

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 34 (1943)  
**Heft:** 5-6

**Artikel:** Glycerinbestimmung in Süssweinen und Weinen  
**Autor:** Fellenberg, Th. von / Högl, O.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983076>

### **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:** 23.02.2026

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

# GLYCERINBESTIMMUNG IN SÜSSWEINEN UND WEINEN

Von Dr. Th. von Fellenberg

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Dr. O. Högl.)

Glycerin kommt als Gärprodukt bekanntlich in jedem normalen Wein vor. Seine Bestimmung hat meist den Zweck, nachzuweisen, ob der vorhandene Alkohol vollständig durch Gärung entstanden oder ob er teilweise zugesetzt ist. Dieser Nachweis ist allerdings nur unter der Voraussetzung möglich, dass Alkohol und Glycerin normalerweise in einem bestimmten Verhältnis gebildet werden. Besonderes Interesse hat die Glycerinbestimmung bei Süssweinen, weil bei manchen Sorten ein Zusatz von Alkohol allgemein gebräuchlich ist. In gewissen Fällen, bei den Mistellen, ist ja sogar praktisch der gesamte Alkohol künstlich zugesetzt.

## 1. SÜSSWEINE

Die übliche Glycerinbestimmung in Wein nach dem Kalkverfahren<sup>1)</sup> ist bekanntlich mit ziemlichen Unsicherheiten verbunden. Das Resultat wird ja dementsprechend auch nur in ganzen Zahlen ohne Komma angegeben. Ganz besonders erhöht sich nun aber die Unsicherheit, wenn das Verfahren auf Süsswein angewendet wird. Diese Uebertragung wurde von *Pritzker*<sup>2)</sup> unter Vornahme einiger Modifikationen vorgenommen, leider ohne dass Beleganalysen mit Zusatz von Glycerin angegeben worden wären.

Die Fehlerquellen der Methode sind positiver und negativer Natur. Durch Hitzebehandlung von direkt reduzierenden Zuckerarten mit Alkalien und alkalischen Erden, in diesem Fall mit Calciumhydroxyd, entstehen bekanntlich braune, übelriechende Zersetzungsprodukte, welche teilweise in Alkohol-Aether löslich sind und somit Glycerin vortäuschen. Andererseits ist die Extraktion des mit Kalk eingedampften Süssweins mit Alkohol trotz des von *Pritzker* als Lockerungsmittel zugesetzten Magnesiumoxyds recht schwierig und gewiss in manchen Fällen unvollständig, wodurch negative Fehler entstehen.

Um mitgeschleppten Zucker auszuschalten, bestimmt *Pritzker* nach dem Wägen des Rohglycerins dessen reduzierende Wirkung gegenüber Fehling-Lösung und zieht sie als Invertzucker ab. Da nun aber nicht Zucker zugegen ist, sondern Zuckerzersetzungsprodukte, die nicht gleich wie Zucker reduzieren, ist der Abzug als Zucker nicht ganz richtig. Auch der Abzug der Asche ist nicht ganz genau, da sie teilweise mit Säure, z. B. Essigsäure, verbunden ist, die auch abgezogen werden sollte.

Im Rohglycerin ist nun aber auch das Oxymethylfurfurol vorhanden, welches diejenigen Süssweine, welche unter Zusatz eingedickten Traubensaftes oder Feigensaftes, des sog. Arrope, hergestellt werden, enthalten. Sein Gehalt kann mehrere g im l ausmachen. Es lässt sich nicht leicht vom Glycerin trennen und kann bei dem Kalkverfahren erhebliche positive Fehler verursachen.

Diese Schwierigkeiten hielten mich nicht davon ab, das Glycerin auf ähnliche Weise abzutrennen, zwar nicht mit Kalk, wohl aber mit Bariumhydroxyd, wobei ich aber von vorneherein auf die unsichere gravimetrische Methode verzichtete.

*Rothenfusser*<sup>3)</sup> hat vor 10 Jahren ein Verfahren der Zuckerbestimmung angegeben, welches mir zunächst wegleitend war. Er stellte fest, dass sich sämtliche Zuckerarten aus 90%iger methanolischer Lösung durch in Methanol gelöstes Bariumhydroxyd quantitativ ausfällen lassen, wobei durch 1 Äquivalent Bariumhydroxyd 1 Molekül Hexose oder Hexabiose ausgefällt wird. Er filtriert dann und titriert den Ueberschuss des Bariumhydroxyds in einem aliquoten Teil des Filtrats zurück. Methanolische Bariumhydroxydlösung eignet sich besonders gut als Fällungsmittel, weil Bariumhydroxyd in Methanol überraschend leicht löslich ist, so dass man beispielsweise gut normale Lösungen herstellen kann.

Die *Rothenfussersche* Zuckerbestimmungsmethode hat sich bisher nicht eingeführt; sie soll auch von mir nicht empfohlen werden. Wohl aber hoffte ich, durch diese kalte Bariumhydroxydbehandlung den Zucker entfernen zu können, ohne dass die lästigen Zersetzungsprodukte auftreten. Der Umstand, dass recht verdünnt gearbeitet werden muss und dass der äusserst voluminöse Zucker-Bariumniederschlag nur das Auffangen von verhältnismässig wenig Filtrat erlaubt, fiel nicht erschwerend in Betracht, da die Bestimmung nach einem Mikroverfahren ausgeführt werden sollte.

Es ist bekannt, dass bei der Bestimmung des Methanols nach *Denigès*<sup>4)</sup> kein Glycerin zugegen sein darf, da beide Verbindungen in gleicher Weise durch Permanganat in saurer Lösung zu Formaldehyd oxydiert werden, welches dann mit Fuchsin-schwefliger Säure die bekannte Färbung erzeugt, die bei niedrigen Gehalten blau ist und mit steigenden Mengen allmählig über violett in violettrot übergeht. Man kann daher das Glycerin in genau gleicher Weise wie Methanol bestimmen, wenn weiter keine störenden Stoffe zugegen sind. Das Methanol, welches wir bei der soeben beschriebenen Bariumfällung hineinbringen, lässt sich durch Abkochen gut entfernen.

