

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 28 (1937)  
**Heft:** 5-6

**Artikel:** Unterscheidung des Weinessigs von Verfälschungen  
**Autor:** Mohler, H. / Hämmerle, W.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982903>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 14.03.2025

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

## Unterscheidung des Weinessigs von Verfälschungen.

Von Priv.-Doz. Dr. H. MOHLER\*) und Dr. W. HÄMMERLE.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich).

Die stark verschiedenen Preise, unter denen als «Weinessig» bezeichnete Fabrikate in den Verkehr gelangten, veranlassten uns, die einzelnen Produkte einer genauen Analyse zu unterziehen; denn es konnten zweifellos nicht in allen Fällen normale Fabrikate vorliegen. Von unserer Kontrolle wurden nur solche Produkte, die im Kontrollkreis der Stadt Zürich in den Verkehr gelangten, erfasst. Da jedoch die meisten Essigfabrikanten Zürich beliefern, dürfte mit unserer Kontrolle ein allgemeiner Ueberblick über die Art und Weise der zur Zeit in der Schweiz üblichen Essigherstellung erreicht worden sein. Die Untersuchungen führten zu einer Reihe von Beanstandungen, die besonders in einem Fall ganz krasse Fälschungen erkennen liessen, indem mit Glycerin, Tannin, Weinsäure, Essigsprit mit und ohne Verwendung von Wein hergestellte Erzeugnisse vorlagen. Da es uns zweckmässig erscheint, nicht immer nur Analysen normaler Waren mitzuteilen, geben wir hier aus einer grossen Reihe von Untersuchungen auch einige Beispiele beanstandeter Proben bekannt und treten gleichzeitig auf die bei den Beanstandungen massgebenden Richtlinien ein.

### Analysenverfahren.

Da die bei der normalen Handelsanalyse erhaltenen Gehaltszahlen auch bei Verfälschungen in vorgeschriebenen Grenzen sich bewegen können, musste die Untersuchung über den bei der Handelsanalyse üblichen Rahmen ausgedehnt werden. Im Vordergrund steht dabei das Acetylmethylcarbinol, das bei der natürlichen Essiggärung aus 2,3-Butylenglykol gebildet wird<sup>1)</sup>. Im Spritessig wird es nicht gefunden, weil hier Butylenglykol fehlt. Der Acetylmethylcarbinolgehalt liefert daher einen Anhaltspunkt, ob reingehaltener Weinessig, ein Kunsterzeugnis oder Verschnitt eines Naturproduktes mit Spritessig vorliegt<sup>2)</sup>.

*Acetylmethylcarbinol.* Nachdem sich bei Versuchen mit Acetylmethylcarbinolstammlösungen gezeigt hatte, dass nach der von *Pritzker* und *Jungkunz*<sup>3)</sup> verwendeten Bestimmungsmethode durch Reduktion von *Fehling*-scher Lösung nur etwa die Hälfte der nach dem *van-Niel*'schen<sup>4)</sup> Verfahren

\*) Auszugsweise vorgetragen am 15. Oktober 1937 anlässlich der 87. Sitzung des Verbandes der Kantons- und Stadt-Chemiker in Genf.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Literatur sei auf die Arbeit von *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, Mitt. **21**, 354 (1930) verwiesen; siehe auch Z. U. L. **60**, 484 (1930).

<sup>2)</sup> Wie zu erwarten, weist auch Obstessig Acetylmethylcarbinol auf, und zwar in verhältnismässig grosser Menge. Ein Verschnitt von Weinessig mit Obstessig ist jedoch auf Grund des Verfahrens von *J. Werder* feststellbar.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Biochem. Z. **187**, 472 (1927).

erhaltenen Menge erfasst wird, arbeiteten wir in Anlehnung an letztere Methode folgendermassen:

50 cm<sup>3</sup> Essig + 50 cm<sup>3</sup> 30%ige Ferrichloridlösung werden unter Zusatz von etwas Bimsstein im *Reichert-Meissl*-Apparat destilliert. Das verlängerte Kühlerende taucht in eine Lösung von

- 1 cm<sup>3</sup> 10%ige Nickelchloridlösung
- 2 cm<sup>3</sup> 20%ige Hydroxylaminchloridlösung
- 3 cm<sup>3</sup> 20%ige Natriumacetatlösung.

Es werden 60—70 cm<sup>3</sup> abdestilliert\*). Das Destillat wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, über Nacht stehen gelassen und der rote Nickeldimethylglyoximniederschlag durch einen Glasfildertiegel genutscht, mit Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen.

g Niederschlag  $\times$  0,61 = g Acetylmethylcarbinol.\*\*)

Bei der *van-Niel*'schen Methode wird bereits vorhandenes Diacetyl mitbestimmt. Bisher konnte aber Diacetyl weder im Wein noch im Essig mit Sicherheit nachgewiesen werden. Bei der alkoholischen Gärung kann es infolge des niedrigen Oxydations-Reduktions-Potentials nicht gebildet werden; die Essiggärung führt nur zur ersten Oxydationsstufe des 2,3-Butylenglykols.

