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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 24 (1933)

Heft: 1-2

Artikel: Zur Frage des Nachweises von gezuckerten Weinen

Autor: Krauze, Stan / Werder, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983821

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: 16.07.2025

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

25. *Lendrich K.* u. *Murdfield R.*, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1908, 16, 656.
26. *Lendrich K.* und *Nottbohm E.*, Ebenda, 1909, 17, 247.
27. — Ebenda, Seite 241.
28. *Maier H. W.*, Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie, 1921, Bd. IX, Seite 246.
29. *Müller W.*, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 1926, XVII, 305.
30. *Muter J.*, A short Manual of analytical Chemistry, London, 1903, 182.
31. *Petit A.* und *Terrat P.*, Journal de Pharmacie et de Chimie, 1896, 3, 325.
32. — Chemiker-Zeitung, 1896, Repertorium 181.
33. *Pritzker J.* u. *Jungkunz R.*, Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1926, 51, 96.
34. — Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1921, 41, 145.
35. *Riche* und *Rémont*, Repertorium für analytische Chemie, 1883, 139.
36. Schweizerisches Lebensmittelbuch. 3. Aufl., 1917, 190. Verlag von Zimmermann & Cie. A.-G., Kapellenstrasse 6, Bern.
37. *Skalweit J.*, Repertorium für analytische Chemie, 1882, 227.
38. *Tatlock R. R.* und *Thomson R. T.*, Journal of the Society of Chemical Industry London, 138—140.
39. — Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1911, 21, 569.
40. *Trillich H.* u. *Göckel H.*, Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie, 1897, IV, 78.
41. *Trillich H.*, Ebenda, 1894, I, 413.
42. — Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel, 1894, IX, 351.
43. *Waentig P.*, Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, 1906, 23, 315.

Zur Frage des Nachweises von gezuckerten Weinen.

Von Dr. STAN. KRAUZE.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Die Feststellung der Zuckerung des Weines ist eine der schwierigsten und bis jetzt ungelösten Fragen der Lebensmittelchemie. Die betreffende Literatur ist trotz der grossen Wichtigkeit des Problems nicht sehr reich.

Schon im Jahre 1910 haben sich *F. Schaffer* und *E. Philippe*[1]) mit der Unterscheidung von gezuckerten und ungezuckerten Weinen beschäftigt. Sie haben nach der Methode von *S. Rothenfusser*[2]) gearbeitet. Die untersuchten Weine wurden vorher neutralisiert, dann mit Kaseinlösung und Ammoniak-Bleiessigmischung vorbehandelt und filtriert. Unter diesen Umständen wurden die Monosen (Hexosen) ausgefällt; im Filtrat sollte nur Saccharose vorhanden sein. Diese gab mit dem Diphenylaminreagens von *Rothenfusser* nach 10 minutenlangem Erwärmen im kochenden Wasserbade eine blaue Färbung. Von 44 Schaffhauser Weinen, welche als gallisiert deklariert worden waren, gaben nur 3 eine deutliche Reaktion; bei den anderen Proben versagte die Methode. Darauf hat

[1]) Mitt., **1**, 303 (1910).
[2]) Z. U. N. G., **18**, 135 (1909); **19**, 261 (1910).