Zur Bestimmung der Farbstärke verwende ich das Stufenphotometer von Pulfrich. Man kann aber auch andere Apparate wie elektrische Photometer, weniger gut gewöhnliche Kolorimeter benutzen.

Die Farbenreaktion nach Denigès ist auch von *Diemair*, *Riffart* und *Mollenkopf*<sup>5)</sup>, aber nach anderer Vorbereitung, zur Glycerinbestimmung angewendet worden.

Das Verfahren setzt zwei Dinge voraus. Erstens muss das Glycerin quantitativ in das Filtrat übergehen, zweitens muss es möglich sein, alle störenden Weinbestandteile, also alle Stoffe, die ebenfalls bei der Permanganatoxydation Formaldehyd liefern, zu entfernen. Es wurden daher zunächst einmal die hauptsächlichsten, leicht zugänglichen Weinbestandteile qualitativ daraufhin geprüft, ob sie nach *Denigès* eine Färbung liefern. Man verwendete je ca. 3 mg Material zur Prüfung. Ausser Weinbestandteilen prüfte man noch einige weitere Verbindungen. Man fand:

*Tabelle 1*  
*Prüfung verschiedener Verbindungen auf Formaldehydbildung*

Weinsäure	negativ	Arabinose	Spur	Raffinose	Spur
Citronensäure	«	Xylose	Spur	Aethylenglycol	sehr stark
Apfelsäure	«	Rhamnose	negativ	Mannit	sehr stark
Bernsteinsäure	«	Glucose	deutl. Reaktion	Sorbit	sehr stark
Milchsäure	«	Fructose	deutl. Reaktion	Oxymethylfuruirol	negativ
Essigsäure	«	Maltose	Spur		

Die Säuren, von denen übrigens höchstens Milchsäure und Essigsäure in das Bariumfiltrat gelangen können, geben keine Reaktion. Die Zuckerarten geben ausser Rhamnose entweder eine geringe oder, wie Glucose und Fructose, eine deutliche Reaktion, die aber nicht schaden sollte, falls die Zuckerarten wirklich vollständig ausgefällt werden, wie dies *Rothenfusser* angibt. Bedenklicher steht die Sache schon bei Mannit und Sorbit, die beide starke Reaktionen geben. Mannit kommt ja allerdings nur selten in gewöhnlichen Weinen vor, ob in Süssweinen ebenso selten, dürfte noch nicht näher untersucht sein. Sorbit ist kein normaler Weinbestandteil und ist nur in mit Obstwein verfälschten Weinen anzutreffen. Aethylenglycol, welches auch eine starke Reaktion gibt, fehlt im Wein, jedoch ist 2,3-Butylenglycol darin enthalten. Diese Verbindung konnte einstweilen nicht geprüft werden, da sie mir nicht zugänglich war. Falls sie positiv reagieren sollte und somit mit dem Glycerin zusammen bestimmt würde, was ziemlich wahrscheinlich ist, so wäre dies kein Nachteil, da sie wie jenes ein in offenbar konstantem Verhältnis auftretendes Gärprodukt ist und übrigens nur in sehr kleiner Menge vorkommt.

Die genannten drei Verbindungen, welche stark positiv reagierten, wurden auch quantitativ geprüft und ergaben Folgendes:

1 Teil Mannit	reagiert wie 1,6 Teile Glycerin
1 Teil Sorbit	reagiert wie 1,6 Teile Glycerin
1 Teil Aethylenglycol	reagiert wie 0,89 Teile Glycerin

Mannit und Sorbit wurden nun einem selbst hergestellten Mistella in einer Menge von 2 g im l zugefügt und wie später angegeben (1. Verfahren) geprüft. Man fand:

Mistella ohne Zusatz	ergab 0,3 g Glycerin im l
Mistella + 2 g Mannit im l	ergab 0,3 g Glycerin im l
Mistella + 2 g Sorbit im l	ergab 0,44 g Glycerin im l

Mannit und Sorbit sind somit bei der Vorbereitung quantitativ oder nahezu quantitativ entfernt worden und haben das Resultat nicht deutlich beeinflusst. Allerdings ist das in diesem Zeitpunkt angewendete Verfahren später noch vielfach abgeändert worden. Für das endgültige Verfahren musste daher die Unschädlichkeit der sechswertigen Alkohole nochmals nachgeprüft werden.

Ausser den geprüften könnten noch weitere Verbindungen im Süsswein vorhanden sein, welche positiv reagieren. Es handelt sich darum, solche Verbindungen, wie auch jeden Rest von Zucker vom Glycerin abzutrennen. Es zeigte sich nämlich, dass der Zucker durch die Bariumfällung doch nicht restlos entfernt wird.

Als Versuchsmaterial diente selbst hergestellter Mistella und eine Reihe von fünf Süssweinen, die uns von einer als durchaus reell bekannten Firma als authentisch zur Verfügung gestellt worden waren. Auch unter diesen Süssweinen ist ein Mistella.

Der selbst hergestellte Mistella wurde auf 200 g Extrakt im l und 15Vol% Alkohol eingestellt. Zuerst wurde ein solcher aus Traubenkonzentrat bereitet. Da er positiv reagierte, schloss man, dass der Saft vor der Konzentrierung bereits eine leichte Gärung durchgemacht habe und stellte nun einen Mistella aus Trockenbeeren her; aber auch dieser ergab eine gewisse positive Reaktion, von welcher man zunächst nicht wusste, ob sie wirklich von Glycerin herrührte oder von gewissen schwer abzutrennenden Verunreinigungen.

Es ergab sich als Hauptaufgabe, ein Reinigungsverfahren zu suchen, bei welchem dieser selbst hergestellte Mistella — wir nennen ihn MF — einen möglichst niedrigen, konstanten Wert liefert und nach welchem auch die Süssweine konstante Werte liefern.

Zur Charakteristik dieser Süssweine sei ihre Analyse, soweit sie ausgeführt worden ist, hier mitgeteilt. Vorgreifend gebe ich auch den Glyceringehalt, wie er nach dem endgültigen Verfahren gefunden wurde, sowie das Glycerin-Alkoholverhältnis an.

