier und bei den Geschmacksempfindungen beobachteten Erscheinungen würden sich verstehen lassen, wenn man annähme, daß in den Zellen das Neutralsalz einer mittelstarken Säure vorhanden ist, dessen Anion mit den Wasserstoffionen entsprechend reagiert.«

A. A. Noyes<sup>2)</sup> hat folgende Ansicht ausgesprochen, die sich im wesentlichen der von Th. W. Richards<sup>3)</sup> entwickelten Hypothese anschließt. »Die Stärke der sauren Geschmacksempfindung hängt wahrscheinlich von dem Betrage ab, in dem eine bestimmte chemische Veränderung durch die Säure in den Enden der Empfindungsnerven innerhalb eines kurzen Zeitintervalles hervorgebracht wird. Nur unter der Voraussetzung, daß diese chemische Veränderung durch die Wasserstoffionen katalytisch zustande gebracht wird, kann eine Proportionalität zwischen dem Betrage dieser Veränderung und der Konzentration der genannten Ionen mit Recht erwartet werden. Wenn dagegen die Wasserstoffionen selbst an der Reaktion teilnehmen und durch sie verbraucht werden, so nimmt ihre Konzentration in der Schicht, welche den Nerv unmittelbar berührt, sehr schnell ab, besonders wenn die Säurelösung verdünnt ist; die verbrauchten Wasserstoffionen können nun im Falle einer vollständig dissozierten Säure nur durch die langsame Prozesse der Diffusion und Konvektion ersetzt werden, während im Falle einer konzentrierten, aber nur wenig dissozierten Lösung, durch den augenblicklich verlaufenden Dissoziationsprozeß ein neuer Vorrat an Wasserstoffionen sofort geliefert wird. Nach dieser Hypothese hängt also die Intensität des sauren Geschmackes einer teilweise dissozierten Säurelösung sowohl von der Gesamtkonzentration der Säure wie von der Konzentration der Wasserstoffionen ab; und in dieser doppelten Abhängigkeit finden die bis jetzt ermittelten Tatsachen ihren prinzipiellen Ausdruck.«

Gegen diese Auffassung hat Louis Kahlenberg<sup>4)</sup> die Tatsache geltend gemacht, daß eine Salzsäurelösung, die so schwach ist, daß

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 28, Fußnote auf S. 174 [1899].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 22, 73 [1900]. Vergl. die Referate von A. A. Noyes über die vorgenannten Abhandlungen von Th. W. Richards und Louis Kahlenberg in Ph. Ch. 36, 613–615 [1901].

<sup>3)</sup> Journ. Phys. Chem. 4, 209 [1900].

<sup>4)</sup> Journ. Phys. Chem. 4, 533 [1900].

sie auf gewöhnliche Weise probiert, nicht mehr sauer schmeckt, auch dann keine Geschmacksempfindung hervorruft, wenn sie längere Zeit in Berührung mit der Zunge bewegt wird.

Nach meiner Ansicht genügt das bisher gesammelte Versuchsmaterial nicht, um eine genügend einwandfreie Erklärung für die hier in Frage kommenden Geschmacksvorgänge zu geben. Vor allen Dingen muß darauf hingewiesen werden, daß diese Empfindungen außerordentlich subtiler Natur sind, und daß der Mensch imstande ist, saure Geschmacksempfindungen nur innerhalb sehr enger Grenzen zu unterscheiden. Auch ist es unmöglich zu sagen, daß eine saure Flüssigkeit doppelt oder dreimal so sauer schmeckt, als eine andere. Wir sind nur imstande wahrzunehmen, ob eine Flüssigkeit saurer schmeckt als eine andere.

## 2. Der Säuregrad des Weines.

Diejenige Flüssigkeit, welche in Bezug auf ihren sauren Geschmack bisher am besten erforscht wurde, ist der Wein.

Sein Geschmack wird in erster Linie durch die organischen Säuren beeinflußt, und infolgedessen ist die Säurefrage von ausschlaggebender Bedeutung bei der Beurteilung des Weines. Die Weinchemiker bestimmten bisher die Säure des Weines durch Titration des von Kohlensäure durch Erwärmung befreiten Weines. Diese Bestimmung der »freien Säure« stand jedoch vielfach im Widerspruch mit der Geschmacksprobe, da bei dem Titrationsverfahren die schwachen Säuren, wie z. B. die Essigsäure, in derselben Weise beurteilt werden, wie die, bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen etwa 8-mal stärkere Weinsäure. Außerdem wird die Rückdrängung der Dissoziation der Säuren durch ihre Salze und die gegenseitige Beeinflussung der Säuren gar nicht berücksichtigt. Infolgedessen habe ich in Gemeinschaft mit Ad. Günther<sup>1)</sup> eingehende Untersuchungen über die Säure des Weines ausgeführt und festgestellt, daß es bei der Beurteilung des Säurecharakters des Weines tatsächlich weniger auf die durch Titration festzustellende Säuremenge, als vielmehr auf den Säuregrad ankommt, und daß der Säuregrad identisch ist mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasser-

<sup>1)</sup> Th. Paul und Ad. Günther, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen: Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 23, 1—72 [1905].