13 Weinessige einer Fabrik, die zu verschiedenen Zeiten erhoben worden waren, zeigten die in Tab. 1 unter 1—13 wiedergegebene Zusammensetzung. Mit Ausnahme von zwei Proben liegen die Werte für Acetylmethylcarbinol über 100 mg/l. Im Gegensatz dazu sind 39 Weinessige einer anderen Firma (Tab. 1, Nr. 14—52) aufgeführt. Hier schwanken die Acetylmethylcarbinolwerte von 0—40 mg/l; die Mehrzahl zeigt einen Gehalt von ungefähr 20 mg/l Acetylmethylcarbinol.

*Pritzker* und *Jungkunz* fanden in als authentisch beurteilten Weinessigen des Handels Werte zwischen 49 und 122 mg/l. *A. Schmidt*<sup>5)</sup> kommt auf Grund seiner Untersuchungen an rumänischen Weinessigen zum Schluss, als unterste Grenze 60 mg/l anzunehmen. Werte unter dieser Grenze sprechen seines Erachtens unbedingt für Verfälschungen.

Bei beiden Angaben ist jedoch zu berücksichtigen, dass diese Werte im Vergleich zu den unsrigen um etwa 50% zu niedrig sind.

In 17 weiteren Proben (Tab. 2) stellten wir Werte zwischen 50 und 325 mg/l fest, wobei nur 3 Proben Gehalte unter 65 mg aufwiesen. In 66 Fällen lagen die Werte zwischen 0 und 49 mg/l (vorwiegend bei 20 mg/l). In diesen 66 Fällen schlossen wir auf Spritessigzusatz, was von den Angeschuldigten nach anfänglichem Bestreiten schliesslich auch zugegeben wurde.

\*) Anheizen und Destillation haben langsam zu erfolgen. Bis zum Siedebeginn sollen 10 Minuten verstreichen. Die Destillation selbst ist so zu leiten, dass die 60—70 cm<sup>3</sup> innert 50 Minuten übergehen.

\*\*) Inzwischen ist eine Arbeit von *L. C. E. Kniphorst* und *C. I. Kruisheer* (*Z. U. L.* **73**, 1 1937) erschienen, nach welcher Acetylmethylcarbinol mit einem Gemisch von Ferrosulfat und Ferrichlorid oxydiert wird.

<sup>5)</sup> *Z. U. L.* **73**, 441 (1937).

Wir beanstandeten also in dieser ersten Kontrollserie, deren Anfang auf November 1936 zurückgeht, alle Weinessige mit Acetylmethylcarbinolwerten unter 50 mg/l, waren aber schon damals überzeugt, dass dies ein äusserstes Minimum darstellt, und aus unverfälschten Ausgangsweinen hergestellte und völlig reingehaltene Erzeugnisse die zwei- bis mehrfache Menge dieses Minimalwertes aufweisen dürften (bezogen auf rund 4% Essigsäure).

*Glyzerin.* Einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurteilung von Weinessigen liefert das Glyzerin, das wie das Acetylmethylcarbinol aus dem Wein stammt, im Verlaufe der Essiggärung jedoch teilweise abgebaut wird. Im allgemeinen nimmt man an, dass der Glyzeringehalt rund 10% des Essigsäuregehaltes betrage<sup>6)</sup>, also 4 g/l bei einem Säuregehalt von 4 g/100 cm<sup>3</sup>. In zahlreichen Fällen von uns nicht beanstandeten Proben lag der Wert tiefer. Er überschritt bei 30 Proben 3,3 g/l nicht und lag meistens sogar wesentlich unter 3,0 g/l (vgl. auch Tab. 1, 2 und 3).

Bei den Glyzerinbestimmungen wurde nach dem Lebensmittelbuch gearbeitet, jedoch an Stelle von Kalkmilch Bariumhydroxyd verwendet, das ein reineres Glyzerin ergibt.

Handelssessige, die bei einem Säuregehalt von etwa 4 g/100 cm<sup>3</sup> mehr als 4 g Glyzerin im Liter aufweisen, haben jedenfalls einen Glyzerinzusatz erfahren. Werte zwischen 3,5 und 4 g/l sind verdächtig.