S. Rothenfusser[3]) den oben erwähnten Verfassern den Vorwurf gemacht, dass sie anstatt des von ihm empfohlenen neutralen Bleiacetats Bleiessig als Fällungsmittel verwendet hätten. In diesem Falle könnten die kleinen Mengen von Saccharose ausgefällt und adsorbiert worden sein. Die Versuche sind leider nicht wiederholt worden. In letzter Zeit haben die Arbeiten von *L. Lipkin*[4]) über den Nachweis von gezuckerten und ungezuckerten Weinen in der Fachliteratur eine lebhafte Kritik hervorgerufen. Nach der Mitteilung von *Lipkin* sollen gezuckerte Weine bei dem Werder'schen Sorbitverfahren geringe Mengen des in Wasser unlöslichen Benzalsorbits abscheiden, 0,1 bis 0,9 mg in 100 cm³, während Naturweine nur «geringe» in Wasser lösliche Niederschläge liefern. Hierauf hat *Ch. Schätzlein*[5]) geantwortet, dass nach seinen Versuchen auch ungezuckerte Weine beim Werder'schen Verfahren unlösliche Ausscheidungen gäben. Hingegen ergaben manche gezuckerte Weine keine oder nur unwägbare Ausscheidungen. In seiner späteren Arbeit hat *Lipkin*[6]) ein neues Verfahren beschrieben. Die zu untersuchenden Weinproben werden zunächst vergoren, entfärbt und nach *Möslinger* mit Kaliumferrocyanid ohne Zusatz von Tannin und Gelatine enteiweisst. Das hierbei durch das stets vorhandene Eisen entstehende Berlinerblau wird nach ein bis zwei Tagen durch Asbest filtriert, das Filtrat wird mit 15—20 g Tierkohle auf 250 cm³ Wein gekocht und abermals filtriert. Dann schüttelt man das Filtrat mit 20 cm³ Bleiessig, erwärmt mit 1 g Kochsalz und filtriert. Im Filtrat fällt man das Blei mit Schwefelwasserstoff aus, dampft das Filtrat zum Sirup ein, gibt dazu einige Tropfen 10%iger Salzsäure zur Vermeidung einer Kalkausscheidung, welche schon bei früheren Arbeiten von *Lipkin* sehr oft zu Trugschlüssen geführt hatte, und schüttelt eine halbe Stunde mit 100 cm³ 96%igem Alkohol. Wenn nach 12 Stunden keine flockigen Ausscheidungen zu bemerken sind, liegt naturreiner, wenn Ausscheidungen erfolgen, gezuckerter Wein vor. Wenn die Flocken sich als unverbrennbar erweisen (Ca-Verbindungen), ist das Verfahren mit mehr HCl zu wiederholen. Die Ausflockungen sollen nach *Lipkin* organischer Natur sein und stammen lediglich von den Beimengungen des Zuckers. Die Unlöslichkeit in Alkohol weist auf ihre dextrinartige Natur hin. *Ch. Schätzlein*[7]) kritisiert auch dieses Verfahren von *Lipkin*, indem er sagt, dass durch zugesetztes Kochsalz, das alkoholunlöslich ist, Störungen bei dieser Reaktion hervorgerufen werden. Nach *Ch. Schätzlein* erscheint es überhaupt sehr frag-

---

[3]) Z. U. N. G., **24**, 93 (1912).

[4]) Wein und Rebe, **12**, 250 (1930); Weinland **2**, 317 (1930); **3**, 233 (1931); vergl. auch Z. anal. Chem., **84**, 368 (1931).

[5]) Wein und Rebe, **12**, 294 (1930).

[6]) Wein und Rebe, **13**, 297 (1931); siehe auch *E. Goitein* - Weinland **4**, 11 (1932); Chem. Zentralbl., Bd. I, 886 (1932).

[7]) Der deutsche Weinbau - vom 4. Dezember 1931; Weinland, **4**, 13 (1932).

lich, ob es bei der grossen Reinheit des zur Weinverbesserung verwendeten Rübenzuckers, dessen Gehalt an organischen Beimengungen heute ausserordentlich gering ist, möglich sein werde, ein Verfahren zur Unterscheidung naturreiner von gezuckerten Weinen auf dem Nachweis dieser Verunreinigungen aufzubauen. Auf Grund eigener Versuche beurteilen auch *W. Seifert* und *J. Kloss*[8]) das Verfahren von *Lipkin*, als unbrauchbar. In gezuckerten so wie in ungezuckerten Weinen bekommt man in Alkohol unlösliche Niederschläge, die regelmässig als Hauptbestandteile Kalk und Schwefelsäure (grösstenteils wohl gebunden als Gips) neben kleineren Mengen anderer anorganischer Salze enthalten. Ausserdem sind in den Niederschlägen kleine Mengen einer organischen, alkoholunlöslichen Substanz vorhanden, welcher *Lipkin* dextrinartige Natur zuschreibt und welche von den Beimengungen des zugesetzten Zuckers herrühren soll. *Seifert* und *Kloss* vermuten, dass die durch Alkohol fällbare und sowohl in naturreinen als auch in gezuckerten Weinen vorkommende organische Substanz dem Dextrin nahestehen dürfte, aber nicht dieser Körper selbst, sondern Hefegummi sei. Die Hefe enthält einen gummiartigen Körper[9]), welcher chemisch eine Polyose darstellt, die sich aus Mannose und Glykose zusammensetzt und die Fehling'sche Lösung nach der Hydrolyse mit Salzsäure reduziert. Die Verfasser erklären das Vorkommen kleiner Mengen Hefegummi im Wein auf folgende Weise: An Hand mikroskopischer Zählungen hat man beobachtet, dass am Ende der alkoholischen Gärung und bei der Lagerung der Hefe die Zahl der Hefezellen etwas abnimmt; diese Abnahme kann aber nur auf einen Zerfall derselben zurückgeführt werden, wobei sich der Zellinhalt in dem Gärprodukt teilweise auflöst.

In Jahren mit ungünstiger Witterung werden Trauben häufig nicht ganz reif. Unreife Trauben geben säurereiche, zuckerarme Moste und saure, alkoholarme Weine, die bisweilen im Naturzustand gar nicht geniessbar und deshalb unverkäuflich sind. Infolge dessen ist in manchen Ländern, wie z. B. in Deutschland, Frankreich[10]), Oesterreich und einigen Schweizer Kantonen die Zuckerung des Weines unter bestimmten Bedingungen gestattet.