Dieselben, Der Säuregrad verschiedener deutscher Weine und seine Beeinflussung durch Zusatz von Wasser und Salzen: ebenda 29, 1—53 [1908].

stoffionen. Dies bedeutete einen grundsätzlichen Unterschied gegenüber der früheren Auffassung.

Da es wünschenswert ist, möglichst exakte Begriffsbestimmungen und brauchbare Maßeinheiten zu besitzen, haben Th. Paul und Ad. Günther für den Säuregrad folgende Definition vorgeschlagen:

Der Säuregrad eines Weines ist die Zahl, welche angibt, wieviel Milligramm-Ion (mg-Ion) Wasserstoffionen ( $H^-$ ) in 1 l Wein enthalten sind.

Diese Konzentrationseinheit wurde u. a. deshalb gewählt, weil sich der Säuregrad der deutschen Weißweine im allgemeinen zwischen 0.17 und 1.61 mg-Ion bewegt, wie von uns bei der Untersuchung von 79 Weinen aus verschiedenen deutschen Weingebieten festgestellt wurde. Diese Säuregrade entsprechen ungefähr der Acidität einer  $1/5000$ - bis  $1/600$ -normalen Salzsäure.

Der Säuregrad des Weines läßt sich nur nach einem Verfahren bestimmen, bei dem der chemische Gleichgewichtszustand der Säuren und ihrer Salze nicht verändert wird. Am geeignetsten hierzu erwies sich die Methode der Zuckerinversion, die darauf beruht, daß der Inversionsvorgang durch das Wasserstoffion katalytisch beschleunigt wird, und daß die Inversionsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen proportional der Wasserstoffionen-Konzentration gesetzt werden kann. Daher ist es möglich, den Säuregrad aus der Inversionsgeschwindigkeit zu berechnen, die man mit Hilfe des Polarisationsapparates mit großer Genauigkeit ermitteln kann. Da der Säuregrad der Weine verhältnismäßig gering ist, und der Inversionsvorgang bei Zimmertemperatur viele Tage und Wochen in Anspruch nehmen würde, muß die Inversion bei wesentlich höherer Temperatur erfolgen. Wir wählten hierzu die Temperatur  $+ 76^\circ$ , die ungefähr der Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs und des Alkohols entspricht, mit denen die Thermostaten als Siedeflüssigkeit beschickt werden. Den nach der Methode der Zuckerinversion ermittelten Säuregrad kontrollierten wir mit Hilfe der Esterkatalyse (Methyl- und Äthylacetat), wobei wir eine sehr befriedigende Übereinstimmung feststellen konnten. Auf diese Weise wurde nicht nur der Säuregrad einer großen Anzahl von Weinen bestimmt, sondern es gelang uns auch eine Reihe von Vorgängen aufzuklären, die in der Weinchemie und in der Praxis eine bedeutende Rolle spielen. So wurde z. B. festgestellt, daß beim Verdünnen der Weine mit Wasser der Säuregrad im Gegensatz zu dem durch Titration ermittelten regelmäßig abnehmenden Säuregehalt nur verhältnismäßig wenig zurückgeht, ja in manchen Fällen sogar etwas zunimmt. Diese überraschende Beobachtung ließ sich mit Hilfe der Theorie von der Rückdrängung der Dissoziation

der Säuren durch gleichionige Salze einwandfrei erklären, und wir konnten die Zusammensetzung von Gemischen organischer Säuren und Salzen berechnen, deren Lösungen beim Verdünnen mit Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen wie der Wein. Auch die zunächst unerklärlich scheinende Tatsache, daß der Säuregrad des Weines bei der Abscheidung von Weinstein, trotzdem also ein sauer reagierender Stoff aus dem Wein entfernt wird, zunimmt, während der durch Titration ermittelte Säuregehalt abnimmt, fand auf diese Weise ihre Erklärung.