*Eisenchloridreaktion.* Dass zweifellos mit Glyzerinzusätzen gearbeitet wird, geht schon daraus hervor, dass wir ein aus dem Ausland eingeführtes, für die Weinessigfabrikation bestimmtes Präparat in Händen hatten, das im wesentlichen aus Glyzerin, Weinsäure und Tannin<sup>7)</sup> bestand. Es war daher naheliegend, neben Acetylmethylcarbinol und Glyzerin auf Tannin zu prüfen. Tatsächlich ergaben aus anderen Gründen verdächtige Essige vielfach eine deutliche Eisenchloridreaktion. Die Nuance war gleich wie beim obigen Kunstextrakt. Die Reaktion führten wir folgendermassen aus:

10 cm<sup>3</sup> Essig werden im Reagensglas tropfenweise mit frisch bereiteter 10%iger Ferrichloridlösung versetzt, wobei nach Zufügen eines jeden Tropfens die eintretenden Farbänderungen zu beobachten sind. Reine Weinessige geben nur schwache braungelbe bis schmutziggrüne Färbungen. Bei Verdachtsproben ist die Färbung intensiv grün bis blaugrün (Tab. 1—3).

Essigsäure Auszüge von Spänen, wie sie für Essigbildner verwendet werden, geben diese Reaktion nicht.

*Zucker.* Für die weitere Beurteilung ist der Zuckergehalt wichtig. Handelssessige mit ungefähr 4 g Essigsäure in 100 cm<sup>3</sup> zeigten bei besonders krassen Fälschungen Werte unter 1,0 g/l. Ein höherer Zuckergehalt schliesst eine Fälschung jedoch nicht aus (Tab. 1—3).

Auf plumpe Fälschungen, bei denen der Spritessigzusatz so gross war, dass der Extraktgehalt unter die gesetzlichen Grenzen zu liegen kam, treten wir hier nicht weiter ein.

<sup>6)</sup> J. Pritzker, Mitt. 25, 101 (1934) und L. Schmidt, loc. cit.

<sup>7)</sup> Diese Feststellung stand in Uebereinstimmung mit einer uns von dritter Seite zugegangenen Mitteilung, dass verdächtige Essige eine starke Tanninreaktion ergeben würden.



Tabelle 1.

