

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 17 (1926)

Heft: 2

Artikel: Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Weinessig

Autor: Pritzker, J. / Jungkunz, Rob.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984163>

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: 27.01.2026

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

Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Weinessig.

Von Dr. J. PRITZKER und ROB. JUNGKUNZ, Basel.

Von allen Essigsorten erfreut sich der Weinessig in unserem weinbauenden Lande seit jeher einer grossen Beliebtheit. Aber auch die zunehmende Geschmacksverfeinerung hat es mit sich gebracht, dass heutzutage Weinessig in allen Schichten der Bevölkerung mit Vorliebe konsumiert wird. Nach Erkundigungen, welche beim Verband Schweizerischer Konsumvereine eingezogen wurden, ist 75% aller in den Verkehr gebrachten Essige, Weinessig. Von gut unterrichteter Seite erhielten wir noch einige Mitteilungen, welche ebenfalls einen guten Begriff über den Essigverbrauch in der Schweiz geben. Der jährliche Gesamtumsatz der 19 Schweizer Essigfabriken in Weinessig beträgt ca. 4 Millionen Liter; Essigsprit und Speiseessig (ohne Essenzessig) machen ca. 2 Millionen Liter aus. Die Eidg. Alkoholverwaltung hat während der Jahre 1920/1924 im Durchschnitt pro Jahr ca. 280 000 kg Industriesprit an die Essigfabriken abgegeben. Ein namhafter Teil des fabrizierten Essigsprites wird jedoch nicht zu Genusszwecken, sondern in der Technik verwendet (z.B. zur Bleiweissfabrikation etc.).

Während man in früheren Zeiten zur Fabrikation von Weinessig ausschliesslich stichig gewordene Weine, die in genügender Menge zur Verfügung standen, verwendete, hat die rege Nachfrage nach Weinessig es mit sich gebracht, dass die Menge der zufällig stichig gewordenen Weine zur Deckung des Bedarfes nicht mehr ausreichten, so dass man heutzutage zur Weinessigfabrikation ausser geringen, gesunden Weinen auch irgendwie krank gewordene Weine heranzieht. Es ist wohl begreiflich, dass man nach billigen Rohmaterialien Umschau hält, denn nur das fertige Produkt muss gewissen Anforderungen entsprechen.

Anders gestaltet sich jedoch der Fall, wenn unzulässige Rohstoffe zur Mitverarbeitung herangezogen werden, wie dies vor einiger Zeit ein Fabrikant praktiziert hat, welcher der Versuchung nicht widerstehen konnte, statt Traubenwein, den billigen Obstwein zu verarbeiten, wodurch zwar ein brauchbarer Speiseessig entstand, jedoch nicht dem entsprach, was das Schweiz. Lebensmittelbuch¹⁾ von Weinessig verlangt. Unter der Bezeichnung Weinessig darf nämlich nur der ausschliesslich aus Wein durch Essiggärung bereitete, entsprechend verdünnte Essig in den Verkehr gebracht werden. Obiger Fall hatte ein gerichtliches Nachspiel zur Folge, welches zu einer Verurteilung dieses Essigfabrikanten führte. Infolge dieser Fälschungen hatten wir uns vielfach mit der Frage des Obstwein-Nachweises in Weinessigen zu be-

¹⁾ Dritte revidierte Auflage, 1917, S. 353.

schäftigen. Zur Prüfung all der damit verbundenen schwierigen Fragen wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die zwar keine absolute Klärung in allen Fällen brachten, immerhin aber doch in mancher Hinsicht wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung von Weinessig liefern dürften. Auch konnte die Analyse für Weinessig in mehrfacher Beziehung geklärt und zum Teil abgekürzt werden.

I. Untersuchungsverfahren.

a) Extraktbestimmung.

Das Schweiz. Lebensmittelbuch stellt genau umschriebene Anforderungen an Weinessig und unterscheidet sich in dieser Beziehung vorteilhaft von demjenigen anderer Länder. So z. B. gilt nach den Deutschen Festsetzungen²⁾ schon ein Produkt, welches 20% aus Wein hergestelltem Essig enthält, als Weinessig, sofern der Gesamtessigsäuregehalt mindestens 5% beträgt. Normen für den Extrakt-, Mineralstoff- und Alkohol-Gehalt existieren nicht, so dass uns der Begriff 20% Weinessig sehr dehnbar erscheint. Das Schweiz. Lebensmittelbuch verlangt von Weinessig mindestens 8,0 g zuckerfreies Extrakt und 1 g Mineralstoffe per Liter; der Gehalt an Alkohol darf höchstens 1 Vol.% betragen. Die Bestimmung des Extraktes erfolgt in der etwas umständlichen Weise, indem 25 cm³ Weinessig zur Trockne verdampft werden, wobei jedoch noch mit je 2 Mal 10 cm³ Wasser behufs vollständiger Entfernung der Essigsäure abgedampft werden muss. Nach 2½stündigem Trocknen im Weintrockenschrank kann endlich gewogen werden. In ähnlicher Weise wird nach den Festsetzungen verfahren, nur werden statt 25 cm³, 50 cm³ Weinessig und statt 10 cm³ Wasser, 50 cm³ verwendet. Diese Methoden sind sehr zeitraubend, beanspruchen viel Heizmaterial und führen ausserdem zu nicht völlig genauen Resultaten. Aus diesen Gründen ist man deshalb auch beim Wein zu der indirekten Extraktbestimmung übergegangen. Auf die Möglichkeit der indirekten Extrabestimmung bei Weinessig haben schon *A. Froehner*³⁾, sowie *K. Windisch* und *Ph. Schmidt*⁴⁾ und *Lehmann* und *Gerum*⁵⁾ hingewiesen, welch letztere dann auch ein sehr brauchbares Verfahren für diesen Zweck ausgearbeitet haben. Sie gehen folgendermassen vor: 50 cm³ Essig, die auf 10—15 cm³ eingeengt worden sind, werden in ein Pyknometer gespült und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Man ermittelt dann das spezifische Gewicht des Pyknometerinhaltes. Dieser wird sodann mit N/Lauge titriert und die verbrauchten cm³ N/Lauge mit 0,00018 multipliziert. Die Differenz

²⁾ Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, Heft 3: Essig und Essigessenz, 1912, S. 31.

³⁾ Z. U. N. G., 1905, 9, S. 203.

⁴⁾ Z. U. N. G., 1908, 15, S. 270.

⁵⁾ Z. U. N. G., 1912⁶ 23, S. 267.

zwischen beiden Werten ist das spezifische Gewicht der Extraktlösung. Die Extraktwerte werden aus der Extrakt-Tabelle von Windisch abgelesen.

G. Reif⁶⁾ hat sich ebenfalls mit der direkten Extraktbestimmung beschäftigt. Einen wesentlichen Nachteil des direkten Verfahrens erblickt er zunächst in seiner technischen Ausführung.

Es birgt bei extraktreichen Essigen eine Reihe von Fehlern in sich, die sich auch beim vorsichtigen Arbeiten nicht vollständig vermeiden lassen. So ist z. B. auf das Ergebnis von Einfluss, ob die Schale während des Abdampfens öfters umgeschwenkt wird, wodurch die Haut, die sich auf der Oberfläche des Extraktes bildet, zerrissen und dadurch ein stärkeres Entweichen flüchtiger Stoffe herbeigeführt wird. Die gleichen ungünstigen Erfahrungen haben seiner Zeit schon J. Brode und W. Lange⁷⁾ gemacht. Ein zu starkes Eindampfen bedingt aber ein Zersetzen und Entweichen von Stoffen, die Bestandteile des Extraktes sind etc. Die geschilderten Erfahrungen sprechen für die Anwendung des indirekten Verfahrens bei allen Gärungssessigen. In der praktischen Ausführung verfährt Reif genau wie Lehmann und Gerum, indem er den Weinessig auf $\frac{1}{3}$ eindampft. Diese Art und Weise der indirekten Extraktbestimmung erklärt sich daraus, dass nach den Deutschen Festsetzungen der Alkoholgehalt nicht normiert ist, somit auch nicht bestimmt werden braucht. Für unsere Zwecke verfahren wir etwas anders. Nach dem Schweiz. Lebensmittelbuch ist bei Weinessig der Alkoholgehalt stets zu ermitteln. Aus diesem Grunde kann auch das Abdampfen unterlassen werden, und das spezifische Gewicht des Extraktes berechnet sich in diesem Falle unter Zugrundelegung der Tabarié'schen Formel wie folgt:

$$\begin{aligned} d &= d_1 - (d_2 + d_3) + 2. \text{ Hierbei bedeuten:} \\ d &= \text{spez. Gewicht des Extraktes,} \\ d_1 &= \text{spez. Gewicht des Weinessigs,} \\ d_2 &= \text{spez. Gewicht der Essigsäurelösung,} \\ d_3 &= \text{spez. Gewicht des Alkoholdestillates.} \end{aligned}$$

An Hand eines praktischen Beispieles (Essig Nr. 1 der Tabelle 2 sei die Berechnung des spezifischen Gewichtes der Extraktlösung (d) gezeigt:

Spez. Gewicht des Essigs (d)	1,0143	Spez. Gewicht der 7%igen Essigsäurelösung . . .	— 1,0105
		Spez. Gewicht des Alkohol- destillates	— 0,9960
	+ 2,000		
	3,0143		— 2,0065

d ist somit = 3,0143 — 2,0065 = 10078 = 18,7 g i. L. Extrakt.