### 3. Versuchsbedingungen, die bei der Geschmacksprüfung eingehalten werden müssen.

Wie oben erwähnt, schwankt der Säuregrad der deutschen Weißweine im allgemeinen zwischen 0.17 und 1.61 mg-Ion  $H^-$ . Die Weine mit den geringsten Säuregraden machen bei der Geschmacksprobe den Eindruck, als ob sie keine oder nur äußerst wenig Säure enthalten und diejenigen mit den höchsten Säuregraden schmecken so sauer, daß sie auf der Grenze der Genießbarkeit und Verkäuflichkeit stehen. Daraus geht hervor, daß unsere Geschmacksorgane im allgemeinen nicht imstande sind, ein wesentlich größeres Säuregradgebiet als 1.44 mg-Ion  $H^-$  zu beherrschen, und es ist erklärlich, daß die früher angestellten Geschmacksversuche, bei denen man über jene Grenzen erheblich hinausging, zu keinem mit der Dissoziationstheorie im Einklang stehenden Ergebnis führten. Aber es liegt auch noch ein anderer Grund vor, warum man zu keinen brauchbaren Versuchsergebnissen gelangte. Bei den Prüfungen verschiedener Säuren muß berücksichtigt werden, daß auch die Anionen und die nicht dissoziierten Anteile der Säuren eine spezifische Geschmacksempfindung auslösen. Dadurch kann die Prüfung des durch die Wasserstoffionen hervorgebrachten sauren Geschmackes unter Umständen sehr wesentlich beeinträchtigt werden. Will man daher eine wirklich zuverlässige Prüfung vornehmen, so muß man andere gleichzeitig auftretende Geschmacksempfindungen tunlichst ausschalten. Die Prüfung der wäßrigen Lösungen verschieden starker Säuren leidet ferner darunter, daß unsere Geschmacksorgane überhaupt nicht darauf eingestellt sind, Geschmacksunterschiede rein wäßriger Lösungen von Säuren, Salzen, Basen usw. wahrzunehmen. Eine Ausnahme macht allenfalls die wäßrige Lösung von Essigsäure. Aber auch beim Genuss des Essigs kommt die Geschmacksempfindung der Säure bei Gegenwart anderer schmeckender Stoffe zur Geltung, da die durch Gärung erzeugten Speiseessige erhebliche Mengen von Aromastoffen enthalten und die aus Essigsäure durch Verdünnen mit Wasser hergestellten Essigsorten zusammen mit den Speisen genossen werden.

Tabelle 1.

Abnahme des Säuregrades (H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration) von Moselwein (Thörnicher II, Jahrgang 1913) bei Zusatz steigender Mengen von Dinatriumtartrat (Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>).

Die Entsauerung des Weines wurde in 5 Stufen vorgenommen. Konzentration der hierzu benutzten wäßrigen Dinatriumtartratlösung:  
= 0.8-molar = 1.25-litrig = 184.0 g Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O in 1 l.

Die Bestimmung der H<sup>+</sup>-Ionen erfolgte nach der Zuckerinversionsmethode bei + 80° und bei + 90°. Bereitung der Inversionsflüssigkeit:  
10 g Saccharose wurden in dem Versuchswein auf 100 ccm aufgelöst.

Versuchswein		100 ccm des Versuchsweines enthalten			Inversions-temperatur	Inversionskonstante	Umrechnungsfaktor	Säuregrad = mg-Ion H <sup>+</sup> in 1 l
Nr.	Bezeichnung	Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -Lösung ccm	Wasser ccm	unvermischter Wein ccm				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	unvermischter Wein	0	0	100	+ 80°	0.00620	-180.0	1.12
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0	5	95	»	0.00619	»	1.11
3	Entsäuerung I	1	4	»	»	0.00409	»	0.735
4	» II	2	3	»	»	0.00811	»	0.559
5	» III	3	2	»	+ 90°	0.00645	67.6	0.436
6	• IV	4	1	»	»	0.00532	»	0.360
7	» V	5	0	»	»	0.00822	»	0.218

Ein verhältnismäßig einwandfreies Material zur Feststellung der Beziehungen zwischen saurem Geschmack und Wasserstoffionen-Konzentration ist der Wein. Man darf aber auch hier nicht in der Weise verfahren, daß man von einer Anzahl verschiedener Weine den Säuregrad bestimmt und dann die vergleichende Geschmacksprüfung vornimmt. Jeder Wein stellt infolge seiner verschiedenen schmeckenden Bestandteile und insbesondere der Bukettstoffe ein geschmackliches Gesamtindividuum dar, bei welchem wir bis zu einem gewissen Grade Einzelgeschmacksempfindungen, wie z. B. den sauren und süßen Geschmack, den durch das Bukett hervorgebrachten Geschmack usw. unterscheiden können. Wenn es uns gelingt, bei ein und demselben Wein die Konzentration der Wasserstoffionen zu verändern, ohne daß die anderen am Geschmack beteiligten Faktoren wesentlich verändert werden, so sind die wesentlichsten Voraussetzungen für den vorliegenden Zweck erfüllt. Der Wein eignet sich hierfür um so

Tabelle 2.