Nr.	Spez. Gewicht	Alkohol Vol. %	Extrakt g/l	Zucker g/l	Zuckerfreies Extrakt g/l	Asche g/l	Aschenalkalität	Alkalitätzahl	Kal. sulf. g/l	Gesamt-säure g/100 cm <sup>3</sup>	N'fl.-säure g/100 cm <sup>3</sup>	Eisen-chlorid-reaktion	Glyzerin g/l	Acetyl-methyl-carbinol mg/l
<b>Unbeanstandete Weinessige</b>														
1	1,0120	0,1	12,8	1,8	11,0	1,34	7,2	5,4	0,8	4,4	0,15	grünstichig, bräunlich	2,3	159
2	1,0116	0,1	12,0	1,7	10,3	1,32	8,8	6,7	0,6	4,4	0,11	»	2,0	111
3	1,0116	0,3	12,4	1,9	10,5	1,32	8,0	6,2	0,8	4,5	0,15	»	1,2	132
4	1,0119	0,2	12,6	1,6	11,0	1,42	7,0	5,0	0,8	4,6	0,17	»	1,6	117
5	1,0122	0,1	12,6	2,1	10,5	1,40	10,0	7,1	0,6	4,4	0,15	grünstichig, braun	2,0	134
6	1,0119	0,1	12,4	2,1	10,3	1,35	8,4	6,2	0,6	4,3	0,15	»	1,8	120
7	1,0117	0,1	12,1	1,7	10,4	1,38	6,4	4,6	0,8	4,5	0,13	»	2,5	148
8	1,0117	0,1	12,1	2,1	10,0	1,33	8,8	6,6	0,6	4,2	0,15	bräunlich	2,1	122
9	1,0121	0,1	12,5	1,8	10,7	1,54	6,4	4,2	0,9	4,4	0,15	»	2,6	135
10	1,0117	0,1	12,0	1,6	10,4	1,36	9,8	7,2	0,5	4,4	0,15	grünstichig	2,7	155
11	1,0118	0,2	11,9	1,9	10,0	1,24	7,4	5,8	0,7	4,4	0,15	»	2,3	161
12	1,0095	1,3	14,0	2,5	11,5	1,54	11,4	7,4	1,2	3,6	—	olivgrün	2,9	99
13	1,0120	0,1	12,0	3,2	8,8	1,26	10,0	7,9	0,8	4,4	—	»	2,4	95
<b>Beanstandete Weinessige</b>														
14	1,0079	0,4	4,4	0,3	4,1	1,05	2,4	2,3	0,3	4,05	0,17	hell-olivgrün	0,6	37
15	1,0083	0,3	4,5	0,3	4,2	1,04	3,0	2,9	0,3	4,11	0,09	blaugrün	1,0	22
16	1,0091	0,5	7,4	0,5	6,9	1,19	4,4	3,7	0,4	4,35	0,13	bräunlich	1,6	13
17	1,0087	0,2	6,4	0,2	6,2	1,04	2,4	2,3	0,2	4,15	0,13	dkl. olivgrün	1,9	8
18	1,0099	1,4	14,9	0,9	14,0	1,20	10,8	9,0	0,4	4,29	0,30	blau-violett	4,9	29
19	1,0119	0,4	12,3	0,7	11,6	1,76	2,8	1,6	0,4	4,51	0,33	dkl. olivgrün	3,7	17
20	1,0097	0,5	9,0	0,6	8,4	1,00	5,6	5,6	0,3	4,40	0,23	braunstichig	4,0	37
21	1,0087	0,7	8,9	0,4	8,5	1,00	7,8	7,8	0,2	4,08	0,21	»	3,9	34
22	1,0108	0,4	11,0	0,7	10,3	1,10	5,2	4,8	0,3	4,51	0,26	olivgrün	4,3	42
23	1,0097	0,5	8,8	0,6	8,2	1,06	4,0	3,8	0,4	4,44	0,23	»	3,1	12
24	1,0105	0,4	11,1	0,5	10,6	1,35	4,3	3,3	0,4	4,32	0,36	braun	4,0	28
25	1,0090	0,8	9,1	0,6	8,5	0,98	5,2	5,3	0,3	4,20	0,21	olivgrün	3,2	37
26	1,0113	0,7	13,4	0,7	12,7	1,01	3,2	3,2	0,3	4,73	0,37	dunkelgrün	5,5	12
27	1,0110	0,8	12,35	0,6	11,8	1,01	3,6	3,6	0,3	4,70	0,34	»	5,7	66
28	1,0107	0,8	13,8	0,6	13,2	1,00	3,6	3,6	0,3	4,70	0,34	»	6,0	10
29	1,0129	0,8	11,1	0,5	10,6	1,01	3,6	3,6	0,3	4,66	0,34	»	4,9	22
30	1,0114	0,8	11,2	0,5	10,7	1,00	3,6	3,6	0,3	4,75	0,34	»	4,2	26
31	1,0130	0,4	11,3	0,5	10,8	1,02	3,6	3,5	0,2	4,68	0,34	»	3,2	20
32	1,0111	0,7	11,1	0,5	10,6	1,02	4,0	3,9	0,3	4,70	0,34	»	4,5	27
33	1,0111	0,8	12,7	0,6	12,1	1,01	3,6	3,6	0,3	4,70	0,34	»	4,2	27
34	1,0111	0,7	12,3	0,5	11,8	1,02	3,2	3,1	0,3	4,70	0,33	»	5,0	21
35	1,0115	0,9	13,1	0,6	12,5	0,99	3,6	3,6	0,3	4,70	0,37	»	4,7	22
36	1,0110	0,8	13,0	0,6	12,4	1,04	3,2	3,1	0,2	4,73	0,37	»	3,4	22
37	1,0110	0,8	13,2	0,5	12,7	1,05	4,0	3,8	0,3	4,73	0,40	dunkelbraun	4,7	43
38	1,0123	0,7	12,9	0,6	12,3	1,08	4,0	3,7	0,3	4,73	0,40	»	4,3	17
39	1,0130	0,6	14,0	0,5	13,5	1,06	4,0	3,8	0,3	4,73	0,39	braun	3,7	29
40	1,0124	0,8	14,2	0,6	13,6	1,10	4,4	4,0	0,3	4,68	0,39	»	4,6	34
41	1,0124	0,8	12,4	0,5	11,9	1,02	4,4	4,3	0,3	4,66	0,37	»	4,6	27
42	1,0110	0,8	12,8	0,4	12,4	1,08	4,0	3,7	0,3	4,68	0,37	braunstichig	4,3	20
43	1,0109	0,9	12,5	0,5	12,0	1,13	5,2	4,6	0,3	4,63	0,38	dunkelbraun	4,7	24
44	1,0119	0,7	12,6	0,4	12,2	1,06	4,0	3,8	0,3	4,68	0,36	braun	5,0	20
45	1,0112	0,9	13,7	0,4	13,3	1,09	4,8	4,4	0,3	4,65	0,36	»	4,9	15
46	1,0110	0,9	13,9	0,4	13,5	1,17	4,8	4,1	0,3	4,70	0,37	»	5,1	27
47	1,0108	0,1	8,4	0,5	7,9	1,30	11,2	9,1	0,4	4,68	0,26	braunstichig	2,0	20
48	1,0110	0,1	11,2	0,5	10,7	1,14	5,6	4,9	0,3	4,27	0,36	olivgrün	4,0	20
49	1,0099	0,5	8,6	0,5	8,1	1,13	4,8	4,3	0,4	4,32	0,28	dunkelbraun	2,6	24
50	1,0115	0,2	10,4	0,7	9,7	1,28	6,8	5,3	0,4	4,44	0,31	hellgrün	2,8	41
51	1,0105	0,5	11,2	0,5	10,7	1,10	6,0	5,4	0,4	4,46	0,29	dunkelgrün	4,0	24
52	1,0092	0,7	9,1	0,5	8,6	0,98	6,4	6,5	0,2	4,22	0,23	dunkelbraun	3,2	10

Tabelle 2.