*Tabelle 2*  
*Analyse einiger für authentisch gehaltener Süssweine*

	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala
Spez. Gewicht	1,0575	1,0616	1,0108	1,0795	1,0385
g Extrakt im l	205,4	213,5	83,8	230,1	148,9
g Säure im l	2,9	3,6	6,0	5,4	7,1
g fällbares Eiweiss im l	0,18	0,88	0,79	0,18	0,26
mg Methylalkohol im l	0,020	0,019	0,016	0,033	0,016
g Oxymethylfurfurol im l	0,57	0,83	0,77	1,92	3,70
g 2,3-Butylenglycol im l	0,07	0,15	0,83	0,77	1,13
Vol% Alkohol im l	17,6	16,6	17,7	15,8	15,1
g Alkohol im l	140,1	132,0	140,8	125,0	119,6
g Glycerin im l	2,50	2,75	5,65	8,05	9,30
100 Glycerin Alkohol	1,78	2,09	4,01	6,44	7,78

Die Vorbehandlung bestand jeweilen in einer Fällung des Süssweins mit Bariumhydroxyd in methanolischer Lösung. Die Bariumhydroxydmenge wurde so gewählt, dass sie auch bei den zuckerreichsten Süssweinen, solchen mit etwa 200 g im l, vollauf genügte. 1000 cm<sup>3</sup> n-Ba(OH)<sub>2</sub> fällen nach *Rothenfusser* 1 Mol oder 180 g Hexose. Für 200 g sind somit 1111 cm<sup>3</sup> n-Ba(OH)<sub>2</sub> notwendig oder für den in 1 cm<sup>3</sup> Süsswein maximal enthaltenen Zucker 1,11 cm<sup>3</sup> n-Ba(OH)<sub>2</sub>. Da auch die Säuren des Weins, ferner Eiweisskörper und weitere unbekannte Stoffe Bariumhydroxyd verbrauchen, ist diese Menge zu erhöhen; immerhin dürften 1,5 bis 1,6 cm<sup>3</sup>, die tatsächlich verwendete Menge, selbst bei den zuckerreichsten Süssweinen genügen.

Von den vielen Reinigungsarten, die versucht wurden, sollen nur die hauptsächlichsten eingehender besprochen werden.

*1. Verfahren.* 5 cm<sup>3</sup> Süsswein werden mit der berechneten Menge methanolischer Bariumhydroxydlösung versetzt und auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Man zentrifugiert oder filtriert und verarbeitet die 0,5 cm<sup>3</sup> Süsswein entsprechende Flüssigkeitsmenge, indem man sie zunächst unter Zusatz einiger Bimssteingranula bis auf einen kleinen Rest abkocht und zwar unter Entzünden der Dämpfe, um der Gefahr einer Methylalkoholvergiftung zu begegnen. Man erhitzt noch 5 Minuten im siedenden Wasserbad, um den Rest des Methanols möglichst zu entfernen, kocht den Rückstand mit 10 cm<sup>3</sup> 90%igem Alkohol auf, kühlt die Lösung ab, zentrifugiert sie, giesst die klare Flüssigkeit in ein neues Reagensglas, kocht wiederum ab, nimmt den Rückstand unter Aufkochen mit 5 cm<sup>3</sup> 95%igem Alkohol auf, kocht zum drittenmal ab und führt mit dem Rückstand die Farbreaktion aus. Man erhält folgende Resultate:

	MF	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala
g Glycerin im l	0,43	2,7	1,3	3,4	2,5	6,4

Man wusste zunächst nichts über den Grad der Genauigkeit dieser Resultate. Da der 1. Abdampfrückstand eine ziemlich harte Konsistenz hatte, hielt man es für möglich, dass etwas Glycerin darin stecken geblieben war.

2. *Verfahren.* Man ging ähnlich vor wie das erstemal, kochte aber den Abdampfrückstand zweimal mit 90%igem Alkohol aus und verarbeitete jeden Extrakt besonders, indem man ihn diesmal gründlicher reinigte. Nach dem Abdampfen kochte man mit 3 cm<sup>3</sup> 95%igem Alkohol auf, versetzte mit 4,5 cm<sup>3</sup> Aether und trennte so noch gewisse Verunreinigungen ab, ähnlich wie man das auch bei dem gewöhnlichen Kalkverfahren macht. Man fand:

	MF	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala
1. Extr., g Glyc. im l	0,19	0,34	0,25	0,96	1,54	2,54
2. Extr., g Glyc. im l	0,08	0,19	0,09	0,28	0,60	0,30

Die 1. Extraktion gibt nach dieser gründlichen Reinigung noch niedrigere Werte als vorher, da durch den Zusatz des Aethers offenbar ein Rest von Zucker-Bariumverbindung entfernt worden ist, der störte. Dass es sich um solche Verbindungen handelt, zeigte sich darin, dass sich das 1. Filtrat beim Abkochen gelb färbte. Die Ausfällung des Zuckers durch das Bariumhydroxyd ist also nicht ganz vollständig.

Die 2. Extraktion gibt noch gewisse, meist kleine Werte, von denen es unsicher ist, ob sie von Glycerin herrühren, welches beim 1. Auskochen des ziemlich harten Rückstandes zurückbleiben könnte, oder ob es sich um Verunreinigungen handelt.

Man führte nun einige Bestimmungen mit dem selbst hergestellten Mistella unter Zusatz von Glycerin aus und fand:

zugesetzt: g Glycerin im l	0	2	3
gefunden: g Glyc. im l	0,20	0,32	0,96

Die zugesetzten Mengen sind nur zum kleinsten Teil wiedergefunden worden. Das Glycerin wird offenbar bei der Bariumfällung zum grössten Teil durch den voluminösen Niederschlag adsorbiert. Man muss somit die Fällungsbedingungen ändern.