Wenn wir das Problem der Unterscheidung von gezuckerten und ungezuckerten Weinen aufnehmen, so taucht wieder die Frage auf, ob aller zugesetzter Zucker vollständig invertiert und vergoren wird. Im Jahre 1906 hat *J. Weiwers*[11]) festgestellt, dass in Weinen eine unvergärbare Pentose, nämlich Arabinose, vorhanden ist, welche Fehling'sche Lösung reduziert. Wir wissen, dass die zum Wein zugesetzte Saccharose an sich

[8]) Weinland, **4**, 65 (1932).

[9]) «Chemie der Hefe» von *H. Euler* und *P. Lindner*, 1915, S. 58.

[10]) Ann. falsific., **24**, 493 (1929).

[11]) Nach Z.U.N.G., **13**, 53 (1907).

überhaupt nicht vergärbar ist; sie wird durch Hefenenzym (Invertase) zuerst in Invertzucker verwandelt und wird dann erst vergoren. Zum Nachweis von eventuell vorhandenen unvergärbaren Resten der Saccharose haben wir das Verfahren von *S. Rothenfusser*[12]) angewendet. Der zu untersuchende Wein wird, ohne vorherige Entfärbung, mit Wasserstoffsuperoxyd- und Bariumhydroxydlösung behandelt. Wasserstoffsuperoxyd bildet sofort mit $Ba(OH)_2$ schwer lösliche Superoxyde, die den molekularen Sauerstoff langsam und gleichmässig abgeben. Unvergorene Hexosen werden mit diesem Reagens vollständig zerstört und aus Saccharose entsteht unter diesen Umständen Oxymethylfurfurol, das mit folgendem Diphenylaminreagens:

Alkoholische Diphenylaminlösung (10 %ig)	20 cm³
Eisessig	60 cm³
Salzsäure konz.	120 cm³

bei einem Gehalt an Saccharose von 0,1% schon eine ziemlich starke Blaufärbung gibt.

Wir haben nach folgender Vorschrift gearbeitet: 5 g Bariumhydroxyd werden in 50 cm³ destilliertem Wasser heiss gelöst, dann in einer Nickelschale mit 10 cm³ 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und 10 cm³ des zu untersuchenden Weines versetzt. Man erhitzt auf dem kochenden Wasserbade 20 Minuten. Sollte sich während des Erhitzens nach Ablauf von etwa 5 Minuten, während welcher Zeit man einigemale den Niederschlag aufrührt, eine leichte Gelbfärbung zeigen, dann gibt man unter Umrühren noch soviel von der 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, dass eine vollständige Entfärbung eintritt. Nun wird filtriert. 5 cm³ des vollständig klaren und farblosen Filtrates werden mit 5 cm³ des Diphenylaminreagens versetzt, geschüttelt und ins kochende Wasserbad gebracht. Nach 7—8 minutenlangem Erwärmen werden die Reagensgläser aus dem Wasserbade genommen und in der Durchsicht betrachtet.

Wir arbeiteten immer mit 10%iger Bariumhydroxydlösung; die angewandte Menge von diesem Reagens genügte für den vollständigen Abbau der Hexosen.

Die Herren Vorstände der Weinversuchstationen in Auvernier und Lausanne sowie die Firma Brügger- von Tobel in Bern haben uns freundlich verschiedene Weine bekannter Herkunft zur Verfügung gestellt. Dafür sei oben Erwähnten an dieser Stelle unser bester Dank ausgesprochen. Wir haben im ganzen 22 Weine untersucht: 10 gezuckerte und 12 ungezuckerte (Tab. II). Nur in einem Falle (Oberlin 1930 mit $1^1/_2$% Zucker hergestellt) haben wir eine stark positive Reaktion bekommen. Es war bemerkenswert, dass Riesling-Sylvaner 1930, aus überreiften Trauben mit Zusatz von 9% Zucker hergestellt, auch eine negative Reak-

[12]) Z.U.N.G., **24**, 93 (1912); **24**, 558 (1912).

tion gab. Weil es sich bei diesen Versuchen um sehr kleine Mengen von Saccharose handelt, haben wir auch ein grösseres Quantum des zu untersuchenden Weines analysiert.