⁶⁾ Z. U. N G., 1925, 50, S. 181.

⁷⁾ Mitteilungen, herausgegeben vom Reichsgesundheitsamt, 1911, 1, S. 167.

In Anlehnung an das Schweiz. Lebensmittelbuch, Abschnitt *Wein*, haben wir statt der Tabelle von Windisch, welche die oben genannten Autoren benützen, die Extrakttafel nach Dr. E. Ackermann⁸⁾ verwendet. Die so erhaltenen *indirekten* Extrakte der Weinessige stimmten mit den direkten, welche nach der bisherigen Vorschrift des Lebensmittelbuches erhalten würden, befriedigend überein. Auf die Einzelheiten wird bei der Besprechung der weiter unten in den verschiedenen Abschnitten zusammengestellten Ergebnisse eingegangen werden.

Zur Erleichterung der Feststellung des spezifischen Gewichtes, der dem Essigsäuregehalte entsprechenden Essigsäurelösung sei hier eine diesbezügliche Tabelle angeführt:

**Tabelle zur Ermittelung des spezifischen Gewichtes bei $\frac{15}{15}$ ° C.
aus dem prozentualen Essigsäuregehalte.**

g Essigsäure in 100 cm ³	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	g Essigsäure in 100 cm ³	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	g Essigsäure in 100 cm ³	Spezifisches Gewicht bei 15° C.
1,0	1,00150	3,1	1,00465	5,1	1,00765
1,1	1,00165	3,2	1,00480	5,2	1,00780
1,2	1,00180	3,3	1,00495	5,3	1,00795
1,3	1,00195	3,4	1,00510	5,4	1,00810
1,4	1,00210	3,5	1,00525	5,5	1,00825
1,5	1,00225	3,6	1,00540	5,6	1,00840
1,6	1,00240	3,7	1,00555	5,7	1,00855
1,7	1,00255	3,8	1,00570	5,8	1,00870
1,8	1,00270	3,9	1,00585	5,9	1,00885
1,9	1,00285	4,0	1,00600	6,0	1,00900
2,0	1,00300	4,1	1,00615	6,1	1,00915
2,1	1,00315	4,2	1,00630	6,2	1,00930
2,2	1,00330	4,3	1,00645	6,3	1,00945
2,3	1,00345	4,4	1,00660	6,4	1,00960
2,4	1,00360	4,5	1,00675	6,5	1,00975
2,5	1,00375	4,6	1,00690	6,6	1,00990
2,6	1,00390	4,7	1,00705	6,7	1,01005
2,7	1,00405	4,8	1,00720	6,8	1,01020
2,8	1,00420	4,9	1,00735	6,9	1,01035
2,9	1,00435	5,0	1,00750	7,0	1,01050
3,0	1,00450				

b) Bestimmung der Fehling'sche Lösung reduzierenden Bestandteile.

Dieselbe ist für die Weinessiganalyse, namentlich die Art und Weise ihrer Vorbereitung von sehr grosser Wichtigkeit, hängt doch vom Zuckergehalt die Höhe des zuckerfreien Extraktes ab. Das Schweiz. Lebensmittelbuch (1917) schreibt nun vor, den Weinessig für die Zuckerbestimmung ähnlich wie bei der Extraktbestimmung ebenfalls 2 Mal mit Wasser einzudampfen, und erst dann mit Wasser aufzunehmen und in üblicher Weise für die Zuckerbestimmung vorzubereiten.

⁸⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, S. 401, Tab. Nr. 6.

Wie uns bekannt wurde, machte im Jahre 1920 Prof. Dr. H. Kreis, anlässlich einer Sitzung der Kantons- und Stadtchemiker in Auvernier, eine interessante Mitteilung über die Zuckerbestimmung in Weinessig. Er wies darauf hin, dass die Methode des Lebensmittelbuches viel zu niedere Werte ergibt, und schlug vor, den Zucker ohne vorheriges mehrmaliges Eindampfen, wie im Weine, zu bestimmen. Wir haben dann Versuche im Sinne der Kreis'schen Angaben ebenfalls angestellt und es konnten seine Beobachtungen bestätigt werden. Im Verlaufe der weiteren Prüfungen stellte es sich aber heraus, dass der Mehrgehalt an Zucker bei der Kreis'schen Ausführung durch einen flüchtigen, Fehling'sche Lösung reduzierenden Körper bewirkt wird, welcher bei der Extraktbestimmung nicht mitbestimmt wird. Es ist deshalb nicht angängig, ihn vom Extrakt als Zucker abzuziehen.

*Farnsteiner*⁹⁾ war der erste, welcher im Jahre 1899 bei seinen Untersuchungen über den Einfluss der Essiggärung auf die hauptsächlichsten Weinbestandteile die Beobachtung machte, dass ein neutraler, leicht flüchtiger, aldehyd- oder keton-ähnlicher Körper entsteht, der Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduziert, so dass durch ihn die Gegenwart von Zucker vorgetäuscht werden kann. Bei seinen Versuchen zur Identifizierung dieses Körpers stellte Farnsteiner zunächst fest, dass durch Oxydation desselben mit Silberoxyd in alkalischer Lösung Essigsäure entstand. Trotzdem erwies sich der Körper aber nicht als Acetaldehyd, denn letzterer verhält sich gegen Fehling'sche Lösung und sonstige Reagenzien ganz verschieden. Ferner hat Farnsteiner beobachtet, dass er schon während der Essigbildung auftrifft und sich noch in reichlichen Mengen in einem 4 Jahre alten Weinessig vorfand; im gewöhnlichen Speiseessig ist er von ihm nicht nachgewiesen worden. In einer späteren Studie hat *Farnsteiner*¹⁰⁾ 1908 diese Erscheinung nicht nur bei Weinessigen, sondern auch bei stichigen Zitronen- und Kirschsaften beobachtet, während in normalen Weinen und Fruchtsäften diese Verbindung nicht anzutreffen war. Seine diesbezüglichen weiteren Forschungen ergaben schliesslich, dass Flüssigkeiten, welche eine mehr oder minder vollständige Essiggärung durchgemacht haben, flüchtige, neutrale Fehling'sche Lösung reduzierende und daher die Gegenwart von Zucker vortäuschende Stoffe enthalten können. Farnsteiner schreibt daher: «Für die Zuckerbestimmung ist daher in solchen Fällen die Flüssigkeit stets zu entgeisten. Der scheinbare Zuckergehalt kann bis 0,75 g für 100 cm³ betragen. Dass auch die Genauigkeit der Alkoholbestimmung in solchen extremen Fällen erheblich beeinflusst wird, ist nicht unwahrscheinlich». Der Versuch, die Natur dieses flüchtigen, reduzierenden Körpers vollständig aufzuklären, ist leider *Farnsteiner* nicht gelungen.

⁹⁾ Z. U. N. G., 1899, 2, S. 204.

¹⁰⁾ Z. U. N. G., 1908, 15, S. 321.

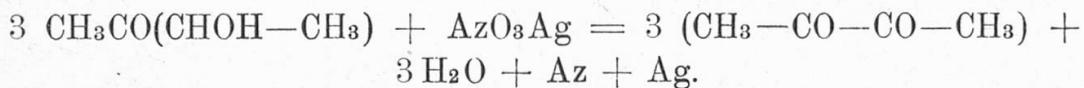
M. Pasteureau¹¹⁾ hat aber schon 1905 bei verschiedenen Essigen eine flüchtige, reduzierende Verbindung isoliert, die er auf Grund der verschiedenen Reaktionen als Acetymethylcarbinol anspricht. Einzelne Reaktionen stimmen ganz gut mit denjenigen überein, welche Farnsteiner bei der von ihm isolierten Verbindung festgestellt hat. Mit Phenylhydrazin erhielt Farnsteiner einen Körper, der bei 248° C. schmolz. Die gleiche gelbe Verbindung hat auch Pasteureau mit Phenylhydrazin ausgeschieden und nach erfolgter Kristallisation schmolz dieser Körper ebenfalls bei 243° C. Es steht somit ausser Zweifel, dass die Verbindung, welche Farnsteiner zuerst in Händen hatte mit derjenigen, welche Pasteureau später isolierte und als Acetymethylcarbinol feststellte, identisch ist. Pasteureau hat in einem von ihm untersuchten Essige 3,256 g Acetymethylcarbinol per Liter gefunden. Er vermutet, dass dieser Körper, welchen er in verschiedenen «vinaigres de fécale» (Glycoseessige) festgestellt hat, auf die Tätigkeit von Bakterien der Art Tartricus auf Kohlenhydrate zurückzuführen ist.