Abnahme des Säuregrades (H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration) von Moselwein (Thörnicher II, Jahrgang 1913) bei Zusatz steigender Mengen von Dikaliumtartrat (K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>).

Die Entzäuerung des Weines wurde in 5 Stufen vorgenommen. Konzentration der hierzu benutzten wäßrigen Dikaliumtartratlösung:  
= 0.6-molar = 1.67-litrig = 141.14 g K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O in 1 l.

Die Bestimmung der H<sup>+</sup>-Ionen erfolgte nach der Zuckerinversionsmethode bei + 80° und bei + 90°. Bereitung der Inversionsflüssigkeit:  
10 g Saccharose wurden in dem Versuchswein auf 100 ccm aufgelöst.

Nr.	Bezeichnung	100 ccm des Versuchweines enthalten			Inversions-temperatur	Inversionskonstante	Umrechnungsfaktor	Säuregrad = mg-Ion H <sup>+</sup> in 1 l
		K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -Lösung ccm	Wasser ccm	unvermischter Wein ccm				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	unvermischter Wein	0	0	100	+ 80°	0.00620	-180.0	1.12
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0	5	95	»	0.00619	»	1.11
3	Entzäuerung I	1	4	»	+ 90°	0.0124	67.6	0.836
4	» II	2	3	»	»	0.00986	»	0.666
5	» III	3	2	»	»	0.00814	»	0.550
6	» IV	4	1	»	»	0.00672	»	0.454
7	» V	5	0	»	»	0.00579	»	0.391

besser, als viele Menschen und insbesondere die gewerbsmäßigen Weinprüfer eine große Übung in der Feststellung und Beurteilung des Säurecharakters des Weines haben. Wie Th. Paul und Ad. Günther<sup>1)</sup> durch eingehende Versuche nachgewiesen haben, gelingt es den Säuregrad eines Weines durch Hinzufügen kleiner Mengen von weinsauren Salzen herabzusetzen. Ich habe diese Versuche jetzt wieder aufgenommen und es ist mir gelungen, den Wein durch Hinzufügen berechneter Mengen von Dinatrium- und Dikaliumtartrat nach Belieben stufenweise zu entzäubern, wie aus den Tabellen 1—4 hervorgeht. Die Entzäuerung, d. h. die Verminderung der im Wein enthaltenen Wasserstoffionen kommt dadurch zu stande, daß ein Teil der H<sup>+</sup>-Ionen dazu verbraucht wird, um die mit den Salzzusätzen hinzukommenden sekundären Weinsäure-Ionen (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ionen) in primäre Weinsäure-Ionen (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>1-</sup>-Ionen) überzu-

<sup>1)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 29, 44 und 48 [1908].

Tabelle 3.

Abnahme des Säuregrades (H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration) von Pfälzwein (Deidesheimer-Kieselberg, Jahrgang 1912) bei Zusatz steigender Mengen von Dikaliumtartrat (K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>).

Die Entsaerung des Weines wurde in 5 Stufen vorgenommen. Konzentration der hierzu benutzten wässrigen Dikaliumtartratlösung:

$$= 0.6\text{-molar} = 1.67\text{-litrig} = 141.14 \text{ g K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \text{ in 1 l.}$$

Die Bestimmung der H<sup>+</sup>-Ionen erfolgte nach der Zuckerinversionsmethode bei + 90°.

Bereitung der Inversionsflüssigkeit:

10 g Saccharose wurden in dem Versuchswine auf 100 ccm aufgelöst.