100 cm^3 Wein, teils mit Tierkohle vorbehandelt, teils ohne diese Vorbehandlung, wurden im Vakuum bis zum Sirup eingedampft. Der Rückstand wurde mit 3 cm^3 warmem Wasser aufgenommen und zu einer Mischung, welche aus 6 g $Ba(OH)_2$ in 25 cm^3 heissem Wasser und 25 cm^3 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung besteht, hinzugegeben. Man erwärmt in einer Nickelschale 20 Minuten auf dem kochenden Wasserbade, filtriert und versetzt 5 cm^3 des Filtrates mit 5 cm^3 Diphenylaminreagens. Nach 7 minutenlangem Erwärmen im kochenden Wasserbade beobachtet man die Farbe.

	Mit Rothenfusserschem Reagens
Ungezuckerter Weisswein - 1928	negativ
Gezuckerter Weisswein - 1928 (mit 3 % Zucker) . .	negativ

Die Weine stammten aus der Versuchsstation in Auvernier.

Es war interessant, dass dieselben Weinproben mit der doppelten Menge (10 cm^3) des Rothenfusserschen Reagens behandelt, sowohl bei gezuckerten, als bei ungezuckerten Weinen eine deutliche, blaue Färbung gaben. Die Menge des zugesetzten Reagens ist also nicht ohne Bedeutung auf das Resultat der Reaktion und kann sehr oft zu Trugschlüssen führen.

L. Benvegnin und *E. Capt*[13]) haben bei Untersuchungen von Weinmost das Erwärmen in grossen Reagensgläsern unter allmählichem Zusatz von Wasserstoffsuperoxydlösung vorgeschlagen. Diese Ausführungsart halten wir aber für viel umständlicher, als Erwärmen in Nickelschalen bei einmaligem Zusatz von H_2O_2 nach früherer Originalvorschrift von *Rothenfusser*[14]).

Es ist bekannt, dass aus Pentosen unter Einwirkung starker Säuren Furfurol und aus Hexosen Oxymethylfurfurol entsteht. Es wäre nun denkbar, dass auch im Wein, infolge der Wirkung der sauren Bestandteile auf Zucker, Oxymethylfurfurol entstehen könnte. Wir haben diesbezüglich eingehende Versuche angestellt. Zunächst haben wir eine Lösung vom Oxymethylfurfurol selber hergestellt[15]).

120 g Rohrzucker wurden in 400 cm^3 Wasser gelöst und 3 Stunden mit 1,2 g Oxalsäure im Autoklaven bei 3 Atm. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von ausgeschiedenen Huminsubstanzen abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, mit Bleiessig geklärt und die warme Flüssigkeit viermal mit je 100 cm^3 Essigäther ausgeschüttelt. Es bilden sich Emulsionen, darum muss man die Flüssigkeit

[13]) Mitt., **23**, 281 (1932).

[14]) l. c.

[15]) *Kiermayer* - Chem. Ztg., 1004 (1895); Cellulosechem., **4**, 31 (1923); vergl. auch Z. anal. Chem., **66**, 133 (1925).

einige Zeit stehen lassen. Die Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Essigäther aufbewahrt. Davon destillierte man eine kleine Menge im Vakuum ab; der Rückstand wurde für Versuche über die Flüchtigkeit des Oxymethylfurfurols benützt. Er wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 10 Fraktionen von je 20 cm^3 aufgefangen wurden, welche mit Phloroglucin[16]) (6,25 g diresorcinfreies Phloroglucin in 1000 cm^3 warmer 16%iger Salzsäure gelöst), Resorcin[17]) (0,1 g in 10 cm^3 Salzsäure 1,19) und mit Rothenfusserschem Reagens geprüft wurden. Nur der Rückstand im Kolben gab uns mit diesen Reagenzien deutliche positive Reaktionen, mit den Destillaten dagegen haben wir keine Färbungen bekommen. Wir können also sagen, dass Oxymethylfurfurol praktisch nicht flüchtig sei.

Der Nachweis vom Oxymethylfurfurol im Wein wurde auf folgende Weise ausgeführt.

300 cm^3 Wein wurden direkt auf 50 cm^3 abdestilliert. Der Rückstand wurde warm zweimal mit je 100 cm^3 Essigäther ausgeschüttelt. Sollte eine Emulsion entstehen, so beseitigt man diese durch Zentrifugieren. Dann wird die wässerige Flüssigkeit noch einmal mit 100 cm^3 gewöhnlichem Aether ausgeschüttelt. Die essigätherischen Lösungen wurden im Vakuum, die ätherischen direkt abdestilliert; die Rückstände wurden mit 5 cm^3 Wasser aufgenommen und mit Phloroglucin, Resorcin und Rothenfusserschem Reagens geprüft. Im Chasselas — 1930 — mit $1^1/_2$% Zucker, so wie beim Riesling-Sylvaner — 1930 — der aus überreiften Trauben mit Zusatz von 9% Zucker hergestellt wurde, bekamen wir keine positiven Reaktionen. Die wässerige Lösung, nach dem Ausschütteln mit Essig- und gewöhnlichem Aether wurde mit der Bariumhydroxyd- und Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt und dann mit Rothenfusserschem Reagens auf Anwesenheit von Saccharose geprüft. Das Resultat war aber auch negativ, anstatt einer blauen trat nur eine grüne Färbung auf.