Pasteureau gibt auch ein Verfahren zur Bestimmung des Acetymethylcarbinols an, welches wir hier im Originaltext folgen lassen:

«Dosage de l'acétylméthylcarbinol.

50 cm³ de vinaigre ont été neutralisés par le carbonate de sodium et distillés à siccité, en évitant la surchauffe. Le liquide distillé recueilli dans un jaugé de 100 cm³ a été alcalinisé par la soude et l'ammoniaque, puis traité par 10 cm³ de solution décinormale d'azotate d'argent. Après 24 heures on complète à 100 cm³ on filtre et on dose l'argent resté dans la liqueur par la méthode cyanimétrique.

On a ainsi trouvé: 0,0674 d'argent réduit. Si, l'on admet que la réduction se fait suivant l'équation:



Ces 0,0674 d'argent correspondent à 0,1628 d'acetymethylcarbinol pour 50 cm³ de vinaigre, soit à 3,256 g par litre.»

Wir haben allerdings nicht nach diesem, sondern in Anlehnung an Farnsteiner die Verbindung folgendermassen bestimmt: 25 cm³ Essig wurden mit der nötigen Menge Normalalkali neutralisiert und 25 cm³ abdestilliert. Alsdann wurden zum Rückstand noch 25 cm³ destilliertes Wasser hinzugefügt und wiederum 25 cm³ abdestilliert. Die nunmehr vereinigten Destillate 50 cm³, wurden zu 25 cm³ Fehling'scher Lösung gegeben, umgerührt und 3 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde in einem Allihn'schen Röhrchen gesammelt, getrocknet und gewogen. Aus dem ausgeschiedenen Kupferoxydul wurde das Acetymethylcarbinol nach folgender Gleichung berechnet:

¹¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim., 1905, 21, S. 593.



woraus folgt, dass

1 Gewichtsteil $\text{Cu}_2\text{O} = 0,6152$ Teilen Acetyl methylcarbinol entspricht.

Nach diesem Verfahren wurden bei den verschiedenen von uns untersuchten Essigen Werte von 0,1 bis 1,4 g Acetyl methylcarbinol pro Liter Wein-, resp. Obstweinessig ermittelt. Letztere Menge kann bis 2,5 g Zucker per Liter vortäuschen. *Balcom*¹²⁾ fand die flüchtige reduzierende Substanz speziell in Obstweinessig reichlich und er fasst sie ebenfalls als Acetyl methylcarbinol auf.

Die qualitative Prüfung geschah folgendermassen: 50 cm³ Weinessig wurden nach vorheriger Neutralisation so lange destilliert, bis 40 cm³ übergegangen waren. Alsdann wurden zum Destillate 10 cm³ Fehling'sche Lösung zugesetzt und das Ganze 3 Stunden lang beobachtet.

*Reif*¹³⁾, der sich mit der Zuckerbestimmung in Essig unter anderm auch beschäftigte, schlägt zu diesem Zwecke das jodometrische Verfahren vor. Die Vorbereitung dazu geschieht in enger Anlehnung an die deutsche amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines, wobei er von vornherein invertiert und diese invertierte Lösung wird für die mass-analytische Zuckerbestimmung verwendet. *Reif*¹⁴⁾, der das Vorhandensein von Acetyl methylcarbinol bei Weinessig und anderen Essigarten kennt, gibt jedoch nicht an, ob bei seiner Arbeitsweise speziell auf die obengenannte Verbindung Rücksicht genommen wird. Ueberlegungsgemäss dürfte dies kaum der Fall sein und bei Nichtbeachtung dieses Momentes wird auch das jodometrische Verfahren zu hohe Zuckerwerte liefern.

c) Bestimmung der Gesamtweinsäure.

Da der Gesamtweinsäure eine gewisse Bedeutung bei der Beurteilung von Weinessigen beizumessen ist, so wurde dieser Bestimmung ebenfalls ein besonderes Augenmerk geschenkt. Die Ausführung derselben wurde nach den Deutschen Festsetzungen vorgenommen, welche mit der Vorschrift des Schweiz. Lebensmittelbuches für Wein grosso modo übereinstimmt. Das Verfahren gestaltet sich folgendermassen:

« Man setzt zu 100 cm³ Essig in einem Becherglas 1 cm³ Normal-Alkalilauge, 15 g gepulvertes reines Chlorkalium, das durch Umrühren in Lösung gebracht wird, und 20 cm³ Alkohol von 95 Massprozent. Nachdem durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe die Abscheidung des Weinstains eingeleitet ist, bleibt die Mischung wenigstens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird dann am besten durch ein passendes Filter filtriert. Als

¹²⁾ Z. U. N. G., 1922, 44, S. 274.

¹³⁾ Z. U. N. G., 1925, 50, S. 184.

¹⁴⁾ Z. U. N. G., 1924, 48, S. 292.

Waschflüssigkeit dient eine Lösung von 15 g Chlorkalium und 20 cm³ Alkohol von 95 Massprozent in 100 cm³ Wasser. Das Becherglas wird dreimal mit wenigen cm³ dieser Lösung ausgespült, wobei man jedesmal gut abtropfen lässt. Sodann wird der Niederschlag dreimal mit derselben Lösung ausgewaschen. Insgesamt sind nicht mehr als 20 cm³ der Waschflüssigkeit zu verwenden. Der Weinstein wird dann mit siedendem Wasser in das Becherglas zurückgespült und nach Auflösung heiss mit $\frac{1}{10}$ normaler Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem violetten Lakmuspapier titriert. Der hierbei verbrauchten Anzahl von cm³ $\frac{1}{10}$ normaler Alkalilauge sind für den in Lösung gebliebenen Weinstein 1,5 cm³ hinzuzuzählen.»

Bei dieser Gelegenheit ist auch die Pasteur-Reboul'sche Methode zum Vergleiche herangezogen worden, da vielfach behauptet wird, sie sei einfacher und ergebe auch richtigere Werte als die übrigen Methoden. Die Ausführung ist folgende:

50 cm³ Weinessig werden in einer Porzellanschale mit 1,0 cm³ 20%iger Kaliumacetatlösung und 0,5 g Kaliumbromid versetzt und zur Sirupkonsistenz eingedampft. Man lässt dann 24 Stunden stehen, filtriert durch ein geeignetes Filter und wäscht 5 Mal mit 45%igem Alkohol aus. Der zurückgebliebene Weinstein wird samt Filter in der gleichen Schale mit Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und mit $\frac{n}{10}$ Alkali titriert.

Während wir mit dieser Studie beschäftigt waren, erschien in den Annales des Falsifications eine Arbeit von *M. François* und *Ch. Lormand*¹⁵⁾, welche sich ebenfalls mit der Bestimmung der Weinsäure in Weinen und Essigen in Form ihres Kalksalzes beschäftigten. Die Methode ist ziemlich umständlich und bezüglich ihrer Ausführung muss auf die Originalarbeit verwiesen werden. In folgender Tabelle Nr. 1 sind die Resultate, welche nach den 3 verschiedenen Methoden erzielt worden sind, zusammengestellt.

Tab. 1. Ueber Versuche zur Bestimmung der Weinsäure.

Probe	Nach Pasteur-Reboul	Nach François-Lormand	Festsetzungen
	g i. L.	g i. L.	g i. L.
1	2,2	—	2,4
2	0,06	—	0,09
3	0,8	—	1,4
4	—	$\left\{ \begin{array}{l} a) 1,5 \\ b) 1,7 \end{array} \right.$	2,1

Ein Blick auf vorstehende Zusammenstellung zeigt, dass sowohl die Methode von Pasteur-Reboul als auch diejenige von François und Ch. Lormand, im Vergleich mit der Methode der «Festsetzungen» niederere Werte ergeben; auch hinsichtlich Ausführung bieten sie nicht die geringsten Vorteile, im Gegenteil, sie sind viel umständlicher und zeitraubender.

¹⁵⁾ Annales des Falsifications et des Fraudes, 1925, 219.

der. Nach Feststellungen von *Fiehe*¹⁶⁾ leidet die Methode von Pasteur-Reboul an verschiedenen Fehlerquellen, und auch nach den Beobachtungen von *Astruc* und *Mahoux*¹⁷⁾ ist dieselbe zwar besser als die offizielle, französische Methode, aber ebenfalls nicht ganz befriedigend. Aus dem bisherigen folgt demnach, dass die Methode der Weinsäurebestimmung nach den Festsetzungen als die wissenschaftlich am besten begründete und in der Ausführung bequemste anzusehen ist.