Nr.	Extrakt g/l	Zucker g/l	Zucker- freies Extrakt g/l	Gesamt- säure g/100 cm <sup>3</sup>	Glyzerin g/l	Eisenchlorid- reaktion	Acetyl- methyl- carbinol mg/l
53	13,3	2,9	10,4	5,3	1,9	bräunlich	134
54	12,3	1,5	10,8	4,5	1,7	unverändert	51
55	13,2	1,5	11,7	6,0	1,6	bräunlich	254*)
56	13,7	3,7	10,0	4,5	2,0	grünstichig	100
57	12,5	2,7	9,8	6,0	0,8	grünlich	68
58	13,9	2,2	11,7	4,7	0,5	grünstich. bräunlich	102
59	12,9	2,1	10,8	4,5	0,9	hellolivgrün	95
60	16,2	3,5	12,7	6,9	1,0	grünlich	83
61	11,6	1,8	9,8	4,6	1,7	»	79
62	15,8	3,2	12,6	6,8	1,9	bräunlich	69
63	15,8	2,6	13,2	6,8	1,2	»	67
64	15,1	2,8	12,3	6,5	1,5	leicht grünstichig	50
65	16,0	3,1	12,9	6,5	1,7	unverändert	78
66	11,1	1,1	10,0	4,9	3,3	grünstichig	54
67	11,0	1,7	9,3	4,3	1,6	unverändert	69
68	12,1	1,6	10,5	4,2	2,4	»	91
69	12,2	1,5	10,7	5,1	2,0	bläulich rot-schwarz	325*)

\*) Diese Werte sind extrem hoch.

Tabelle 3.

## Unbeanstandete Weinessige neueren Datums

Nr.	Spez. Gewicht	Alko- hol Vol. %	Extrakt g/l	Zucker g/l	Zucker- freies Extrakt g/l	Asche g/l	Aschen- alkalität	Alkali- tätzahl	Gesamt- säure g/100 cm <sup>3</sup>	Eisen- chlorid- reaktion	Glyzerin g/l	Acetyl- methyl- carbinol mg/l
70	1,0148	0,7	16,8	2,7	14,1	1,98	14,0	7,0	5,6	grünlich	2,2	88
71	1,0131	0,1	12,2	1,9	10,3	2,03	11,4	5,6	5,0	»	2,1	112
72	1,0128	0,3	12,8	2,0	10,8	2,25	14,4	6,4	4,6	»	2,0	117
73	1,0122	0,1	13,2	2,2	11,0	1,99	10,4	5,2	4,6	»	1,9	94
74*	1,0082	0,4	33,4	5,6	27,8	3,20	26,0	9,5	9,9	»	8,2	440

\* Dopplessig

Bemerkenswert sind Analysen von Weinessigen einer in den Anklagezustand versetzten Essigfabrik. Dabei handelt es sich um nach unseren Beanstandungen in den Verkehr gebrachte Fabrikate (Tab. 3, Nr. 70—73). Die Acetylmethylcarbinolwerte sind in den neuen Produkten plötzlich auf 88 bis 117 mg/l angestiegen, während zuvor in keinem Fabrikat Werte über 50 mg/l festgestellt werden konnten. Unter Nr. 74 der Tab. 3 ist ein Fabrikat einer gut beleumundeten Essigfabrik aufgeführt, dessen Acetylmethylcarbinolgehalt bezogen auf 4 g Essigsäure in 100 cm<sup>3</sup> 187 mg/l beträgt.

*Weine zur Essigfabrikation.* Die Kontrolle sollte sich jedoch nicht nur mit den Weinessigen, sondern auch mit den zu deren Herstellung aus dem Ausland, besonders aus Italien, eingeführten Ausgangsweinen befassen. Hier war ja schon lange auffällig, dass die italienischen Lieferanten Weine zur Essigfabrikation mit nach Wunsch eingestellten Extraktgehalten lieferten. Wir sind neuerdings wieder in die Lage gekommen, solche Weine als Kunstprodukte zu beanstanden. Bei der Beurteilung solcher Weine spielt nach unserer Erfahrung neben dem Glyzeringehalt, dem Verhalten unter der

Quarzlampe, die Untersuchung auf Essigbakterien, der *Rothenfusser*-Reaktion vor allem der Gehalt an 2,3-Butylenglykol zur Erkennung eines Kunstweines eine wichtige Rolle. 2,3-Butylenglykol ist bekanntlich ein Produkt der alkoholischen Gärung, das jedoch lebensmittelchemisch bis jetzt nur unvollständig erfasst und mangels zuverlässigen und ausreichenden Vergleichsmaterials noch nicht ausgewertet werden konnte.