3. *Verfahren.* Bevor dies geschah, wurde in einer weiteren Versuchsreihe der wie bisher gewonnene Abdampfrückstand mit 5 cm<sup>3</sup> 85%igem statt 90%igem Alkohol aufgeköcht, da die Möglichkeit vorhanden war, dass in dem mit 90%igem Alkohol behandelten harten Rückstand Glycerin eingeschlossen blieb. Man erhielt mit dem schwächern Alkohol einen weichen Rückstand, welcher nun kaum mehr Glycerin enthalten konnte. Die alkoholische Lösung wurde mit 2,5 cm<sup>3</sup> Aether gefällt, um eine Vorreinigung vorzunehmen, auscentrifugiert, abgedampft und nun ähnlich behandelt wie vorher, aber nach Reinigung mit absolutem statt 95%igem Alkohol und mit Aether. Man erhielt mit dem Mistella MF folgende Werte:

zugesetzt: g Glycerin im l	0	2	6
gefunden: g Glyc. im l	0,55	2,68	5,36
% Ausbeute	—	105	82

Die Süssweine gaben nach diesem Verfahren in zwei Versuchsreihen:

	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala
g Glycerin im l	1,46	0,38	2,70	—	8,40
	1,46	0,78	3,46	2,32	7,67

Die zugesetzten Glycerinmengen sind bei Mistella MF bedeutend besser wiedergefunden worden, der Blindwert ist aber stark erhöht. Auch bei den 5 Süssweinen sind die Gehalte höher als früher, befriedigen aber bei den Doppelbestimmungen nur in einem Fall.

Allerhand kleine Modifikationen des Fällungsverfahrens gaben im ganzen ähnliche, aber immer wieder etwas wechselnde Werte. Man fällte z. B. den unverdünnten Süsswein direkt mit Bariumhydroxyd und verdünnte dann erst mit Methanol oder man verdünnte ihn vor der Fällung mit Methanol. Man zentri-fugierte oder filtrierte entweder sofort oder man liess zuvor einige Stunden stehen oder man filtrierte, liess dann einige Stunden stehen und trennte von dem inzwischen ausgefallenen Niederschlag, der vorwiegend aus Bariumcarbonat bestand, ab. Man ersetzte auch das Bariumhydroxyd durch Calciumhydroxyd.

4. *Verfahren.* Obschon eine Behandlung des Zuckers mit Bariumhydroxyd in der Hitze zu Zersetzungsprodukten führt, entschloss man sich nun doch, eine milde Hitzebehandlung zu versuchen, um die Beschaffenheit des äusserst voluminösen Niederschlags, der offenbar Glycerin adsorbierte, zu ändern.

Nach Zusatz der methanolischen Bariumhydroxydlösung und Verdünnen mit Methanol auf das 10-fache brachte man das Reagensglas 5 Minuten lang in ein auf 65° angeheiztes Wasserbad. Der Niederschlag ballte sich dabei etwas zusammen, er wurde körniger, färbte sich aber intensiv gelb, ein Zeichen, dass eine gewisse Zuckerzersetzung eingetreten war. Man fand denn auch bedeutend höhere Werte. Der Mistella MF ergab:

zugesetzt: g Glycerin im l	0	2	3
gefunden: g Glycerin im l	1,26	3,1	4,4
% Ausbeute	—	95	103

Bei den 5 Süssweinen fand man:

	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala
g Glycerin im l	8,24	8,6	6,0	12,2	16,24
	8,0	7,5	6,55	11,0	13,2

Das zu dem selbst hergestellten Mistellt zugesetzte Glycerin ist befriedigend wiedergefunden worden, der Blindwert ist aber mehr als doppelt so hoch wie

im vorhergehenden Versuch. Bei den 5 Süssweinen hat man teilweise noch viel grössere Erhöhungen, beim Mistella ist der Wert z. B. von 1,46 auf 8 und 8,2 gestiegen. Die durch die Hitzezersetzung entstandenen Produkte sind somit in die letzte Lösung gelangt und haben die Werte in unübersichtlicher Weise erhöht.

Weitere Versuche, das Methanol durch Aethanol zu ersetzen, gaben auch keine wesentlich bessern Resultate.

Alle diese unbefriedigenden Resultate sind nicht zuletzt deshalb mitgeteilt worden, um zu zeigen, was für unerwartete Schwierigkeiten sich bei der Abtrennung des Zuckers mit Erdalkalien in alkoholischer Lösung einstellen. Sie werden sich teilweise auch bei dem Makroverfahren der Glycerin-Kalkmethode auswirken müssen.

5. *Verfahren.* Es zeigte sich schliesslich, dass die Adsorption von Glycerin an den Barium-Zuckerniederschlag vermieden werden kann durch Zusatz grosser Mengen Aceton. Dabei wird auch das überschüssige Bariumhydroxyd bis auf Spuren gefällt. Man muss deshalb dafür sorgen, dass der Zucker wirklich vollständig mit dem Bariumhydroxyd reagiert hat, bevor das Aceton zugesetzt wird, da durch letztern Zusatz eine weitere Reaktion verhindert und somit der Zucker in das Filtrat gelangen würde, was eine Erhöhung des Resultats zur Folge hätte.

Es wurden 0,5 cm<sup>3</sup> Mistella MF mit 1,2 cm<sup>3</sup> 0,67 n-methanolischer Bariumhydroxydlösung gut verrieben, mit 8,3 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt und nach gutem Umschütteln und nochmaligem Verreiben filtriert. Vom wasserklaren Filtrat wurden 5 cm<sup>3</sup>, entsprechend 0,25 cm<sup>3</sup> Süsswein, in einem Reagensglas abgekocht und 5 Minuten in einem Thermostaten auf 105° erhitzt, um die letzten Spuren Methanol sicher zu entfernen. Eine weitere Reinigung mit Alkohol und Aether hatte hier keinen Zweck, weil dabei nicht die geringste Trübung auftrat. Man konnte somit gleich den Rückstand der Acetonlösung für die Farbenreaktion verwenden. Man erhielt:

zu MF zugesetzt: g Glycerin im l	0	2
gefunden: g Glycerin im l	0,18	2,12
% Ausbeute	—	97

Die Ausbeute ist befriedigend, der Blindversuch ist im Vergleich zum vorhergehenden Versuch auf weniger als 1/6 gesunken.