II. Versuche zur Ermittelung der Abstimmung des Essigs.

Von besonderer Aktualität ist die Frage der Unterscheidung von Weinessig und Obstweinessig, resp. der Nachweis des letzteren im Weinessig. Um Anhaltspunkte in diesem Sinne zu erhalten, zogen wir vor allen Dingen, die in letzter Zeit bekannt gewordenen Reaktionen von *Schaffer*¹⁸⁾ und *Balavoine*¹⁹⁾ heran. Diese Reaktionen sind von uns zuerst bei Weinen und Obstweinen und nachher bei den aus den gleichen Produkten durch Essiggärung erhaltenen diesbezüglichen Essigen studiert worden. Auf die diversen Versuche soll nun näher eingegangen werden.

3 Weine und 2 Obstweine wurden zuerst ausführlich untersucht und daraufhin getrennt nach dem Orleansverfahren bei Zimmertemperatur in Essig umgewandelt, nach 4 Monaten filtriert und auf Flaschen abgefüllt. Um auch einen Honigessig kennen zu lernen, wurde aus reinem, einheitlichen Bienenhonig eine 10%ige Honiglösung hergestellt und diese zunächst mit Presshefe der Alkoholgärung und hierauf der Essiggärung unterworfen. An dem so erhaltenen authentischen Essig-Material konnten dann die Veränderungen, welche Weine, Obstweine und Honiglösungen bei der Essiggärung erleiden, verfolgt und beobachtet werden. Honig wurde speziell aus dem Grunde genommen, weil in den letzten Jahren ein Essigersatz im Handel anzutreffen ist, zu dessen Herstellung Honig mitverwendet werden soll.

Die bei der Untersuchung des Ausgangsmaterials, sowie der daraus entstandenen Essigsorten, angewandte Methoden sind sofern nicht anders angegeben, die gleichen, wie sie im Kapitel Wein oder Essig des Lebensmittelbuches, resp. der Deutschen Festsetzungen, angeführt sind. Einzelne Methoden sind bereits in den vorstehenden Abschnitten besprochen worden. In erster Linie mögen nur die speziellen Reaktionen zur Untersuchung der Essigsorten näher besprochen werden.

a) Reaktion von *Balavoine*.

Im Jahre 1924 veröffentlichte Balavoine (a. a. O.) eine Farbenreaktion auf Obstwein, die wie folgt ausgeführt wird:

¹⁶⁾ Chem.-Ztg., 1908, Nr. 91, S. 1106.

¹⁷⁾ Annales et Revue de Chimie analytique, 1908, S. 311.

¹⁸⁾ Diese Mitteilungen, 1923, 14, S. 15.

¹⁹⁾ Diese Mitteilungen, 1924, 15, S. 216.

25 cm³ Wein werden in einem Scheidetrichter mit 10 cm³ Aether geschüttelt und nach Trennung der Schichten wird die Aetherschicht mit destilliertem Wasser einmal gewaschen. Hierauf werden 5 cm³ des Aetherauszuges mit 2 cm³ verdünntem Ammoniak (0,5%ig) und einigen Kristallen von salzsaurem Paraphenyldiamin geschüttelt. Obstweine sollen hierbei sofort eine rosa-rote, allmählich in kirschrot übergehende Färbung annehmen, während Traubenweine eine schwach gelbliche Färbung ergeben.

Diese Reaktion wurde von uns öfters bei Trauben- und Obstweinen erfolgreich angewendet und es lag dabei der Gedanke nahe, dieselbe auch zur Unterscheidung der beiden Essigarten anzuwenden. Hierbei zeigte es sich aber, dass die Ausführungsweise nicht ohne weiteres auf Essig übertragen werden kann, und dass kleinere Abänderungen notwendig sind. — Auf Grund von verschiedenen Beobachtungen und Ueberlegungen, namentlich, dass die Essige des Handels verdünnt werden und es deshalb zweckmässig ist, grössere Mengen zu verwenden, ergab sich schliesslich folgende Ausführung:

50 cm³ Essig werden mit 20 cm³ Aether in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt und nach erfolgter Schichtentrennung wurde der wässerige Anteil abgelassen. Darauf wird zur Bekämpfung etwaiger Emulsionsbildung, mit gesättigter Kochsalzlösung die aetherische Schicht ein- bis zweimal ausgewaschen. Die aetherische Schicht wird hierauf durch ein kleines Rundfilter in ein Reagenzglas filtriert, mit 1 cm³ einer 1%igen salzsauren Paraphenyldiaminlösung versetzt, 1 cm³ 2%iges Ammoniak zugefügt und tüchtig durchgeschüttelt. Es ist nur die *sofort* auftretende Färbung zu beachten, welche in der wässerigen Schicht

bei Obstwein: rosa-fuchsinrot,
bei Traubenwein: hellgelb-bräunlich

auftritt.

Bei Reaktionen, die zu Zweifeln Anlass geben, empfiehlt Balavoine ein vorhergehendes Ausschütteln mit 10 cm³ Amylalkohol.

Die Paraphenyldiaminlösung ist nicht gut haltbar und es empfiehlt sich dieselbe stets frisch zu bereiten.

Zunächst wurde versucht, festzustellen, ob der die Reaktion Balavoine verursachende Körper zu den Säuren gehöre. Durch vollständige Absättigung eines selbst zubereiteten Obstweinessigs mit Sodalösung wurde die Balavoine'sche Reaktion nicht verhindert, sondern nur etwas abgeschwächt.

Ferner wurde geprüft, ob es sich um einen flüchtigen Körper handle. Zu diesem Zwecke wurde ein Obstweinessig, welcher eine stark positive Balavoine'sche Reaktion ergab, zuerst direkt destilliert. In einem zweiten Versuche wurde derselbe Obstwein nach vorheriger Neutralisation der Destillation unterworfen. Beide Destillate ergaben keine positive Balavoine'sche Reaktion, woraus gefolgt werden darf, dass der Körper nicht flüchtig ist.

Die Prüfung auf Anwesenheit von Furfurol, welches die Reaktion Balavoine verursachen könnte, ergab ein negatives Resultat.

Sowohl mit basischen, als auch neutralem Bleiacetat gefällt, ergab sich, dass die Reaktion Balavoine im Filtrate stark abgeschwächt, oder nicht mehr erhalten wird. Aus diesem Grunde wurde auch versucht, ob durch Tierkohle, welche bekanntlich nicht nur den Weinfarbstoff, sondern auch Gerbstoffe vollständig entfernt, die Reaktion beeinflusst wird. Zu diesem Zwecke wurden 50 cm³ des gleichen Obstweinessigs einmal kalt, ein zweitesmal heiß mit je 3 g Tierkohle geschüttelt und hierauf filtriert. Die Filtrate ergaben keine Reaktion Balavoine mehr.

Wasserstoffsuperoxyd schwächt die Reaktion ab.

Durch die Essiggärung wird die Balavoine'sche Reaktion nicht beeinträchtigt.

In einer besonderen Versuchsreihe ist geprüft worden, ob Apfel-, Zitronen-, Oxal-, Milch- und Gerbsäure (Tannin) die Reaktion Balavoine verursachen können. Das Ergebnis war ein negatives. Auch ergab ein Wein mit Apfelsäure versetzt und nach Balavoine geprüft, ebenfalls ein negatives Ergebnis. v. Fellenberg²⁰⁾ hat darauf hingewiesen, dass beim Vergären von Säften aus dem Pektin der Früchte Methylalkohol entstehen kann. Wir haben deshalb versucht, festzustellen, ob in den Aetherauszügen aus Obstwein Methylalkohol nachweisbar ist. Die Reaktion wurde im Sinne von v. Fellenberg mit fuchsinschwefliger Säure durchgeführt. Es ergab sich eine deutliche Zunahme der fuchsinsroten Färbung, was auf Anwesenheit von Methylalkohol schliessen lässt.

In einem zweiten Versuche konnte aber festgestellt werden, dass Methylalkohol seinerseits die Balavoine'sche Reaktion nicht gibt.

Die Frage nach dem Charakter, des die Reaktion Balavoine bewirkenden Körpers, konnte nicht vollständig geklärt werden. Auf Grund unserer Versuche darf jedoch die Vermutung ausgesprochen werden, dass es sich sehr wahrscheinlich um einen gerbstoffartigen Körper handelt.

b) Reaktion Schaffer.

Schaffer und Schuppli²¹⁾ haben seinerzeit darauf hingewiesen, dass Obstweine eine stärkere reduzierende Fähigkeit besitzen als Traubeweine, und auf Grund dieser Eigenschaft ein Verfahren ausgearbeitet, welches den Nachweis von Obstwein im Traubenwein ermöglichen soll. In seiner neuesten Modifikation²²⁾ hat uns das Schaffer'sche Verfahren bei der Nachprüfung bei Trauben- und Obstweinen günstige Resultate geliefert, und es wird deshalb versucht, es auch für die Essigprüfung dienstbar zu machen.

²⁰⁾ Biochem. Zeitschr., 1918, 85, S. 46.

²¹⁾ Diese Mitteilungen, 1919, 10, S. 204 und 1920, 11, S. 11.

²²⁾ Diese Mitteilungen, 1923, 14, S. 15.