Auf Grund der Arbeit von *L. C. E. Kniphorst* und *C. I. Kruisheer*<sup>8)</sup> haben wir eine Bestimmungsvorschrift für Wein und Essig ausgearbeitet, die übereinstimmende Werte liefert.

Prinzip der Vorschrift: Alkohol, Acetylmethylcarbinol\*) und allfällig vorhandenes Diacetyl werden durch Destillation entfernt. Hierauf erfolgt Oxydation des 2,3-Butylenglykols zu Acetylmethylcarbinol durch Brom bei 70°. Der Bromüberschuss wird nachher mit Ferrosulfat entfernt. Die Oxydation des Acetylmethylcarbinols erfolgt mit Ferrichlorid im Gemisch mit Ferrosalz zu Diacetyl, welches als Nickeldimethylglyoxim in üblicher Weise bestimmt wird.

*Arbeitsvorschrift:* Von 25 cm<sup>3</sup> trockenem (nicht süßem) Wein werden am *Vigreur*'schen Aufsatz ca.  $\frac{2}{3}$  abdestilliert, der Rückstand erkalten gelassen und in einen 300-cm<sup>3</sup>-Rundkolben mit angeschliffenem Rückflusskühler, der oben einen Natronkalkverschluss trägt, gebracht.

Bei Essig sind 50 cm<sup>3</sup> zu verwenden und ebenfalls  $\frac{2}{3}$  abzudestillieren. Der Rückstand ist jedoch mit Wasser wieder auf 50 cm<sup>3</sup> zu bringen, und es sind nochmals  $\frac{2}{3}$  abzudestillieren. Dies ist zur völligen Entfernung des Acetylmethylcarbinols erforderlich\*\*). Die weitere Verarbeitung erfolgt bei Wein und Essig in gleicher Weise.

Zur Oxydation wird so viel Brom zugegeben, dass der Ueberschuss 3—5 g Ferrosulfat äquivalent ist, was in den meisten Fällen einen Bromzusatz von 0,7 bis 1,1 cm<sup>3</sup> erfordert. Nun wird das Reaktionsgefäß während 20 Minuten in einem Wasserbad auf 70° unter Ausschluss direkter Sonnenbestrahlung erhitzt. Während der ersten halben Minute ist der Kolben durchzuschütteln. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Kolben mit kaltem Wasser gekühlt und nach völligem Erkalten der Bromüberschuss durch Ferrosulfat entfernt. Die Zugabe erfolgt in kleinen Portionen bis zum Verschwinden von Farbe und Geruch des Broms. Hierzu sind 3—5 g erforderlich. Nach Zugabe weiterer 5 g Ferrosulfat und von 25 cm<sup>3</sup> 30% iger Ferrichloridlösung wird das Gemisch sorgfältig am *Reichert-Meissl*-Apparat destilliert und wie bei der Acetylmethylcarbinolbestimmung weiter verfahren.

g Nickeldimethylglyoximniederschlag  $\times 0,624 =$  g 2,3-Butylenglykol.

Nach diesem Verfahren wurden in einer Reihe von Weinen verschiedener Herkunft und in Weinessigen 2,3-Butylenglykol bestimmt. Die Werte für Wein sind in Tab. 4 zusammengestellt; die Werte für Weinessige folgen später.

<sup>8)</sup> Z. U. L. **73**, 1 (1937).

\*) Bei Wein ist der Gehalt nach unseren Erfahrungen unbedeutend, meistens ist kein Acetylmethylcarbinol nachweisbar. Im Obstwein können dagegen erhebliche Mengen auftreten.

\*\*\*) Bei Mengen über 200 mg/l (was selten der Fall sein wird) ist nach nochmaligem Wasserzusatz bis 50 cm<sup>3</sup> die Destillation zu wiederholen.



Tabelle 4.