Man kann sich natürlich auch hier noch fragen, ob die Menge von 0,18 g im l wirklich Glycerin ist. Ich halte dies für gut möglich, da beim Trocknen der Weinbeeren eine gelegentliche leichte Gärung eintreten kann. Sollte es sich aber um Verunreinigungen handeln, die Glycerin vortäuschen, so wären diese doch auf ein erträgliches Mass zurückgegangen.

Die folgenden Versuche wurden mit einem der 5 Süssweine, mit dem Mistella, ausgeführt. Die Aceton- und Methanolumengen wurden innert weiten Grenzen variiert, um ein Bild von der Löslichkeit der Zucker-Bariumverbindung

in diesen Lösungsmitteln zu erhalten. Die Filtrate wurden auch hier ohne weitere Reinigung mittels der Farbenreaktion geprüft. Die folgende Zusammenstellung gibt an, welche Methanol- und Acetongehalten auf je 0,5 cm<sup>3</sup> Süsswein und 1 cm<sup>3</sup> methanolische Bariumhydroxydlösung genommen wurden, wieviel % an den beiden Lösungsmitteln die Mischungen enthielten und welche Farbintensitäten, berechnet als Glycerin, resultierten.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
cm <sup>3</sup> Methanol	—	—	0,5	2,5	4,5	6,5	8,5
cm <sup>3</sup> Aceton	10,0	8,5	8,0	6,0	4,0	2,0	0
% Methanol	8,7	10	15	35	55	75	95
% Aceton	87	85	80	60	40	20	0
g Glycerin im l	2,00	2,04	2,00	3,6	4,0	3,93	7,48

Mit 87, 85 und 80 % Aceton hat man denselben Wert von 2,0 g im l gefunden. Wir sehen ihn als den wahren Glyceringehalt dieses Süssweins an. Bei niedrigerem Acetongehalt und höherem Methanolgehalt steigt der scheinbare Glyceringehalt zunächst auf 3,6 bis 4 g, also bis auf das Doppelte, und schliesslich beim Fehlen des Acetons auf 7,5 g im l.

Wir wissen nun, dass bei den hohen Acetongehalten keine positiven Fehler eintreten; wir haben auch vorhin gesehen, dass das Glycerin bei dem Mistella MF quantitativ erfasst wird. Ob das auch bei dem hier verwendeten Mistella der Fall ist, sollten die nächsten Versuche lehren.

Man setzte zu diesem Mistella 4 g Glycerin pro l zu und fügte wieder zu je 0,25 cm<sup>3</sup> des Süssweins 1 cm<sup>3</sup> methanolische Bariumhydroxydlösung und sinkende Aceton- und steigende Methanolumengen. Diesmal ging man mit dem Acetongehalt möglichst hoch hinauf. Bei Versuch 5 und 6 waren die Verdampfungsrückstände beträchtlich. Man kochte sie mit Aceton aus, um die in Lösung gegangenen Zucker-Bariumverbindungen zu entfernen, da wir hier nur das wirkliche Glycerin bestimmen wollten.

Der theoretische Glyceringehalt beträgt 6 g im l, wovon 2 g schon da waren und 4 g zugesetzt worden sind. Man fand:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
cm <sup>3</sup> Methanol	0	0	0	0,5	4,5	8,5
cm <sup>3</sup> Aceton	18,5	15,0	12,0	8,0	4,0	0
% Methanol	5,0	6,0	7,5	15,0	55,0	95,0
% Aceton	92,5	91,0	89,0	80,0	40,0	0
gefunden: g Glyc. im l	5,8	5,6	5,52	3,24	2,4	1,96
% Ausbeute	96,7	93,3	92,0	54,0	40,0	22,7

Die Ausbeuten sind hier nur bis zu 89 oder rund 90 % Aceton hinunter befriedigend, bei den niedrigeren Acetongehalten werden sie immer schlechter, da immer mehr Glycerin durch den Zucker-Bariumniederschlag adsorbiert wird.

Während bei dem selber bereiteten Mistella die Fällung mit 80 % Aceton genügt hatte, muss man hier auf 90 % heraufgehen. Dass sich die verschiedenen Süssweine bezüglich der Adsorption des Glycerins recht verschieden verhalten, geht auch aus der Betrachtung der frühern Resultate hervor. Unter bestimmten Bedingungen können zwei Süssweine ähnliche scheinbare Glyceringehalte geben, variiert man aber die Fällungsbedingungen, so weichen sie stark voneinander ab, da die Adsorption nicht nur von dem Methanolgehalt, sondern wohl auch vom Gehalt an Zucker und an fällbaren Säuren abhängt.

Wir haben früher gesehen, dass Mannit und Sorbit ebenfalls nach *Denigès* reagieren und Glycerin vortäuschen können, falls es nicht gelingt, sie zu entfernen. Man verarbeitete nun unsern Muskat nach dem Acetonfällungsverfahren ohne und mit Zusatz der genannten sechswertigen Alkohole, und zwar setzte man je 10 g Mannit und Sorbit pro l zu. Man fand:

	Muskat	Muskat + 10 g Mannit im l	Muskat + 10 g Sorbit im l
g Glyc. im l	2,75	3,20	2,85
Vermehrung	—	0,45	0,10

Der Zusatz von Mannit hat eine Erhöhung von 0,45, derjenige von Sorbit eine solche von 0,1 g Glycerin im l ergeben. Beide sechswertigen Alkohole sind in Aceton sehr wenig löslich. Es hat keinen Sinn, die Werte in % des Zugesetzten anzugeben, da man vermutlich nahezu bei jedem Zusatz dieselbe Erhöhung gefunden hätte, nämlich diejenige Menge, die unter den gegebenen Bedingungen in Lösung bleibt.

Bei Sorbit macht die Erhöhung praktisch kaum etwas aus. Man könnte also wohl auch bei Obstweinen Glycerinbestimmungen nach diesem Verfahren ausführen. Bei Mannit ist die Löslichkeit schon grösser. Sehr bedeutend ist aber auch hier der Fehler nicht. Da Mannit, soweit bekannt, selten in Weinen vorkommt, braucht wohl nicht besonders Rücksicht darauf genommen zu werden. Es mag genügen, den dadurch hervorgerufenen Fehler wenigstens bei einem Süsswein festgestellt zu haben. Damit ist nicht gesagt, dass der Fehler bei jedem Süsswein gleich hoch wäre.