Versuchswine		100 ccm des Versuchswine enthalten			Inversions-temperatur	Inversions-konstante	Umrechnungs-faktor	Säuregrad = mg-Ion H <sup>+</sup> in 1 l
Nr.	Bezeichnung	K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -Lösung ccm	Wasser ccm	unvermischter Wein ccm				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	unvermischter Wein	0	0	100	+ 90°	0.00904	67.6	0.611
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0	5	95	»	0.00876	»	0.592
3	Entsaerung I	1	4	»	»	0.00758	»	0.512
4	» II	2	3	»	»	0.00646	»	0.437
5	» III	3	2	»	»	0.00518	»	0.350
6	» IV	4	1	»	»	0.00461	»	0.311
7	» V	5	0	»	»	0.00367	»	0.248

führen. Der Zusatz der Tartrate erfolgt am besten durch Hinzufügen ihrer konzentrierten wässrigen Lösung. Obgleich ein geringer Zusatz von Wasser zum Wein dessen Säuregrad so gut wie gar nicht beeinflußt, so ist es doch bei vergleichenden Geschmacksversuchen zweckmäßig, bei den verschiedenen Entsaerungsstufen die gleiche Menge Wasser hinzuzufügen, und deshalb wurde bei den Versuchen in den Tabellen 1—4 das Volumen der für die verschiedenen Entsaerungsstufen erforderlichen Tartratlösungen mit Wasser auf 5 ccm ergänzt. Bei der Geschmacksprüfung der auf diese Weise entsaernten Weine stellte es sich heraus, daß es nicht gut angängig ist, ein anderes Salz als das Kaliumtartrat anzuwenden, da das Kaliumion in den Weinen bereits in erheblicher Menge vorhanden ist. Nimmt man, wie ich wiederholt versucht habe, die Entsaerung mit Dinatriumtartrat vor, so wird durch den Eigengeschmack der hinzukommenden Natrium-Ionen ein Nebengeschmack im Wein erzeugt, der die Geschmacks-

Tabelle 4.

Abnahme des Säuregrades (H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration) von Obermoseler Wein (Remicher, Jahrgang 1915) bei Zusatz steigender Mengen von Dikaliumtartrat (K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>).

Die Entsäuerung des Weines wurde in 5 Stufen vorgenommen. Konzentration der hierzu benutzten wäßrigen Dikaliumtartratlösung:

$$= 0.6\text{-molar} = 1.67\text{-litrig} = 141.14 \text{ g K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} \text{ in 1 l.}$$

Die Bestimmung der H<sup>+</sup>-Ionen erfolgte nach der Zuckerinversionsmethode bei + 90°.

Bereitung der Inversionsflüssigkeit:

10 g Saccharose wurden in dem Versuchswein auf 100 ccm aufgelöst.

Versuchswein		100 ccm des Versuchsweines enthalten			Inversions-temperatur	Inversions-konstante	Umrechnungs-faktor	Säuregrad = mg-Ion H <sup>+</sup> in 1 l
Nr.	Bezeichnung	K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Lösung ccm	Wasser ccm	unvermischter Wein ccm				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	unvermischter Wein	0	0	100	+ 90°	0.0217	67.6	1.47
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0	5	95	»	0.0214	»	1.44
3	Entsäuerung I	1	4	»	»	0.0179	»	1.21
4	» II	2	3	»	»	0.0140	»	0.946
5	» III	3	2	»	»	0.0102	»	0.690
6	» IV	4	1	»	»	0.00890	»	0.601
7	» V	5	0	»	»	0.00677	»	0.457

prüfung sehr erschwert, ja vielfach ganz unmöglich macht. Man sieht hieraus, welch' große Rolle diese Nebengeschmacksempfindungen spielen, und es wird dadurch erklärlich, daß, abgesehen von den zu hohen Säuregraden, die mit verschiedenen organischen Säuren und anorganischen Säuren angestellten Versuche zu keinem befriedigenden Ergebnis führen konnten.

#### 4. Vergleichende Geschmacksversuche.

Die Geschmacksversuche wurden in folgender Weise vorgenommen:

Beschaffung und Eigenschaften der zu den Versuchen benutzten Weine. Zunächst wurden je 40 Flaschen zweier naturreiner Weine (Thörnicher 1913er und Deidesheimer-Kieselberg 1912er) aus dem Münchener städtischen Ratskeller bezogen. Um ganz sicher zu sein, daß der Inhalt der Flaschen einer Weinsorte die gleiche Zusammensetzung hatte, was beim Abziehen des Weines vom Faß

infolge von Schichtenbildung nicht immer der Fall ist; wurde der Wein in einem Behälter gut durchgemischt und erst dann in die trocknen Flaschen gebracht. Außerdem wurde eine Versuchsreihe mit einem Obermosler Wein (Remicher 1915er) aus dem Keller der Weingroßhandlung Edmund Neuner & Co. angestellt.