Nr.	Herkunft des Weines	Alkohol Vol. %	Extrakt g/l	Glyzerin g/l	2,3-Butylen- glykol mg/l
75	Burgunder . . . . .	10,9	—	—	710
76	Ungarischer Rotwein . . . . .	10,9	—	—	310
77	» » . . . . .	10,9	—	—	650
78	Italienischer Coupierwein . . . . .	12,1	—	—	1190
79	» » . . . . .	12,1	—	—	1050
80	Französischer Weisswein . . . . .	11,0	—	—	364
81	Italienischer Coupierwein . . . . .	12,4	—	—	580
82	Ungarischer Rotwein . . . . .	11,7	26,9	—	768
83	» » . . . . .	11,2	27,6	—	626
84	» » . . . . .	11,6	28,1	7,3	339
85	Italienischer Rotwein . . . . .	9,7	20,2	5,1	249
86	Ungarischer Weisswein . . . . .	11,9	24,7	8,5	255
87	Ungarischer Rotwein . . . . .	11,2	25,4	9,6	349
88	Kalterer Spezial . . . . .	10,4	19,0	—	247
89	Kalterer Auslese . . . . .	11,3	20,6	—	317
90	Lagrein Kretzer . . . . .	11,3	20,2	—	322
91	Ungarischer Rotwein . . . . .	11,2	22,8	—	362
92	Ungarischer roter Naturwein . . . . .	11,1	25,7	—	342
93	» » » . . . . .	11,2	25,7	—	369
94	» » » . . . . .	12,2	24,2	—	342
95	» » » . . . . .	11,5	22,8	—	312
96	Ungarischer Rotwein . . . . .	11,3	23,3	—	297
97	Ungarischer Weisswein . . . . .	12,0	25,9	7,8	302
98	Ungarischer Wein . . . . .	12,2	26,2	7,6	280
99	» » . . . . .	12,0	25,7	7,9	268
100	Ungarwein zur Essigfabrikation . . . . .	12,9	30,2	8,5	394
101	Milazzowein . . . . .	12,6	38,5	12,5	1190
102	Italienischer Weisswein . . . . .	11,6	43,7	1,9	171
103	» » . . . . .	11,1	41,7	2,8	146
104	» » . . . . .	12,3	35,5	2,9	117

Bei der in Tab. 4 wiedergegebenen Untersuchungsreihe stehen Weine des freien Handels, die entweder von der Inlands- oder der Grenzkontrolle erfasst oder von privater Seite uns zur Begutachtung vorgelegt wurden, in Frage. Wir sind also nicht in der Lage, über ihre Echtheit nähere Angaben zu machen. Degustativ verhielten sie sich wie Naturweine, mit Ausnahme der Nr. 102—104, die eingehendst untersucht worden waren und besonders behandelt werden (Tab. 5).

Wir besprechen zuerst die Weine Nr. 102 und 103. Am auffälligsten ist der extrem niedrige Glyzeringehalt. Bei nicht süssen, normalen Weinen schwankt das Verhältnis von Alkohol zu Glyzerin in der Regel zwischen 7 und 14 Gewichtsteilen Glyzerin auf 100 Gewichtsteile Alkohol. Bei Nr. 102 kommen auf 100 Gewichtsteile Alkohol 2,06, bei Nr. 103 3,17 Gewichtsteile Glyzerin. Schon diese eine Tatsache würde zur Beanstandung dieser Weine als Kunstweine genügen. Dazu kommt das Verhalten unter der Quarzlampe,



Tabelle 5.

	Nr. 102	Nr. 103	Nr. 104
Spezifisches Gewicht bei 15° C. . .	1,0026	1,0025	0,9988
Alkohol . . . . . Vol. 0/0	11,6	11,1	12,3
Extrakt . . . . . g/l	43,7	41,7	35,5
Reduz. Bestandteile (Zucker) . . »	6,2	6,1	4,2
Davon erst nach Inversion reduzierend und als Rohrzucker berechnet	1,2	4,3	0,8
Prüfung auf Rohrzucker nach Rothenfusser	positiv	positiv	positiv
Zuckerfreies Extrakt . . . . . g/l	39,8	38,0	31,3
Gesamtsäure . . . . . »	8,2	7,4	7,3
Flüchtige Säure . . . . . »	2,6	2,5	1,7
Nichtflüchtige Säure . . . . . »	4,9	4,3	5,2
Weinsäure . . . . . »	4,1	3,5	3,0
Asche . . . . . »	3,01	3,17	2,97
Aschenalkalität . . . . .	13,6	14,6	16,4
Alkalitätszahl . . . . .	4,5	4,6	5,5
Kaliumsulfat . . . . . »	0,9	0,9	0,9
Glyzerin . . . . . »	1,9	2,8	2,9
2,3-Butylenglykol . . . . . mg/l	171	146	117
Eisenchloridreaktion . . . . .	negativ	negativ	negativ
Verhalten unter der Quarzlampe . .	wie Typ 100	wie Typ 100	—
Mikroskopie: Bodensatz . . . . .	wenig Weinstein	wenig Weinstein	wenig Weinstein
Zentrifugat . . . . .	wenig Essigbakterien	wenig Essigbakterien	sehr wenig Essigbakterien
Sinnenprüfung . . . . .	Weincharakter kaum zu erkennen		Weincharakter kaum zu erkennen, stichig

das für Trockenbeerwein spricht, ferner der Umstand, dass trotz des angeblichen Vorliegens von Stichwein Essigbakterien kaum nachweisbar sind, schliesslich das Ergebnis der Sinnenprüfung und die *Rothenfusser'sche* Reaktion. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Wein Nr. 104. Auf die niedrigen Alkalitätszahlen treten wir hier nicht ein.