Die Ausführung dieser Methode geschieht folgendermassen:

«40 cm³ Wein, resp. Weinessig, werden durch Aufkochen mit 3 g reiner Tierkohle entfärbt. Das Filtrat wird mit reinem (präzipitiertem) kohlensaurem Calcium im Ueberschuss (2—4 g) versetzt und nochmals zum Sieden erwärmt. Zum neuen Filtrat werden nach dem Erkalten langsam unter Umschütteln 8 cm³ einer 10%igen Lösung von Bariumacetat hinzugegeben. Hierauf wird wieder filtriert. 5 cm³ des (neutralen) Filtrates werden mit 2 Tropfen $\frac{n}{5}$ -Silbernitrat versetzt, gemischt und 1 cm³ $\frac{n}{10}$ -Natronlauge (unter Umschütteln) alkalisch gemacht. Die Probe wird im Dunkeln aufgestellt und die Zeitdauer bis zur deutlichen Reduktion beobachtet. — Man wird gut tun, die Reduktionsprobe 2—3-fach aufstellen.

Obstwein reduziert auch nach diesem Verfahren sofort oder nach wenigen Minuten. Wesentliche Obstweinzusätze zum Traubenwein bewirken nach bisheriger Erfahrung Reduktion in 10—20 Minuten. Man wird in einzelnen Fällen notorisch reine Naturweine zur Vergleichung beziehen müssen.»

Eine eintretende Bräunung wird nicht berücksichtigt. Nur wenn deutliche Schwärzung in der Durchsicht eintritt, ist auf eine positive Reaktion zu schliessen.

c) *Alkalität und Balavoine'sche Verhältniszahl zur Unterscheidung von Wein- und Obstweinessig.*

*H. C. Lythgoe*²³⁾ hat wohl zuerst darauf hingewiesen, dass Obstweinessige Aschen von hoher Alkalität, 24,2—29,2, aufweisen. *Balavoine*²⁴⁾ bestätigte dann in einer späteren Untersuchung diesen Befund und wies dabei noch auf ein anderes Moment hin, nämlich auf das *Verhältnis* zwischen wasserlöslicher- und wasserunlöslicher Alkalität, das bei Wein und Obstwein ganz verschieden ist. Während dieses Verhältnis bei Weinaschen meistens unter 1,0 liegt, erreicht es bei Obstweinaschen in der Regel den Wert von 5,0 oder darüber. In einer späteren Arbeit hat der gleiche Autor²⁵⁾ dann feststellen können, dass es auch naturreine Weine gibt, die sich hinsichtlich dieser «Verhältniszahl» einem Obstwein sehr nähern. Es handelte sich meistens um hochgrädige Weine, aber auch Tresterweine zeigten den Obstweinen sehr nahe kommende Verhältniszahlen. Der Verfasser schlägt deswegen eine andere kompliziertere Berechnungsweise vor, bei der die Unterschiede dann etwas deutlicher zu Tage treten. Wenn auch in Betracht gezogen wird, dass durch die übliche Verdünnung des Essigs mit Brunnenwasser, durch eventuelles Entfärben der Weine mit Tierkohle, durch Beifügung von Gewürzauszügen und Zugabe von Nährsalzen etc. die Aschen und Alkalitäten verändert

²³⁾ Z. U. N. G., 1905, 9, S. 236.

²⁴⁾ Diese Mitteilungen, 1920, 11, S. 13.

²⁵⁾ Diese Mitteilungen, 1922, 13, 310.

werden können, so haben wir dennoch dieses Moment in unsren Untersuchungsgang aufgenommen, um es gewissermassen als Stütze der Reaktionen Schaffer und Balavoine zu benützen.

d) Phosphorsäuregehalt.

Versuche auf Grund des Phosphorsäuregehaltes (Phosphatrest) die Essigarten zu unterscheiden, ergaben ein negatives Resultat, obgleich nach Feststellungen von *v. Fellenberg*²⁶⁾ Wein fast 2—3 Mal soviel Phosphorsäure enthalten soll, als Obstwein. Die Bestimmung des Phosphatrestes geschah nach der deutschen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines²⁷⁾.

e) Acethylmethylcarbinol.

*Arbenz*²⁸⁾ berichtet über Versuche die unternommen wurden, um Obstwein- und Weinessig auf Grund des Gehaltes an Acethylmethylcarbinol zu unterscheiden, die jedoch von ihm bald als aussichtslos aufgegeben wurden. Da nach Angaben von Balcom (a. a. O.) Obstweinessig besonders grosse Mengen von Acethylmethylcarbinol bilden soll, so wurden unsererseits die Versuche zur Unterscheidung von Wein- und Obstweinessig auf Grund der quantitativen Ermittelung von Acethylmethylcarbinol aufgenommen. Auf die Ergebnisse werden wir noch weiter unten zurückkommen.

f) Prüfung mit Kaliumpermanganat.

Schon im Jahre 1907 hat *Malacarne*²⁹⁾ den Nachweis von empyreumatischen Stoffen im Essig mittelst Kaliumpermanganat empfohlen. *Reif*³⁰⁾ prüfte dann das Verhalten der verschiedenen Stoffe, welche als Verunreinigungen in synthetischer Essigsäure vorkommen können, gegenüber 1%ige Permanganatlösung nach. Dabei hat er feststellen können, dass besonders die Anwesenheit von Crotonaldehyd und Crotonsäure eine starke Entfärbungskraft auf Permanganatlösung ausüben, während Acetaldehyd, Aceton, Formaldehyd etc. diese Wirkung in viel schwächerem Masse besitzen. In einer späteren Studie hat *Reif*³¹⁾ die reduzierenden Stoffe der verschiedenen Essigarten näher studiert. Bei der Prüfung der Gärungsessige auf ihr Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat fand er, dass die Entfärbungsgeschwindigkeit eines Weinessigs im gleichen Verhältnis, wie sein Prozentgehalt an reinem Weinessig steht. So z. B. reduziert 40%iger Weinessig nach einer halben Minute, während 100%iger Weinessig schon nach 3, resp. 5 Sekunden entfärbt. Apfelweinessig entfärbte schon während des Zugebens. Da Reif auf Grund der Kalium-

²⁶⁾ Diese Mitteilungen, 1922, 13, S. 28.

²⁷⁾ Gesetze u. Verordnungen betr. Nahrungs- u. Genussmittel, 1921, 13. Jg.

²⁸⁾ Diese Mitteilungen, 1924, 15, S. 52.

²⁹⁾ Giorn. Farm. Chim., 1907, 56, S. 49, 63 zitiert n. Z. U. N. G., 1910, 19, S. 412.

³⁰⁾ Z. U. N. G., 1924, 48, S. 277.

³¹⁾ Z. U. N. G., 1924, 48, S. 424.

permanganatprobe den Gehalt eines «Weinessigs» an reinem Weinessig schätzen möchte, so war es interessant zu prüfen, ob die Permanganatprobe nicht dazu dienen könnte, Wein- und Obstweinessig voneinander zu unterscheiden. Aus diesem Grunde wurde diese Prüfung bei sämtlichen von uns untersuchten Essigen durchgeführt.

Die nachstehende Tabelle gibt nun eine Uebersicht über die ausführlich untersuchten selbsterstellten Essige, sowie der dazu benutzten Ausgangsmaterialien.

g) Besprechung der Untersuchungsergebnisse.

Diese soll in der Reihenfolge der in der Tabelle angeführten Bestimmungen erfolgen.

Spezifisches Gewicht. Vergleicht man die Essige mit ihrem zugehörigen Ursprungsmaterial, so ist zu konstatieren, dass sämtliche Essige höhere spezifische Gewichte aufweisen, als ihr Ausgangsmaterial. Dies ist auf die Essiggärung zurückzuführen, wobei aus dem spezifisch leichteren Alkohol die spezifisch schwerere Essigsäure entsteht, so dass die höheren spezifischen Gewichte der fertigen Essige ohne weiteres verständlich werden.

Extrakt. Es werden die Ergebnisse der nach 3 verschiedenen Methoden erhaltenen Extraktgehalte angeführt. Die Bestimmungen sind:

1. nach den Vorschriften des Lebensmittelbuches,
2. nach den Deutschen Festsetzungen betreffend Essig, und
3. nach dem eingangs geschilderten indirekten Verfahren

vorgenommen werden.

Ein Blick auf die hier angeführten Zahlen zeigt, dass die deutsche Methode etwas höhere Werte ergibt als die schweizerische, und zwar bewegen sich die Differenzen zwischen 0,6—1,4 g i. L. Nehmen wir die Methoden des Schweiz. Lebensmittelbuches für uns als massgebend an, so ergibt die indirekte Methode in 4 Fällen etwas höhere, in 2 Fällen etwas niedrigere Werte; die Differenzen schwanken bei Wein- und Obstweinessigen zwischen — 1,5 und + 0,7. Eine Ausnahme bildet der Honigessig, der beim Eindampfen nach 2 Methoden etwa 5 g i. L weniger Extrakt ergeben hat als nach der indirekten Methode. In einem besonderen Versuch konnte festgestellt werden, dass der Honigessig noch 2,2 g im L Glycerin, nach der Methode des Lebensmittelbuches bestimmt, enthielt. Berücksichtigt man dieses, so reduziert sich die Differenz auf 2,8 g im L. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich noch andere flüchtige Verbindungen im Honigessig gebildet haben.