Diese Weine hatten folgende Eigenschaften:

1. Der Thörnicher 1913er<sup>1)</sup> (Lieferant Joh. Lorenz in Thörnich a. d. Mosel, Großhandelspreis: 960 l = 1005 Mk.) ist ein kleiner saurer Moselwein (Säuregrad = 1.12 mg-Ion H<sup>-</sup> in 1 l) mit schönem, hervortretendem Bukett.
2. Der Deidesheimer-Kieselberg 1912er (Lieferant Heinrich Koch in Deidesheim i. d. Pfalz, Großhandelspreis: 1 l = 1 Mk.) ist ein kleiner Tischwein (Säuregrad = 0.611 mg-Ion H<sup>-</sup> in 1 l) mit mittelmäßigem, aber doch schönem Bukett.
3. Der Remicher 1915er von der Obermosel, südwestlich von Trier, ist ein kleiner, sehr saurer Wein (Säuregrad = 1.47 mg-Ion H<sup>-</sup> in 1 l) mit typischem Moselbukett.

Die stufenweise Entsäuerung wurde unmittelbar<sup>2)</sup> vor der Geschmacksprüfung in der Weise vorgenommen, daß die berechnete Menge der Dikaliumtartratlösung, deren Konzentration durch Versuche ermittelt worden war, in ein 100 ccm-Maßkölbchen eingespiptiert und mit rein schmeckendem<sup>3)</sup> destilliertem Wasser auf 5 ccm ergänzt wurde. Dann wurde das Kölbchen mit der betreffenden Weinsorte auf 100 ccm aufgefüllt und das so erhaltene Gemisch, welches als »Versuchswein« bezeichnet werden soll, direkt in die Weingläser gegossen. Es ist durchaus nötig, daß die Prüfung von den betreffenden Persönlichkeiten in ihrer gewohnten Umgebung stattfindet. Kellermeister und Küfer nehmen diese Prüfung am besten in den Kellerräumen, Weinhändler und Weinprüfer in den Weinprobierstuben und Privatpersonen in ihren Wohnräumen vor. Auch

<sup>1)</sup> Dieser Wein ist in den Tabellen mit »Thörnicher II 1913er« bezeichnet, um ihn von dem zu früheren Versuchen benutzten »Thörnicher I 1913er« zu unterscheiden.

<sup>2)</sup> Bei den höheren Entsäuerungsstufen scheidet sich aus dem Wein meist etwas Weinstein infolge der Überschreitung seines Löslichkeitsproduktes ab, womit eine Änderung des Säuregrades verbunden ist. Da diese Abscheidung in der Regel erst nach geraumer Zeit beginnt und sehr langsam erfolgt, kann inzwischen die Geschmacksprobe ausgeführt werden.

<sup>3)</sup> Dem gewöhnlichen destillierten Wasser haftet meist ein unangenehmer sogenannter Blasengeschmack an, zu welchem ein aus den Aufbewahrungsgefäßen stammender dumpfer Geruch und Geschmack kommen. Es empfiehlt sich, zu deren Beseitigung das Wasser vorher durch frisch ausgeglühtes Holzkohlenpulver zu filtrieren.

hat man Sorge zu tragen, daß die zur Herstellung der Versuchsweine benutzten Geräte und Chemikalien völlig rein sind und keine Gerüche haben. Ferner sollen die damit betrauten Persönlichkeiten nicht mit Laboratoriumsmänteln oder -Anzügen bekleidet sein, weil durch deren Aussehen und Geruch das Urteilsvermögen der Versuchspersonen getrübt werden kann. Kurz, alle mit der Geschmacksprüfung verbundenen Manipulationen, wie auch die ganze Umgebung, müssen den Gewohnheiten der Zungensachverständigen entsprechen. Besonderer Wert ist darauf zu legen, daß die Versuchspersonen vorher nicht geraucht oder stark schmeckende Getränke oder Speisen zu sich genommen haben. Auch müssen sie sich vollständig wohl fühlen, keinen Katarrh haben und sich in seelischem Gleichgewicht befinden, also nicht mißgestimmt oder irgendwie erregt sein.