Die Versuche, welche unvergorene Saccharose in gezuckerten Weinen nachzuweisen beabsichtigen, scheinen somit keine Aussicht auf Erfolg zu haben. Vielleicht nur bei sehr stark gezuckerten Mosten oder bei sehr stark gezuckerten umgegorenen Weinen wäre dieser Nachweis möglich. Es ist bekannt, dass heute die Zuckerung des Mostes häufiger als die Umgärung des Weines angewendet wird. Die zugesetzte Zuckermenge beträgt gewöhnlich 1—4% und überschreitet selten 5%. Wenn normalgezuckerte Moste so leicht und gerade so gut, wie Naturgewächse vergären, bietet dagegen die Umgärung des Weines, in dem schon gewisse Alkoholmengen vorhanden sind, verschiedene Schwierigkeiten. Der Praktiker selber fürchtet sich vor der Ueberzuckerung des Mostes oder

[16]) Z.U.L., 58, 71 (1929).

[17]) Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., S. 126.

des Weines, weil er weiss, dass der Zuckerüberschuss nicht vergärt, und dass daher beim weiteren Ausbau des Weines Schwierigkeiten auftreten, indem das fertige Produkt sehr leicht essig- oder milchsäurestichig werden kann[18]).

In weiteren Versuchen wandten wir unsere Aufmerksamkeit den Gärungsprodukten des Weines zu. Namentlich beschäftigten wir uns mit der Feststellung des quantitativen Gehaltes an 2·3·Butylenglykol. *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*[19]) haben, gestützt auf die Arbeiten von *C. Neuberg* und seinen Schülern, festgestellt, dass dieses Glykol in vergorenen Weinen und Obstweinen vorhanden ist. Bei der alkoholischen Gärung der Zuckerlösungen entsteht mit Hilfe des Fermentes Carboligase aus dem Acetaldehyd zuerst Acetylmethylcarbinol, welches dann später durch die reduzierende Wirkung der gärenden Hefe in 2·3·Butylenglykol verwandelt wird. Eine quantitative Mikromethode der Butylenglykolbestimmung in Wein hat *Th. v. Fellenberg*[20]) ausgearbeitet. Unsere Bestimmungen haben wir nach dieser Methode ausgeführt (Abbildung des Apparates siehe in Originalarbeit).

10 cm^3 mit überschüssigem Calciumcarbonat versetzter Wein werden über freier Flamme im Fraktionierkolben von 50 cm^3 Inhalt abdestilliert, bis 7 cm^3 übergegangen sind. Dann unterbricht man, taucht das Kölbchen in das Chlorcalciumbad (Jenaer Becherglas von 200 cm^3 Inhalt mit einer Lösung von 200 g $CaCl_2$ in 200 cm^3 Wasser), wechselt die Vorlage gegen einen 50 cm^3-Messzylinder und destilliert bei einer Badtemperatur von 115° weiter, so lange etwas übergeht. Nun wird das Kölbchen einen Augenblick aus dem Bad genommen, damit sich die Dämpfe im Innern etwas abkühlen; der Gummistopfen wird gegen einen solchen mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr vertauscht, das Kölbchen wieder in das Wasserbad eingesetzt. Der Dampfstrahl darf nicht zu stark sein; das Destillat soll höchstens lauwarm werden. Der Dampfstrahl darf zu Beginn der Destillation, wenn nötig, reguliert werden, später ist er während des ganzen Verlaufs der Destillation konstant zu halten. Ebenso ist auch die Temperatur des Chlorcalciumbades möglichst konstant zu halten, auf 115° oder einer nahe dabei liegenden Temperatur.

Wenn 40 cm^3 abdestilliert sind, wechselt man die Vorlage und destilliert noch weitere 10 cm^3 ab, welche kein Butylenglykol mehr enthalten, wohl aber Glycerin. Man bestimmt den Chromsäureverbrauch der beiden Fraktionen, indem man von jeder 1 cm^3 mit 1 cm^3 0,2 n-Bichromatlösung und 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure verbrennt und daneben einen blinden Versuch mit Bichromat und Schwefelsäure ausführt. Nach 15 Minuten ist die Verbrennung beendigt. Man verdünnt die Lösung mit 80 cm^3 Wasser, kühlt ab, setzt ca. 0,05 g KJ hinzu und titriert den Ueberschuss des Bichromats mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat unter Verwendung von Stärke als Indikator. Der Bichromatverbrauch der 2. Fraktion wird von dem der 1. Fraktion abgezogen und so der Bichromatverbrauch des Butylenglykols pro cm^3 Destillat gefunden. Durch Multiplikation

[18]) *J. Nessler:* Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines, 9. Auflage, 1930. Neu bearbeitet von *C. von der Heide* und *K. Kroemer*, S. 404—425.