Lässt man den Honigessig, der ja als Handelsartikel, so wie er von uns dargestellt wurde, kaum in Frage kommt, beiseite, so ergibt sich eine praktisch vorzügliche Uebereinstimmung zwischen indirekter und direkter Bestimmung. Aehnlich wie man seinerzeit beim Wein von der direkten Extraktbestimmung aus prinzipiellen Gründen Abstand genommen hat,

Tabelle 2.

Untersuchungsergebnisse selbsthergestellter Essige, nebst der hierzu verwendeten Ausgangsmaterialien.

Bestimmungen	Essige nach dem Orleans-Verfahren hergestellt						Ausgangsmaterial				
	Weisswein-essig 1	Weisswein-essig 2	Rotwein-essig 3	Obstwein-essig 4	Obstwein-essig 5	Honigessig 6	Weisswein 1	Weisswein 2	Rotwein 3	Obstwein 4	Obstwein 5
Spez. Gewicht bei 15° C	1,0143	1,0009	1,0176	1,0125	1,0167	1,0119	0,9964	0,9938	0,9947	1,0024	1,0020
Extrakt g i. L. { nach Lebensmittelbuch . . .	18,5	12,7	17,0	23,8	20,5	19,7	—	—	—	—	—
{ nach Festsetzungen	—	13,7	18,2	—	21,9	20,3	—	—	—	—	—
indirekt	18,7	13,4	16,6	22,3	20,9	25,4	22,3	20,2	19,9	26,6	24,2
Zucker g i. L. { nach Lebensmittelbuch . . .	1,4	1,2	1,0	1,0	2,0	8,5	—	—	—	—	—
{ nach Prof. Dr. Kreis	—	1,4	1,7	—	4,2	—	—	—	—	—	—
im Extrakt	—	1,1	0,8	—	2,5	7,2	—	—	—	—	—
Zuckerfreies Extrakt g i. L.	17,3	12,2	15,6	21,3	18,9	16,9	—	—	—	—	—
Alkohol Vol.%	2,7	6,5	1,1	1,7	0,0	2,7	9,6	11,0	10,2	6,2	5,7
Ges. Säure als Essigsäure g in 100cm³	7,0	2,9	8,2	3,8	5,2	3,5	7,4 ¹⁾	5,8 ¹⁾	6,0 ¹⁾	—	—
Ges. Weinsäure g i. L.	2,1	2,0	1,5	0,0	0,0	—	—	2,0	1,9	—	—
Mineralstoffe g i. L.	2,56	2,24	2,68	3,16	2,68	0,48	—	2,17	2,41	—	2,98
Alkalitätszahl	6,1	5,4	8,1	10,5	11,6	9,6	—	7,9	5,7	—	10,6
Wasserlösliche Alkalität	9,0	8,0	14,5	29,5	24,5	6,5	—	6,0	13,5	—	30,5
Gesamt-Alkalität	23,2	15,6	25,4	39,2	35,2	6,5	—	21,2	17,4	—	35,4
Phosphatrest PO ₄	0,47	0,28	0,29	0,40	0,29	0,08	—	0,30	0,29	—	0,28
Phosphatrest in % der Asche	18,4	12,5	10,8	12,7	10,8	16,6	—	13,8	12,0	—	9,4
Verhältniszahl nach Balavoine	0,6	1,1	1,3	3,0	2,3	0,0	—	0,4	3,5	—	6,2
Reaktion nach Balavoine	negativ	negativ	negativ	positiv	positiv	negativ	—	negativ	negativ	—	positiv
Reaktion nach Schaffer	negativ	negativ	negativ	negativ	positiv	negativ	—	negativ	negativ	—	positiv
Acetyl methylcarbinol	0,55	0,10	0,40	1,05	1,4	0,06	—	—	—	—	—
Verhalten gegen 1% KMnO ₄ -Lösung . . .	entfärbt sofort	entfärbt sofort	entfärbt sofort	entfärbt sofort	entfärbt sofort	entfärbt n. ca. 2 Min.	—	—	—	—	—

¹⁾ Diese Gehaltszahlen sind als Weinsäure berechnet und in g i. L. angegeben.

so sprechen die gleichen Gründe dafür, das indirekte Verfahren auch bei Wein- und Obstweinessig einzuführen. Die Nachteile des direkten Verfahrens sind bereits früher bei den Untersuchungsverfahren geschildert worden, und es erübrigts sich daher, darauf nochmals einzugehen. Es ist zu hoffen, dass bei der Revision des Lebensmittelbuches auf diese Umstände Rücksicht genommen wird und in konsequenter Anlehnung an Wein nur noch das Ergebnis der indirekten Extraktbestimmung in Zukunft Beachtung finden wird. Die Ergebnisse der Extraktbestimmungen gaben ferner zu weiteren interessanten Beobachtungen Anlass. Vergleicht man nämlich die Extrakte der in Frage kommenden Weine mit denjenigen der zugehörigen Essige, so findet man, dass die Extrakte abgenommen haben und zwar Probe Nr. 2 um 6,8 g, die übrigen Proben um 3—4 g per Liter. Die gleichen Beobachtungen sind auch von *Farnsteiner*³²⁾ und *Röhrig*³³⁾ gemacht worden, welch letzterer einen Wein nach dem Orleans-Verfahren ohne Verwendung besonderer Nährböden auf Weinessig verarbeitete. Schon nach 10 Tagen betrug der Extraktverlust 6,8%, oder 1,6 g per Liter. Werden die Ursachen dieser Extraktabnahme näher untersucht, so muss angenommen werden, dass ein Teil desselben zum Wachstum der Essigbakterien gedient hat, während möglicherweise ein anderer Teil auch an der Mitbildung des flüchtigen Acetyl methyl carbinols beteiligt ist. Dass Extraktbestandteile durch die Essigbakterien verbraucht werden, dürfte aus nachstehendem Versuche hervorgehen.

Die sich gebildete Essigmutter aus einem Obstweinessig wurde vorsichtig herausgenommen und so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis keine merkliche Säurereaktion mehr eintrat. Hierauf wurde sie auf einem Tonteller an der Luft vollständig getrocknet und gewogen. Der Gehalt an Trockensubstanz betrug 3,125 g, was, da 2 Liter Obstweinessig angesetzt worden waren, pro Liter 1,56 g Substanz ausmacht, die nur von den Extraktstoffen herstammen können. Nach dem Veraschen ergab die Essigmutter 0,075 g Mineralstoffe, oder 2,4% der Trockenmasse. Der Aschenverlust war also ein sehr geringer, was ebenfalls mit der Beobachtung von Röhrig übereinstimmt.

Zucker. Merkwürdigerweise enthalten weder die Deutschen Festsetzungen noch das Schweiz. Lebensmittelbuch, II. Auflage³⁴⁾, irgendwelche Angaben über die Art und Weise der Zuckerbestimmung bei Weinessig, obgleich die gleiche Ausgabe des Schweiz. Lebensmittelbuches schon bestimmte Anforderungen betreffend zuckerfreies Extrakt (8 g per L) bei Weinessig verlangte. Es scheint stillschweigend angenommen worden zu sein, dass die Zuckerbestimmung wie bei Wein zu geschehen hätte. Erst die III. Auflage des Lebensmittelbuches (1917) bringt eine ausführliche Vorschrift für die Zuckerbestimmung, die auf der genauen

³²⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel, 1896, 3, 54.

³³⁾ Z. U. N. G., 1907, 13, S. 63.

³⁴⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, II. rev. Aufl., 1909.