Da es sich bei diesen Geschmacksprüfungen um einen sehr subtilen physiologischen Vorgang handelt, können sonst leicht Fehler bei der Beurteilung vorkommen, und es ist leicht zu verstehen, daß auch trotz der Einhaltung aller dieser Vorsichtsmaßregeln kleine Abweichungen vorkommen. Bei den von uns angestellten Versuchen wurden die Geschmacksproben von folgenden Persönlichkeiten ausgeführt, denen ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für ihre Mühewaltung ausspreche: 1. Städtischer Kellermeister Josef Kolb<sup>1)</sup>, 2. Küfer Anton Kolb<sup>2)</sup>, 3. Kgl. Weinkontrolleur Ad. Lentsch, 4. Weingroßhändler Kgl. Kommerzienrat Edmund Neuner, 5. Professor Dr. Th. Paul, 6. Geheimer Kanzleisekretär Nikolaus Rank, 7. Direktor Gg. Scherm.

### 5. Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 5, 6 und 7 zusammengestellt. Obwohl in den 9 Versuchsreihen die Reihenfolge der nach dem Geschmack geordneten Versuchsweine nur zweimal vollständig der Reihenfolge ihrer Säuregrade entspricht — die Vertauschung der Versuchsweine 1 und 2 ist ohne Belang, da deren Säuregrade nur ganz wenig von einander abweichen —, so zeigen die Versuche doch ganz deutlich, daß der saure Geschmack der untersuchten Weine ihrem Säuregrad, d. h. der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen ( $H^-$ -Ionen) parallel läuft. Es handelt sich hierbei um Weine, bei denen außer dem Säuregrad im wesentlichen nur noch die Konzentrationen der primären und sekundären Weinsäureionen ( $C_6H_5O_6^-$ - und  $C_6H_4O_6^-$ -Ionen), der nicht dissozierten Weinsäuremolekülen ( $C_6H_6O_6$ -Moleküle) und der Kaliumionen ( $K^+$ -Ionen) veränderlich sind.

<sup>1)</sup> In den Tabellen bezeichnet als Kolb I.

<sup>2)</sup> In den Tabellen bezeichnet als Kolb II.

Tabelle 5.

Prüfung des sauren Geschmackes von Moselwein (Thörnicher II, Jahrgang 1913) auf den verschiedenen Entsäuerungsstufen. Die Entsäuerung des Weines wurde durch steigenden Zusatz von Dikaliumtartrat ( $K_2C_4H_4O_6$ ) in 5 Stufen vorgenommen.

Versuchswein		Säuregrad mg-Ion H <sup>+</sup> in 1 l	Reihenfolge, in der die 7 Versuchsweine von den prüfenden Personen nach ihrem sauren Geschmack angeordnet wurden					
Nr.	Bezeichnung		Kolb I	Lentsch	Paul	Rank	Scherm	
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	unvermischter Wein	1.12	1	3	2	1	1	
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	1.11	—	—	1	2	2	
3	Entsäuerung I	0.836	4	1	3	5	4	
4	» II	0.666	3	4	4	4	5	
5	» III	0.550	5	5	5	3	3	
6	» IV	0.454	6	6	6	6	6	
7	» V	0.391	7	7	7	7	7	

Tabelle 6.

Prüfung des sauren Geschmacks von Pfalzwein (Deidesheimer-Kieselberg, Jahrgang 1912) auf den verschiedenen Entsäuerungsstufen.

Die Entsäuerung des Weines wurde durch steigenden Zusatz von Dikaliumtartrat ( $K_2C_4H_4O_6$ ) in 5 Stufen vorgenommen.

Versuchswein		Säuregrad mg-Ion H <sup>+</sup> in 1 l	Reihenfolge, in der die 7 Versuchsweine von den prüfenden Personen nach ihrem sauren Geschmack angeordnet wurden		
Nr.	Bezeichnung		Kolb I	Kolb II	Lentsch
1	2	3	4	5	6
1	unvermischter Wein	0.611	1	1	2
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0.592	4	3	1
3	Entsäuerung I	0.512	2	4	3
4	» II	0.437	3	2	4
5	» III	0.350	5	5	5
6	» IV	0.311	6	6	6
7	» V	0.248	7	7	7 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Es bestanden bei der Geschmacksprüfung Zweifel, ob vielleicht 7 vor die 6 gestellt werden müßte.

Tabelle 7.

Prüfung des sauren Geschmacks von Obermoseler Wein (Remicher, Jahrgang 1915) auf den verschiedenen Entsäuerungsstufen.

Die Entsäuerung des Weines wurde durch steigenden Zusatz von Dikaliumtartrat ( $K_2C_4H_4O_6$ ) in 5 Stufen vorgenommen.