[19]) Mitt., **21**, 236 (1930).

[20]) Mitt., **22**, 231 (1931).

mit 40 erhält man den Verbrauch auf 40 cm^3 Destillat, durch Multiplikation dieses Betrages mit 0,9 die mg Butylenglykol im Destillat von 10 cm^3 Wein. Man addiert 2,4 mg für das beim Abdestillieren der ersten 7 cm^3 Wein verloren gegangene Butylenglykol und findet so mg Butylenglykol auf 10 cm^3 Wein. Durch Division durch 10 ergeben sich g Butylenglykol im Liter Wein.

Wir bekamen mit dieser Methode gut übereinstimmende Resultate, welche aber nicht so sehr von der Geschwindigkeit der Destillation, als von der Temperatur abhängen. Um übereinstimmende Resultate zu bekommen, muss man unbedingt bei einer Temperatur von ca. 115° arbeiten (Schwankungen von höchstens 2 bis 3° sind unbedeutend). Unsere Analysenresultate sind in Tab. I (Weine unbekannter Provenienz) und in Tab. II (bekannte Weine) zusammengestellt. Die erhaltenen Resultate können auch insofern interessieren, als wir in der Literatur bis jetzt keine genauen zahlenmässigen Angaben über den Gehalt von Wein an Butylenglykol finden. *Pritzker* und *Jungkunz* haben auf Grund theoretischer Ueberlegungen den mittleren Gehalt an 2·3·Butylenglykol im Wein auf ca. 2 g berechnet. Aus unseren Analysen sieht man, dass dies selten der Fall ist.

In normalen Produkten fanden wir folgende Mengen des Butylenglykols (g pro Liter):

Obstwein	0,73—1,05
Weisswein	0,80—1,43
Rotwein	1,09—1,45
Malaga	1,01
Mistella	0,83—1,0
Korinthenwein	1,01—2,44
Sultaninenwein	0,98
Weinessig	0,53 u. 2,27

In gezuckerten Produkten steigt der Gehalt des Butylenglykols und ist von der Menge des zugesetzten Zuckers abhängig.

Im Laboratorium hergestellte Korinthen- und Sultaninenweine wiesen denselben Butylenglykolgehalt wie Naturweine auf. In griechischem Weisswein aus frischen Korinthen fanden wir 2,44 g pro Liter.

Wir vermuteten, dass Mistella, der gewöhnlich als unvergorenes Produkt bezeichnet wird, einen niedrigeren Gehalt an Butylenglykol, als Naturweine, haben werde. In 2 untersuchten Proben fanden wir jedoch 0,83 bis 1,0 g/L. Die Versuche sollten noch mit einwandfreien Produkten bekannter Herkunft wiederholt werden.

Interessant war das Resultat der Untersuchung von 2 Weissweinen (ohne und mit einem angeblich 1%igen Zuckerzusatz).

Tab. II. — No. 5 und 15

Ohne Zucker, vergoren = 1,23 g Butylenglykol pro Liter.
Mit 1% Zucker = 1,56 g » » »

Im Wein, der mit 9% Zucker vergoren wurde (Tab. II — No. 16) und in welchem die Saccharose nicht nachweisbar war, haben wir, verglichen mit anderen Proben, einen stark erhöhten Gehalt an Butylenglykol (1,88 g) festgestellt.

Es ist schon vorhin darauf hingewiesen worden, dass in gezuckerten Weinen der Gehalt an Butylenglykol von der Menge des zugesetzten Zuckers abhängt, d. h. also mit dem Alkoholgehalt, soweit er durch die Gärung bedingt und nicht etwa einer Avinierung zuzuschreiben ist, ansteigen werde. In den Proben No. 5, 15, 16, Tab. II, ist der Alkoholgehalt zu 7,99, 10,79, 14,39% Vol. ermittelt worden. Bezieht man den Gehalt an Butylenglykol nicht auf das Volumen des Weines, sondern auf den Alkoholgehalt, so ergibt sich pro Vol. % Alkohol ein Gehalt an Butylenglykol für Wein No. 5 von 0,015 g, für Wein No. 15 von 0,014 g und für Wein No. 16 von 0,013 g, also durchwegs fast gleiche Mengen.

Es ist bemerkenswert, dass in einem Weinessig, der aus dem Handel stammte, sehr kleine Mengen von Butylenglykol vorhanden waren (0,53 g), dagegen in einem Produkte, welches im Laboratorium aus griechischem Wein hergestellt worden war, 2,27 g gefunden wurden.