Kenntnis der Farnsteiner'schen Arbeiten (a.a.O.) basiert; die Begründung der Arbeitsweise ist jedoch im Lebensmittelbuch nicht angeführt. Da inzwischen die von Farnsteiner schon vor mehr als 25 Jahren gemachten Feststellungen in Vergessenheit geraten sind, so kann es vorkommen, dass der Zweck des 2-maligen Eindampfens nicht mehr erkannt wird. Verfährt man bei der Zuckerbestimmung wie bei Wein, so erhält man, wie bereits früher erörtert, zu hohe Zuckerwerte; dies veranschaulicht am besten Obstweinessig Nr. 6, der nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches (III. Auflage) 2,0 g i. L. nach Kreis dagegen 4,2 g Zucker im Liter ergab. Die Differenz beträgt 2,2 g i. L., die vom Acetymethylcarbinol herröhrt. Letzteres ist ein Produkt der Essiggärung und kann schlechtweg vom Extrakt nicht abgezogen werden, ebenso wenig wie das Glycerin vom Weinextrakt. Um bei der Zuckerbestimmung das 2-malige Abdampfen zu umgehen, versuchten wir einen anderen Weg einzuschlagen. Da wir bei Weinessig stets den Alkohol in der Weise bestimmen, dass nach vorheriger Neutralisation mehr als $\frac{2}{3}$ des Volumens abdestilliert werden, so war anzunehmen, dass hierbei auch die Hauptmenge des Acetymethylcarbinols übergeht. Im Destillations-Rückstand wurde daher in üblicher Weise der Zucker bestimmt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, erhält man auf diese Weise Zuckermengen, die mit denjenigen, welche nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches erhalten wurden, praktisch genügend übereinstimmen. Man kann also zur Arbeitserspartie, statt den Essig mehrmals einzudampfen, für die Zuckerbestimmung das Extrakt von der Alkoholbestimmung verwenden, sofern die Neutralisation in ganz vorsichtiger Weise vorgenommen wurde. Wie zahlreiche Versuche uns gezeigt haben, ergibt Alkaliüberschuss zu niedere Zuckergehalte.

Das zuckerfreie Extrakt wurde in der Weise erhalten, dass der Zucker vom indirekt ermittelten Extraktwert abgezogen wurde.

Alkohol. Im Destillate ist neben Alkohol noch Acetymethylcarbinol vorhanden und es hat schon Farnsteiner darauf aufmerksam gemacht, dass durch diesen Körper, besonders, wenn er in grösseren Mengen vorkommt, die Genauigkeit der Alkoholbestimmung beeinflusst werden kann. Bei der Alkoholbestimmung haben wir auf das Acetymethylcarbinol, weil es in verhältnismässig kleinen Mengen vorkam, keine Rücksicht genommen. Soll aber der Alkohol ganz genau ermittelt werden, so muss das Alkoholdestillat zuerst mit Fehling'scher Lösung kalt behandelt und nach dem Ausscheiden des Kupferoxyduls filtriert werden, worauf nochmals destilliert werden muss.

Ges. Weinsäure. Wie die Proben Nr. 2 und 3 zeigen, verändert die normale Essiggärung den Weinsäuregehalt nicht oder unmerklich. Da aber heutzutage nicht nur ausschliesslich stichige, sondern auch normale Weine auf Weinessig verarbeitet werden, so muss das Fehlen von Weinsäure bei einem Weinessig als auffallend angesehen werden.

Mineralstoffe. Auch diese werden durch die Essiggärung nicht wesentlich beeinflusst.

Alkalitätszahl. Diese ist bei Obstweinessig etwas höher als bei Weinessig, die Unterschiede sind aber nicht derart, dass hierauf Unterscheidungsmerkmale basiert werden könnten.

Wasserlösliche und Gesamtalkalität nach Balavoine. Hier schwanken die Zahlen bei Weinessig von 8 bis 14,5, resp. 15,6 bis 25,4, bei Obstweinessigen zwischen 24,5 bis 29,5, resp. 35,2 bis 39,2. Es sind diese Unterschiede wesentlich grösser als bei der Alkalitätszahl und könnten wohl zur Unterscheidung beider Essigarten bis zu einer gewissen Grenze dienen. Allein es ist zu berücksichtigen, wie dies schon früher betont wurde, dass durch Zusätze von Nährsalzen, Gewürz-Auszügen etc., wie sie bei Essigen üblich sind, diese Zahlen beeinflusst und verschoben werden können, wodurch sie an Wert verlieren.

Verhältniszahl nach Balavoine. Dieselbe ist bei Obstweinessig 2 bis 5 Mal grösser als bei Weinessig. Leider gilt auch hier das bereits oben gesagte.

Phosphorsäuregehalt (Phosphatrest). Dieser ist bei Wein- und Obstweinessig ziemlich gleich.

Reaktion von Balavoine und Schaffer. Von den selbsterstellten Weinessigen hat kein einziger die Obstweinreaktion nach Balavoine oder Schaffer gezeigt. Dagegen ergaben die beiden Obstweinessige positive Balavoine'sche Reaktionen; die Reaktion Schaffer trat nur bei einem Obstweinessig ein, beim andern versagte sie trotz wiederholter Ausführung. Leider ist seinerzeit unterlassen worden, beim ursprünglichen Obstwein die beiden Reaktionen durchzuführen. Es scheint somit Obstweine zu geben, die den Balavoine'schen Körper enthalten, den Schaffer'schen jedoch nicht. Es wäre deswegen sehr wertvoll, Obstweine verschiedener Provenienzen nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Wir erhielten den Eindruck, dass die beiden Reaktionen sich gegenseitig ergänzen und aus diesem Grunde in gewissen Grenzen gut brauchbar sind.

Acetymethylcarbinol. Bei den Weinessigen sind Gehalte von 0,1 bis 0,55%₀₀, bei den Obstweinessigen 1,05 bis 1,4%₀₀ konstatiert worden. Diese Schwankungen scheinen mit den jeweiligen Gehalten an zuckerfreien Extraktstoffen der vergorenen Trauben- und Obstsäfte im Zusammenhange zu stehen. Diese Beobachtung findet eine weitere Befestigung in dem Befunde von Farnsteiner (a. a. O.), der seinerzeit bei extraktreichen Zitronensaften, die stichig geworden waren, höhere Gehalte an flüchtigen, reduzierenden Stoffen konstatierte, als bei den extraktärmeren Weinessigen. Ob ein auffälliger Acetymethylcarbinolgehalt bei einem als Weinessig deklariertem Produkt als Verdachtsmoment anzusehen ist, kann zur Zeit noch nicht eindeutig beantwortet werden. Zur vollständigen Klärung dieser an und für sich interessanten Frage musste vor allem

eine in jeder Beziehung einwandfreie Methode zur Acetylmethylcarbinolbestimmung ausgearbeitet werden. Der ebenfalls mit angeführte Honigessig hat nur geringe Mengen von Acetylmethylcarbinol bei der Essiggärung gebildet.

Verhalten gegen 1 $\%$ Kaliumpermanganatlösung. Wein- und Obstweinessige wurden sofort nach Zugabe des Reagenzes entfärbt, wie dies auch von Reif (a. a. O.) bereits berichtet wurde, während beim Honigessig erst nach 2 Minuten Entfärbung eintrat.

Zur Unterscheidung von Wein- und Obstweinessig, resp. zur Feststellung ihres Verdünnungsgrades, scheint uns diese Reaktion, im Gegensatz zur Reif'schen Behauptung nicht geeignet.

h) Unterscheidung des Weinessigs vom Spritessig.

Nach der Schweiz. Lebensmittelverordnung darf unter der Bezeichnung Weinessig nur das ausschliesslich aus Wein durch Essiggärung bereitete und eventuell entsprechend mit Wasser verdünnte Produkt in den Verkehr gebracht werden. Eine Beimischung von Spritessig oder Essigessenz zu Weinessig ist unzulässig. Da theoretisch ein Zusatz von Extraktstoffen zu Spritessig denkbar, somit eine Vortäuschung von Weinessig möglich wäre, entstund die Frage, ob Weinessig von Spritessig unterschieden werden könne. Zu diesem Zwecke schienen hauptsächlich die Prüfung auf Acetylmethylcarbinol, sowie das Verhalten gegen 1 $\%$ Kaliumpermanganatlösung geeignet zu sein. Zur Nachprüfung dieser Frage wurden 2 echte Spritessige von verschiedenen Fabriken näher untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle Nr. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Untersuchungsergebnisse von Spritessigen.

Spritessig	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	Alkohol Vol.-%	Essigsäure g in 100 cm ³	Extrakt indirekt g i. L.	Prüfung auf Acetyl-methylcarbinol	Verhalten gegen 1 $\%$ Kaliumpermanganatlösung
Nr. 1 . .	1,0164	0,2	10,2	3,6	nicht nachweisbar	entfärbt nach 2 Minuten
Nr. 2 . .	1,0184	0,3	11,7	2,9	nicht nachweisbar	entfärbt nach 2 Minuten

Wie ein Blick auf die Tabelle Nr. 3 zeigt, sind die Spritessige, wie zu erwarten war, extraktarm, und stimmen diesbezüglich auch mit den Angaben von König³⁵⁾ überein. Die Prüfung auf Acetylmethylcarbinol fiel negativ aus. Das Verhalten gegenüber 1 $\%$ Kaliumpermanganatlösung war von demjenigen bei Wein-, resp. Obstweinessig verschieden. Während letztere augenblicklich entfärbten, trat bei Spritessig die Entfärbung

³⁵⁾ König, 1, S. 1449.

erst nach 2 Minuten ein. Mit Hilfe dieser beiden Reaktionen können somit Wein- oder Obstweinessige von Spritessigen unterschieden werden. Unsere Beobachtungen bei Spritessigen betreffend Verhalten gegen 1% Kaliumpermanganatlösung stehen im Widerspruch mit denjenigen von Reif (a. a. O.). Wie wir fanden, entfärbten beide Spritessige (5 cm³ + 15 cm³ destilliertes Wasser + 1 cm³ 0,1%iger Kaliumpermanganatlösung) schon nach 2 Minuten, während Reif unter den gleichen Bedingungen auch nach 15 Minuten noch eine hell-violette Färbung festgestellt hat. Wie Reif in seiner Publikation hervorhebt, bewirken schon kleine Mengen Zuckercouleur eine rasche Entfärbung der Permanganatlösung. Da Spritessig aber mit solchem in der Regel gefärbt wird, erscheint uns der Wert dieser Prüfung problematisch. Etwas zuverlässiger ist die Acetyl methylcarbinolprobe. Bei reinen Spritessigen konnten wir in Ueber-einstimmung mit Arbenz (a. a. O.) und Reif (a. a. O.) kein Acetyl methylcarbinol feststellen. Dagegen ist zu berücksichtigen, dass wir bei reinen Weinessigen Gehalte von 0,1 bis 0,55 g i. L. Acetyl methylcarbinol gefunden haben. In Anbetracht dieser Schwankungen dürfte es sehr schwierig sein, aus dem Befund an Acetyl methylcarbinol quantitative Schlüsse zu ziehen. Das gleiche gilt auch für Mischungen von Spritessig mit Obstweinessig.