Da den Süssweinen auch gelegentlich eingekochter Feigensaft (Arrope) zugesetzt wird, musste man sich noch überzeugen, ob dadurch nicht etwa Stoffe hineingelangen, welche Glycerin vortäuschen. Man verrieb eine getrocknete Feige mit der doppelten Menge Wasser, setzte 15 % Alkohol zu, um die Schleimstoffe wenigstens teilweise zu fällen, zentrifugierte längere Zeit und filtrierte die überstehende Flüssigkeit durch einen Wattebausch. Mit dem Filtrat wurde die Bestimmung in üblicher Weise vorgenommen. Man erhielt unter Vergleichung mit einem Blindversuch keine Spur einer sichtbaren Färbung. Somit ist kein störender Stoff in den Feigen vorhanden.

Unsere 5 Süssweine gaben nach dem Acetonverfahren die folgenden Werte:

	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala
g Glycerin im l	1,96	2,75	2,80	10,88	13,12

Die Ausarbeitung des Verfahrens schien nun beendet zu sein. Da zeigten sich aber bei öfterer Wiederholung bei ein und demselben Material Differenzen, die zunächst unerklärlich waren. Zusätze von Glycerin gaben ebenfalls nicht in allen Fällen den richtigen Zuwachs. Die Ursache dieser Fehler lag in einer zu raschen Aufarbeitung nach der Fällung. Wenn der Süsswein mit methanolischer Bariumhydroxydlösung gefällt wird, so entsteht ein dicker, kleisterartiger Brei. Beim sofortigen Verreiben mit dem Glasstab erhält man u. U. Flocken von teigartiger Konsistenz, in deren Inneres das Reagens nicht mehr gut eindringt und die anderseits Glycerin einschliessen könnten. Setzt man nun gleich Aceton zu, so geben diese Flocken den unveränderten Zucker ab, der dann das Resultat erhöht.

Es zeigte sich, dass regelmässiger Resultate erhalten werden, wenn man nach Zusatz des Bariumhydroxyds kräftig schüttelt, dann 10 Minuten stehen lässt und jetzt erst unter Verreiben mit einem Glasstab weiterverarbeitet. Auch soll der Acetonzusatz nur allmählig erfolgen.

Man erhielt schliesslich bei den 5 Süssweinen ohne und mit Glycerinzusatz folgende Werte:

	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala
ohne Zusatz	2,50	2,75	5,65	8,05	9,30
mit 2 g Glyc. zum l	4,38	4,85	7,29	10,64	11,30
% des Berechneten	97	102	95	106	100

Die Fehler betragen hier maximal 6 %, was erträglich ist.

Ein Invertzucker, nach diesem Verfahren geprüft, gab nicht die geringste Färbung. Der Zucker ist somit quantitativ entfernt worden.

Frisch gepresster Apfelsaft gab 0,25 g Glycerin im l. Der Sorbitgehalt des Saftes hat somit nicht wesentlich gestört.

Welche Glycerinmengen sind nun in Süssweinen normalerweise zu erwarten?

Nach *von der Heide*<sup>6)</sup> enthielten von 4423 deutschen Weinen der Jahrgänge 1901—1911

8,6 %	Glycerinmengen von	6 — 6,9 g	im l
21,2 %		7 — 7,9	
26,6 %		8 — 8,9	
22,8 %		9 — 9,9	
10,8 %		10 — 10,9	

90 % der Weine enthielten somit zwischen 7 und 11 g Glycerin im l.

Wie eingangs erwähnt, steht das Glycerin als Gärprodukt in einem gewissen Verhältnis zum Alkoholgehalt. Laut Lebensmittelbuch beträgt es 7 — 14 ‰ des Alkohols. *Pritzker* (l. c.) nimmt an, es entstünden etwa 10 Teile Glycerin auf 100 Teile Alkohol und gründet darauf eine Berechnungsart des durch Gärung entstandenen Alkohols bei Süssweinen.

Nach der *Neubergschen*<sup>7)</sup> Abfangmethode lässt sich die Ausbeute an Glycerin durch Zusatz von Sulfit vermehren. Dabei wird die Oxydationsstufe Acetaldehyd festgelegt und dadurch die äquivalente Entstehung der Reduktionsstufe Glycerin herbeigeführt nach der Gleichung:



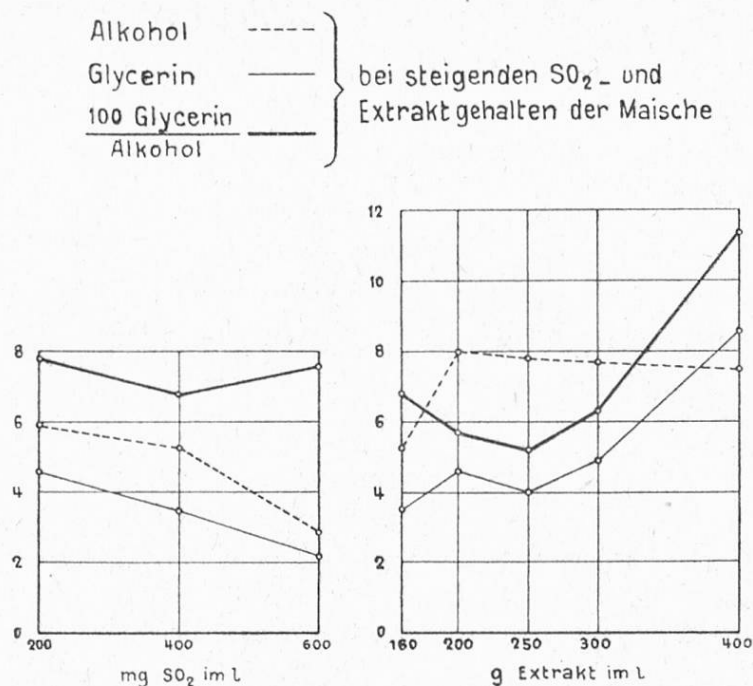
Man konnte sich fragen, ob nicht auch bei der gewöhnlichen Gärung ein gewisser Einfluss der zugesetzten schwefligen Säure vorhanden sei, ob also nicht umso mehr Glycerin entstehe, je höher der Gehalt an  $\text{SO}_2$  ist.