Nr.	Bezeichnung	Säuregrad mg-Ion H <sup>+</sup> in 1 l	Reihenfolge, in der die 7 Versuchswine von der prüfenden Person nach ihrem sauren Geschmack angeordnet wurden	
			Neuner	4
1	2	3		
1	unvermischter Wein	1.47		1
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	1.44		2
3	Entsäuerung I	1.21		4
4	> II	0.946		3
5	> III	0.690		5
6	> IV	0.601		6
7	> V	0.457		7

Obwohl infolge der Einschränkung der Fragestellung aus unseren Versuchen nur eine beschränkte Schlußfolgerung erwartet werden kann, so ist das Ergebnis für die Praxis doch insofern von Bedeutung, als es sich dort in erster Linie um die fortschreitenden Veränderungen des Säuregrades und des Säuregeschmackes derselben Weine während ihrer Entwicklung und bei der Entsäuerung nach den verschiedenen Methoden handelt. Hierbei ändert sich die Zusammensetzung des Weines im wesentlichen in einer bestimmten Richtung und innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen.

Hierüber und inwieweit der saure Geschmack der Weine im allgemeinen außer vom Säuregrad auch von den übrigen darin gelösten Stoffen, namentlich vom Gehalt an Zucker, beeinflußt wird, darüber sollen noch weitere systematische Versuche an verschiedenartigen Weinen und künstlichen Gemischen angestellt werden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> C. von der Heide und W. I. Baragiola haben in neuerer Zeit über einen sehr interessanten Fall berichtet, der beweist, daß auch bei verschiedenen Weinen der Säuregrad für den sauren Geschmack ausschlaggebend ist. Bei einer sorgfältig ausgeführten Kostprobe zweier vom Geisenheimer Fuchsberg stammenden Weine erwies sich der 1909 er bedeutend saurer als der 1910 er. Wider Erwarten ergab die chemische Untersuchung, daß der 1909 er weniger titrierbare Säure enthielt, als der 1910 er. Bei der Bestimmung des Säuregrades der Weine mit Hilfe der Rohrzuckerinversion stellte sich aber heraus, daß der 1909 er einen höheren Säuregrad hatte, als der 1910 er (Fr. 53, Heft 4 und 5).

Die Beantwortung der weitergehenden Fragen, in welcher Beziehung der saure Geschmack ganz allgemein zur Wasserstoffionen-Konzentration steht, und welche chemischen und physiologischen Vorgänge beim Zustandekommen der sauren Geschmacksempfindung mitwirken, kann erst erfolgen, wenn mehr Versuchsmaterial namentlich auch unter Berücksichtigung der starken anorganischen und organischen Säuren gesammelt sein wird. Auch läßt sich noch nicht entscheiden, inwieweit die eingangs erwähnte chemische Veränderung, von der die Stärke der sauren Geschmacksempfindung abhängt, durch die Wasserstoffionen katalytisch zustande gebracht wird, und inwieweit die Wasserstoffionen selbst an der Reaktion teilnehmen und durch sie verbraucht werden. Im vorliegenden Falle handelt es sich um ein sehr kompliziertes Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Säuren des Weines und ihren Salzen, so daß gegebenenfalls die verbrauchten H'-Ionen in unmeßbar kurzer Zeit infolge des sich neu herstellenden Gleichgewichtes ersetzt werden können. Immerhin dürften die vorliegenden Versuche zur Lösung dieser Fragen mit beitragen und den Weg zeigen, auf dem man zum Ziele gelangen kann.

Landhaus Klosterhof in Lorenzkirch bei Strehla (Elbe), am 13. August 1916.

Bei vorstehenden Versuchen hat mich mein Assistent Hr. Karl Mündler auf das Beste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

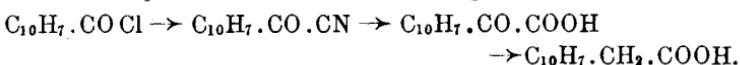
**226. Fritz Mayer und Trudi Oppenheimer: Über Naphthyl-essigsäuren. (1. Abhandlung).**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität (Institut d. phys. Ver.) zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. August 1916.)

Von den beiden möglichen Naphthylessigsäuren ist die 1-Naphthyl-essigsäure erstmals von P. Boessneck<sup>1)</sup>, die 2-Naphthylessigsäure von O. Blank<sup>2)</sup> beschrieben worden.

Zur Darstellung von 1-Naphthylessigsäure ging Boessneck<sup>1)</sup> aus von 1-Naphthoehlorid und verfuhr gemäß den Formelbildern:



<sup>1)</sup> B. 16, 641 [1883].

<sup>2)</sup> B. 29, 2373 [1896].