Es kann zweifellos keinem Zufall zuzuschreiben sein, dass gerade diese Weine den niedrigsten Gehalt an 2,3-Butylenglykol aufweisen. Derart tiefe Werte wie bei diesen, zudem ausserordentlich extraktreichen Weinen wurden in keinem Fall, auch nicht angenähert, festgestellt (Tab. 4). Das Butylenglykol liefert also ein sicheres Kriterium zur Beurteilung eines Weines auf seine Echtheit.

Vom Aufstellen von Minimalanforderungen nehmen wir bis zum Vorliegen eines erweiterten Tatsachenmaterials Umgang.

### Essige aus Kunstweinen.

Tabelle 6.

Nr.	Extrakt g/l	Zucker g/l	Zucker- freies Extrakt g/l	Gesamt- säure g/100 cm <sup>3</sup>	Glyzerin g/l	Eisenchlorid- reaktion	Acetyl- methyl- carbinol mg/l
105	13,4	2,1	11,3	4,3	1,2	grünlich	40
106	14,1	2,1	12,0	4,8	0,8	grünlich	30
107	17,6	2,7	14,9	5,4	0,9	hellgrün	39
108	18,9	3,2	15,7	4,9	0,8	hellgrün	67
109	14,5	3,3	11,2	4,9	0,7	hellgrün	60

Wie Tab. 6 zeigt, sind Essige, die unter Verwendung solcher Kunstweine hergestellt wurden, vor allem am niedrigen Glyzerin- und Acetylmethylcarbinolgehalt zu erkennen. Wie aus dem Extrakt- und Säureverhältnis hervorgeht, waren die betreffenden Fabrikanten bemüht, die Essige ohne fremde Zusätze herzustellen. Die resultierenden Glyzerinwerte liegen meistens unter 1 g/l, die Acetylmethylcarbinolwerte um 50 mg/l. Hierher gehören auch einige Weinessige der Tab. 1 und 2.

Ueber weitere Untersuchungen, die sich mit den bei der Essigbildung abspielenden Vorgängen befassen, werden wir demnächst berichten.

Für experimentelle Mitarbeit danken wir Fräulein *Helene Volkart* sowie den Herren Dr. *J. Hartnagel*, *W. Mesmer* und *E. Keller*.

## Farbreaktionen der Ketone und Aldehyde mit *m*-Dinitrobenzol und ihre Anwendung zum Nachweis der Ranzigkeit von Fetten und Ölen.

Von ILSE ANTENER, Bern.

Ketone und Aldehyde geben mit *m*-Dinitrobenzol in Gegenwart von Natronlauge schön rote bis violette Farbtöne. Ist ein Ueberschuss eines Ketones oder Aldehydes vorhanden, so erhält man rein violette Farbtöne. Die Reaktion wurde mit folgenden Stoffen ausgeführt:

### A. Ketone.

#### a) Einfache Ketone.

*Aceton* (0,1 cm<sup>3</sup> Aceton + 0,5 cm<sup>3</sup> 2% *m*-Dinitrobenzollösung + 0,1 cm<sup>3</sup> 10% Natronlauge).

Die Färbung ist in den ersten Minuten rotviolett, schlägt dann nach Rot und nach ca. 10 Minuten in Braun um.

In gleicher Weise reagieren *Methyläthyl-* und *Methylnonoxylketon*.

#### b) Diketone.

*Diacetyl* (CH<sub>3</sub>-CO-CO-CH<sub>3</sub>) (0,05 cm<sup>3</sup> 2% *m*-Dinitrobenzollösung + 0,1 cm<sup>3</sup> 10% Natronlauge). Es entsteht eine rote Farbe, welche schon nach ca. 5 Minuten in Braun übergeht.

#### c) Oxyketone.

*Acetylmethylcarbinol* (CH<sub>3</sub>-CO-CHOH-CH<sub>3</sub>). Es reagiert wie ein einfaches Keton. Lävulose reagiert mit rein violetter Farbe, welche länger bestehen bleibt.

Von den Zuckern wurden noch Maltose<sup>1)</sup>, Galaktose, Laktose und Sorbose, alle mit positivem Resultat, geprüft. Rohrzucker liefert die Reaktion

<sup>1)</sup> Auf dieser Reaktion beruht offenbar die von *C. Enders*, *A. Pfahler* und *F. Schnee-bauer*, C. Nr. 22, Seite 3828 (1937), angegebene Schnellmethode zur Bestimmung der Keimfähigkeit von Gersten und Malzen.