Um einen experimentellen Beitrag zu dieser Frage zu leisten, stellte ich eine Reihe von Süssweinen mit verschiedenem Extraktgehalt aus Trockenbeeren her. Die Gärung wurde mit Presshefe durchgeführt und war in 5 Wochen beendet. Die Untersuchung erfolgte nach 84 Tagen.

Die folgende Tabelle gibt ein Bild von der Herstellung der Süssweinproben, über ihren Gehalt an Alkohol und an Glycerin. Der ungefähre Zuckergehalt nach der Gärung wurde so berechnet, dass angenommen wurde, 90 ‰ des Extraktes bestünden aus Zucker und 100 Teile Zucker lieferten bei der Gärung 47,5 g Alkohol.

*Tabelle 3*  
*Selbst hergestellte Süssweine*

<i>Most</i>	1a	1b	1c	2	3	4	5
g Extrakt im l	160	160	160	200	250	300	400
mg $\text{SO}_2$ im l	200	400	600	400	400	400	400
<i>Wein</i> (nach 84 Tagen)							
Vol% Alkohol	7,41	6,62	3,66	10,09	9,81	9,74	9,74
g Alkohol im l	58,8	52,5	29,0	80,0	77,8	77,3	75,2
g Zucker im l      ca.	19	33	83	11	59	107	212
g Glycerin im l	4,60	3,55	2,20	4,55	4,00	4,90	8,56
100 Glycerin Alkohol	7,83	6,78	7,60	5,70	5,15	6,34	11,37



Die Weine 1a, 1b und 2 können als vergoren bezeichnet werden. Bei ihnen schwankt das Glycerin-Alkoholverhältnis zwischen 5,7 und 7,8. Bei den übrigen Weinen, den Süssweinen, schwankt es zwischen 5, 15 und 11,4.

Bezüglich des Einflusses der schwefligen Säure und des Extraktgehaltes der Maische lässt sich Folgendes aussagen.

#### *Variation der zugesetzten $\text{SO}_2$*

Der Alkoholgehalt sinkt mit steigendem Zusatz, besonders zwischen 400 und 600 mg im l. Das Glycerin sinkt ebenfalls mit steigendem Zusatz. Das Glycerin-Alkoholverhältnis ist bei Zusatz von 400 mg  $\text{SO}_2$  im l etwas erniedrigt, bei 200 und 600 mg ist es nahezu gleich. Ein eindeutiger Einfluss der schwefligen Säure ist demnach nicht zu erkennen.

#### *Variation des Extraktgehaltes der Maische*

Der Alkoholgehalt steigt von 160 zu 200 g Extrakt im l stark an und sinkt bei noch höherem Extraktgehalt um eine Kleinigkeit. Der Maximalwert liegt nur wenig über 10 Vol%, was mit der Art der verwendeten Hefe zusammenhängen kann. Man vergärte mit gewöhnlicher Presshefe.

Der Glyceringehalt sinkt bei steigendem Extraktgehalt zunächst und steigt dann stark an. Das Glycerin-Alkoholverhältnis steigt im allgemeinen mit steigendem Extraktgehalt der Maische, mit Ausnahme des Extraktgehaltes von 250 g im l. Dies Verhältnis ist somit durchaus nicht konstant. Man hat den Eindruck, dass es durch den überschüssigen Zucker beeinflusst wird. Obschon die Sachlage durchaus nicht klar ist, darf man doch vielleicht den Schluss ziehen,

dass Süssweine mit 5—6 Teilen Glycerin auf 100 Teile Alkohol als normal zu bezeichnen sind, dass das Verhältnis aber auch bedeutend höher sein kann.

Bei unsern 5 Süssweinen ergibt die Berechnung des Glycerin-Alkoholverhältnisses folgende Werte:

	Mistella	Muskat	Madeira	Malaga	Marsala
g Alkohol im l	140,0	132,0	140,8	125,0	119,6
g Glycerin im l	2,50	2,75	5,65	8,05	9,30
$\frac{100 \text{ Glycerin}}{\text{Alkohol}}$	1,78	2,09	4,01	6,44	7,78

Einzig bei dem Malaga und Marsala ist anzunehmen, dass der Alkohol vollständig durch Vergärung entstanden sei. Der Muskat und der Madeira sind nur teilweise vergoren. Es mögen vielleicht 40 bzw. 60 % ihres Alkohols durch Gärung entstanden sein. Interessant ist der relativ hohe Glycingehalt des Mistella. Dass Mistellen in der Regel eine gewisse Gärung durchgemacht haben, bevor der Most durch Alkoholzusatz stumm gemacht ist, darauf wies auch schon *Pritzker* (l. c.) hin.

Es wurden auch eine Reihe von Portoweinen untersucht, welche uns von der Eidg. Oberzolldirektion zur Verfügung gestellt worden sind. Den Alkoholgehalt dieser Weine habe ich nicht bestimmt. Er mag meist ca. 140 g im l betragen haben. Um die Berechnung des Glycerin-Alkoholverhältnisses durchführen zu können, nehme ich diesen Gehalt an. Man hat dann:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
g Glycerin im l	1,60	1,36	1,32	1,76	1,60	1,88	1,32	1,60	1,24	1,60	1,60	1,88
$\frac{100 \text{ Glycerin}}{\text{Alkohol}}$	1,1	1,0	1,0	1,2	1,1	1,3	1,0	1,1	0,9	1,1	1,1	1,3

Sowohl der Glycingehalt, als auch das Glycerin-Alkoholverhältnis ist bei allen diesen Portoweinen so niedrig, dass sie sämtlich als Mistellen angesprochen werden müssen.

Bevor die Methodik der Glycerinbestimmung im Zusammenhang angegeben wird, ist noch einiges über die Farbenreaktion zu sagen. Ich verweise dabei hauptsächlich auf meine Publikation über die Bestimmung des Methanols nach diesem Verfahren<sup>8)</sup>.