III. Weinessige des Handels.

Nachdem durch die selbstherstellten Gärungssessige, deren Ausgangsmaterialien vorher genau untersucht worden waren, ein umfangreiches authentisches Analysenmaterial zusammengebracht worden ist, soll dazu übergegangen werden, auf Grund dieser Grundlagen, die Untersuchungsergebnisse der aus dem Verkehr erhobenen Weinessige zu besprechen. In der folgenden Tabelle Nr. 4 sind die Untersuchungsergebnisse von 12 solcher Proben zusammengestellt, welche aus verschiedenen Gegenden der Schweiz und von verschiedenen Lieferanten stammen.

Vorweg sei bemerkt, dass die Proben 7, 9 und 10 auf Grund der momentan geltenden Normen des Schweiz. Lebensmittelbuches zu beanstanden wären; so die Probe Nr. 9 wegen zu hohem Alkoholgehalt, und die Proben 7 und 10 wegen zu geringem Mineralstoffgehalt.

Die Proben Nr. 4 und 5 enthielten nur je 0,1% Ges. Weinsäure, was als auffallend bezeichnet werden muss. Der Weinstein, resp. die Weinsäure, ist ein wichtiges Kriterium für reinen Weinessig. Wenn auch nicht ausser Betracht gelassen werden soll, dass zur Weinessigbereitung mitunter stichige oder sonst nicht mehr konsumfähige Weine benutzt werden, bei denen durch Einwirkung gewisser Mikroorganismen die Weinsäure und auch Glycerin zum Teil oder ganz abgebaut sein können, so ist es doch zum mindesten auffallend, dass diese gleichen Weinessige noch positive Schaffer'sche und Balavoine'sche Reaktionen gaben. Wir sind weit davon entfernt, eine Grenzzahl für den Weinstein gehalt bei

Untersuchungsergebnisse diverser Weinessige des Handels

Tabelle 4

12

Weinessigen vorzuschlagen, doch möchten wir nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass der Weinsteingehalt ein wertvolles Moment zur Beurteilung sein kann, namentlich dann, wenn ausser seinem Fehlen noch weitere Verdachtsmomente vorliegen, die für eine Beimischung von Obstwein sprechen würden. In den uns vorgelegenen Fällen, vergleiche Probe 1, 4 und 5, deuteten neben dem geringen Weinsteingehalt auch die Reaktionen nach Schaffer und Balavoine auf einen Obstweinzusatz hin. Die Glycerinbestimmung wurde deshalb nicht vorgenommen, weil dieser Stoff ja auch im Obstweinessig vorkommt, so dass dem Glycerinwert bei der Beantwortung der Frage, ob ein mit Obstweinessig vermischter Wein-essig vorliege, gar keine Bedeutung zukommt.

Wenig oder gar keinen Aufschluss betreffend Reinheit eines Wein-essigs geben die verschiedenen Alkalitätszahlen. So z. B. ergibt der Essig mit der hohen Verhältniszahl von 2,8 keinen einzigen Anhaltspunkt, der für Obstweinzusatz sprechen würde; das gleiche gilt für Probe 2 mit der höchsten Alkalitätszahl von 13,7.

Die Prüfung auf Acetymethylcarbinol ergab bei sämtlichen Essigen positive Resultate, was für Gärungsprodukte durchaus normal ist. Etwas auffallend dagegen war das Verhalten gegen 1% Kaliumpermanganatlösung. Während 9 Proben sofort entfärbten, trat bei den Proben 2, 3 und 12 die Entfärbung mit geringen Verspätungen ein. Da nur Sprit-essig und normale Essigessenz eine Verzögerung verursachen können, so ist die Frage zu prüfen, ob der Essigsäuregehalt der diesbezüglichen Proben nicht durch Zusatz von Spritessig oder Essigessenz erhöht worden sein könnte. Zur restlosen Beantwortung dieser Frage fehlen noch weitere Anhaltspunkte und Erfahrungen.

Der Kaliumsulfatgehalt bewegte sich bei allen Proben in normalen Grenzen und stieg nur bei einer Probe auf 1,2 g im Liter. Bei Wein-essig darf sinngemäss wie bei Wein ein Gehalt von 2 g im Liter K_2SO_4 als zulässig angesehen werden. Sehr begrüssenswert ist die neue Regelung der revidierten Lebensmittelverordnung, wonach Essig nicht mehr als 400 mg gesamte, wovon höchstens 40 mg freie schweflige Säure enthalten darf.

Die oben angeführten Wein-essige waren praktisch frei von schwefliger Säure.

Sowohl die Prüfung auf Zitronensäure, als auch diejenige auf Mine- ralsäuren verlief negativ.

Zusammenfassung.

Zum Schlusse fassen wir den Inhalt der Arbeit in den Hauptzügen, wie folgt zusammen:

1. Auf die Wichtigkeit des Wein-essigs als Konsumationsartikel wird hingewiesen.

2. An Stelle der bisher üblichen Methode der direkten Extraktbestimmung wird das indirekte Verfahren vorgeschlagen, welches genauer ist und ausserdem den Vorzug hat, schneller zum Ziele zu führen. Die Grundzüge des indirekten Verfahrens werden begründet und erläutert.

3. Die Zuckerbestimmung in der gleichen Weise wie bei Wein ausgeführt, ergibt nach Feststellungen von Kreis höhere Werte als die Methode des Lebensmittelbuches für Essig. Diese Beobachtungen von Kreis werden in vollem Umfange bestätigt.

4. Die Ursache dieser Erscheinung wird auf das bei der Essiggärung sich bildende Acethylmethylcarbinol zurückgeführt, welches von Farnsteiner 1899 entdeckt und von Pasteur 1905 identifiziert wurde.

5. Methoden für die quantitative Bestimmung und die qualitative Prüfung des Acethylmethylcarbinols werden angeführt.

6. Es wird festgestellt, dass die Methode für die Zuckerbestimmung nach dem Lebensmittelbuch auf die Gegenwart von Acethylmethylcarbinol Rücksicht nimmt.

7. Ein beschleunigtes Verfahren für die Zuckerbestimmung wird empfohlen, wozu der neutralisierte Destillationsrückstand von der Alkoholbestimmung herrührend, benutzt werden kann, wodurch das mehrmalige Abdampfen erspart wird.

8. Verschiedene Methoden der Weinsäurebestimmung werden besprochen und miteinander verglichen, wobei der Methode der Festsetzungen, resp. des Lebensmittelbuches, der Vorzug gegeben wird.

9. Diverse Versuche zur Ermittelung der Abstammung des Essigs werden besprochen, im besonderen die Reaktionen von Balavoine und Schaffer studiert und auf ihre Brauchbarkeit in gewissen Grenzen hingewiesen.

10. Die Untersuchungsergebnisse von selbstherstellten Essigen und der zugehörigen Ausgangsmaterialien werden mitgeteilt und besprochen.

11. Untersuchungsergebnisse von Spritessigen werden mitgeteilt und gezeigt, dass diese kein Acethylmethylcarbinol enthalten.

12. Die Acethylmethylcarbinolprobe kann wohl dazu dienen, reinen Spritessig von Wein- und Obstweinessig und anderen Fruchtsaftessigen zu unterscheiden, nicht aber um Spritessig in anderen Essigarten nachzuweisen.

13. Das Verhalten gegen 1% Kaliumpermanganatlösung kann nicht dazu dienen, Wein- und Obstweinessig voneinander zu unterscheiden, resp. ihren Verdünnungsgrad zu ermitteln.

14. Es werden die ausführlichen Untersuchungsergebnisse von verschiedenen Weinessigen des Handels mitgeteilt und besprochen.