Um sicher festzustellen, ob während der Essiggärung die Menge des Butylenglykols ab- oder zunimmt, haben wir Chasselas 1928 (Tab. II, No. 1) mit Essigmutter versetzt und nach $3^1/_2$ Wochen das Produkt, welches 2,9% Essigsäure hatte, also noch nicht als Weinessig bezeichnet werden könnte, untersucht.

Vor der Essiggärung	= 0,94 g Butylenglykol pro Liter.
Nach 3½ wochenlanger Essiggärung	= 1,09 g » » »

Wir haben also festgestellt, dass die Menge des Butylenglykols auf jeden Fall nicht abnimmt, sondern eher etwas zunimmt.

Wir betrachten die ganze Frage noch nicht als gelöst, aber auf Grund der erhaltenen Resultate darf vielleicht doch vermutet werden, dass die genaue qualitative und quantitative Untersuchung der Gärungsprodukte Anhaltspunkte für die Unterscheidung der gezuckerten von den ungezuckerten Weinen geben könnte, namentlich dann, wenn zu vergleichenden Untersuchungen sicher ungezuckerte Weine ungefähr derselben Herkunft, Behandlungsart und desselben Jahrganges herangezogen werden könnten.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Literatur über die Frage der Unterscheidung von gezuckerten und ungezuckerten Weinen besprochen.
2. Es wird festgestellt, dass der Nachweis von Saccharose nach *Rothenfusser* auch in ganz übermässig gezuckertem Wein nicht oder wenigstens nicht immer gelingt.

Tabelle I.

No.	Bezeichnung	Gehalt an Butylenglykol g im Liter	Bemerkungen
1	Obstwein	1,05	Unangebrochene Flasche.
2	Obstwein	0,73	Unangebrochene Flasche; Lebensmittel A.-G., Bern.
3	Obstwein	0,85	Obstwein aus Spätäpfeln hergestellt. Eine Mischung von 60 % Apfelwein aus dem Jahre 1927 und 40 % aus dem Jahre 1926; unangebr. Flasche.
4	Obstwein	1,32	Angebrochene Flasche; kahmig.
5	Panadès (spanischer Weisswein)	0,80	
6	Vin du Valais — Fendant	1,05	Angebrochene Flasche, nach mehreren Monaten ohne Niederschlag; Geschmack normal.
7	Russischer Weisswein	1,57	Handelsvertretung d. U. S. S. R. in Deutschland-Hamburger Abteilung; kahmig.
8	Griechischer Weisswein	1,53	Frisch angebrochene Flasche; stark geschwefelt.
9	Montagner (spanischer Rotwein)	1,37	Unangebrochene Flasche.
10	Montagner	0,82	Flasche war einige Monate offen, grosser Niederschlag.
11	Griechischer Rotwein	1,45	Laboratorium von Dr. J. Khouri-Alexandrie.
12	Griechischer Weisswein aus frischen Korinthen	2,44	Angebrochene Flasche, sehr kleiner Niederschlag.
13	Trockenbeerwein aus Sultaninen	0,98	Im Laboratorium hergestellt, April 1929; kleiner Niederschlag (Weinstein).
14	Trockenbeerwein aus Korinthen	1,01	Wie 12.
15	Malaga	1,01	Von der Firma Alfred Zweifel, Lenzburg; Preis Fr. 2.80; frisch angebrochene Flasche.
16	Griechischer Mistella	1,00	Zollamt in Genf; seit 1929 im Laboratorium aufbewahrt; unangebrochene Flasche.
17	Spanischer Mistella	0,83	Von der Firma «Jaggi & Oppliger», Bern; Preis Fr. 2.20.
18	Weinessig (aus Weisswein)	0,53	Von der Firma «Berger», Bern.
19	Weinessig	2,27	Vom Abwart im Laboratorium aus griechischem Weisswein hergestellt. Essigsäuregehalt 5,7 %.

Tabelle II. [21])

No.	Bezeichnung	Gehalt an Butylenglykol g im Liter	Reaktion mit Rothenfusserschem Reagens	Bemerkungen
	A. Ungezuckerte Weine			
1	Chasselas - 1928, weiss	0,94	grünlich	
2	Chasselas - 1929, weiss	0,92	grünlich	
3	Riesling-Sylvaner - 1929, weiss	1,32	grünlich	
4	Riesling-Sylvaner - 1929, weiss	1,43	sehr schwacher Stich ins Blaue, schieferblau	aus überreiften Trauben.
5	Seibel 1000 - 1931, rot	1,23	grünlich	
6	Aigle - 1931, weiss	1,14	grünlich	
7	Côtes du Rhône, Grenache - 1931, rot	1,09	grünlich	
8	Côtes du Rhône - 1931, rosé	1,10	grünlich	
9	Spanischer Montagner - 1931, rot	1,19	blau, positiv	
10	Chusclan - 1930, rosé	0,94	grünlich	
11	St-Georges - 1931, rot	1,18	grünlich	
	B. Gezuckerte Weine			(in der Rubrik Bemerkungen ist der Zuckerzusatz in Prozent angegeben.)
12	Chasselas - 1930, weiss	1,14	grünlich	1 1/2 %
13	Chasselas - 1931, weiss	0,99	grünlich	1 %
14	Chasselas cuvé - 1931, weiss	0,96	grünlich	3/4 entgrappt; 1 %
15	Seibel 1000 - 1931, rot	1,56	grünlich	Wein No. 5 war mit einem angeblich 1 %igen Zuckerzusatz vergoren. Der Alkoholgehalt dieses Weines weist auf eine stärkere Zuckerung hin.
16	Riesling-Sylvaner - 1930, weiss	1,88	farblos	9 %
17	Seibel 156 - 1930, rot	0,96	grün	1 1/2 %
18	Seibel 1000 - 1930, rot	1,09	grünlich	1 1/2 %
19	Seibel 5455 - 1930, rot	1,01	grünlich	1 1/2 %
20	Oberlin 604 - 1930, rot	1,39	blau, stark positiv	1 1/2 %

[21]) Für die eventuelle Orientierung der Versuchsstation geben wir dieselben Bezeichnungen, welche auf den Etiketten angegeben waren. Die Proben No. 1—6 und 12—20 stammten aus der Versuchstation in Lausanne, No. 7—11 (französische und spanische Rotweine) von der Firma Brügger-von Tobel in Bern.

3. Die Vermutung, dass sich bei der in gezuckertem Wein stattfindenden, natürlichen Inversion ähnlich wie bei der künstlichen Inversion Oxymethylfurfurol in nachweisbaren Mengen bilden könnte, ist durch die angestellten Versuche nicht bestätigt worden, weshalb eine Unterscheidung von gezuckertem und ungezuckertem Wein mittelst der Reaktion *Fiehe* nicht gelingt.
4. Es wurden verschiedene Weine und Weinessige auf den Gehalt an 2-3-Butylenglykol untersucht und die zahlenmässigen Werte hiefür angegeben. In gezuckerten Weinen scheint nach den bisherigen Versuchen der Gehalt an 2-3-Butylenglykol höher zu sein als in ungezuckerten Weinen von ungefähr derselben Herkunft und desselben Jahrganges, was vielleicht, zusammen mit der qualitativen und allenfalls quantitativen Untersuchung noch weiterer Zwischen- und Nebenprodukte der alkoholischen Gärung, ein weiteres Beurteilungsmoment zur Unterscheidung von gezuckerten und ungezuckerten Weinen abgeben könnte und vielleicht auch die Erkennung gespriteter Weine erlaubt.

Blutgifte als Kropfnoxe.

Von Dr. OTTO STINER.

Aus dem hygienisch-bakteriologischen Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern.

Vor einiger Zeit kam aus Amerika (Chesney, Clawson und Webster) die Nachricht, dass eine neue Entstehungsart des Kropfes gefunden worden sei, nämlich dass «Cabbage», unser Kabis (Weisskohl, Brassica oleracea var. capitata) beim Kaninchen, wenn er als Hauptnahrung gegeben werde, Kropf verursache. Die Mitteilung wurde von anerkannten Kropfforschern wie Marine und Mc Carrison bestätigt, und diese Autoren nehmen als sicher an, dass im Weisskohl ein Kropfagens vorhanden ist, von dem man zu wissen glaubt, dass es in Wasser unlöslich, hitzeresistent ist und beim Trocknen zerstört wird; seine kropferzeugende Wirkung soll neutralisiert werden durch gleichzeitige Verabreichung von Jod.

Die Versuche mit Weisskohl waren am Kaninchen ausgeführt worden, einem Tier, das bisher zu Kropfexperimenten wenig herangezogen wurde, weil es sich im allgemeinen gegenüber chronischen Schädigungen geringeren Grades, wie sie als Ursache des Kropfes beim Menschen praktisch in Frage kommen, ziemlich indifferent verhält. Dass der Weisskohl auch noch bei andern Tieren Kropf erzeuge, davon war meines Wissens bis jetzt nicht die Rede. In meinen Versuchen an Meerschweinchen über die Entstehung des Kropfes infolge Vitaminmangels hatte ich Serien von Kontrolltieren mit Weisskohl gefüttert und dabei wohl gelegentlich auffällige Hyperaemie der Schilddrüse, aber nur ganz ausnahmsweise merkbare Vergrösserungen derselben beobachten können.