Wie erwähnt, führte ich die Bestimmungen im Gegensatz zu früher im Stufenphotometer aus. Von den verschiedenen Farbfiltern eignet sich das Filter S 57 am besten. Es gibt die höchsten Werte und erlaubt auch bei allen Gehalten ein gutes Ablesen. Leider entspricht die Reaktion nicht dem Beer-Lambertschen Gesetz. Die niedrigsten Glycingehalte geben schwache, bläuliche Färbungen; je mehr die Werte ansteigen, desto intensiver und zugleich rotstichiger werden

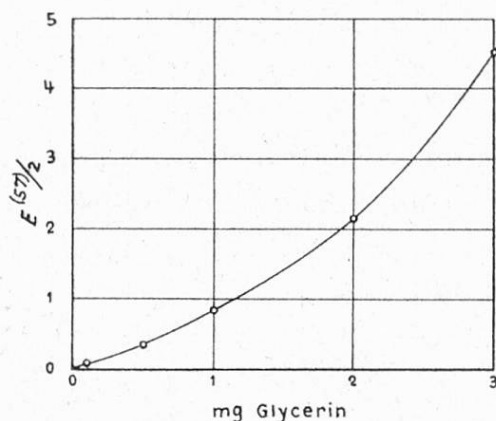
die Färbungen. Die Kurve wird immer steiler. Während man für niedrige Gehalte am besten die Cuvette von 20 mm benutzt, muss man bei etwa 2 mg Glycerin schon zur Cuvette von 10 mm übergehen, falls man die Bestimmung nicht lieber mit einer kleineren Menge Filtrat wiederholt.

Die folgenden Werte sind bei steigenden Glyceringehalten gefunden worden.  $E(57)/2$  bedeutet Extinktion bei Filter S 57 in Cuvette 2 cm oder auf diese Cuvette umgerechnet.

Ich gebe auch gleich die entsprechende Kurve wieder.

mg Glycerin	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
$E(57)/2$	0,077	0,348	0,840	2,15	4,52

$E(57)/2$  bei steigenden  
Glyceringehalten



Weit unangenehmer als der Verlauf der Kurve ist nun aber, dass die Reaktion sehr von Kleinigkeiten abhängt. Führt man einige Testversuche in den Morgenstunden eines Sommertages aus und wiederholt sie im spätern Nachmittag, so kann man schon höhere Extinktionswerte finden. Das rührt davon her, dass nun alle Flüssigkeiten und auch die Lufttemperatur um einige Grade wärmer sind. *Olli Ant-Űuorinen*<sup>9)</sup> hat deshalb die Reaktion — es handelte sich dabei um die Bestimmung des Methylalkohols — in allen Punkten äusserst genau präzisiert. Alle Lösungen und Reaktionsgefässe kommen in ein Wasserbad von 15°. Die Fuchsin-schweflige Säure wird vor Gebrauch aus dem Vorratsgefäss in eine kleinere Flasche abgefüllt und der nicht verbrauchte Rest davon beseitigt. *Ant-Űuorinen* glaubt sich so auf eine einmal festgelegte Kurve verlassen zu können. Ich halte das für zu kompliziert und ziehe vor, bei jeder Bestimmung oder Reihe von Bestimmungen gleich 3—4 Testlösungen verschiedenen Gehaltes anzusetzen, nach welchen dann die einmal aufgestellte Kurve korrigiert wird. So fallen dann die Störungen durch Temperaturdifferenzen, durch das Alter der Fuchsin-schwefligen Säure, durch kleine Unterschiede in der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure weg.

## 2. WEINE

Bevor die Methodik im Zusammenhang gegeben wird, soll über die Glycerinbestimmung in gewöhnlichem Wein einiges gesagt werden. Der Zusatz an Bariumhydroxyd kann hier ganz erheblich reduziert werden, da kein Zucker oder höchstens Spuren davon zu fällen sind. Ein Zusatz von 0,2 cm<sup>3</sup> ca 0,8 n-Ba(OH)<sub>2</sub> auf 0,5 cm<sup>3</sup> Wein genügt. Man füllt dann mit Aceton auf 10 cm<sup>3</sup> auf und verarbeitet das Filtrat wie bei Süsswein.

Es wurden bei einem Weisswein und einem Obstwein vergleichende Bestimmungen nach dem vorliegenden Verfahren und nach der gravimetrischen Methode des Lebensmittelbuchs gemacht. Die letztere Methode wurde allerdings etwas abgeändert, indem das Eindampfen des Weins und später der alkoholischen Lösung durch eine Destillation ersetzt wurde, was gewisse Vorteile bieten dürfte.

Von 100 cm<sup>3</sup> Wein wurden 92 cm<sup>3</sup> abdestilliert. Der Rest wurde mit möglichst wenig Wasser in einen mit Glasstab gewogenen 100 cm<sup>3</sup>-Philipsbecher übergespült und nach Zusatz von 0,8 g Kalk auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wog abzüglich des Kalks 4,2 g. Das nun folgende Auskochen mit 96%igem Alkohol lässt sich in dem Becher viel besser machen als in einer Porzellanschale, bei welcher die Gefahr vorhanden ist, dass die Flüssigkeit überkocht oder über den Rand steigt.

Von dem auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllten, filtrierten alkoholischen Extrakt wurden 90 cm<sup>3</sup> wieder abdestilliert und der Rückstand nach Vorschrift mit absolutem Alkohol und Aether gereinigt und nach 1-stündigem Trocknen bei 103° gewogen.

Man erhielt folgende Werte:

	Wein	Obstwein
Mikroverfahren	4,95	3,82 g im l
Gravimetrische Methode	5,95	4,32 g im l

Die gewogenen Rückstände wurden in Wasser gelöst, auf das ursprüngliche Volumen verdünnt und zu folgenden Kontrollen verwendet.

	Wein	Obstwein
a) Direkte Chromsäureverbrennung der Lösung	5,50	3,78 g im l
b) Chromsäureverbrennung nach Behandlung mit Ba(OH) <sub>2</sub> und Aceton	4,98	3,60 g im l
c) Direkte kolorimetrische Prüfung der Lösung	4,90	3,84 g im l

Die gravimetrische Methode gibt die höchsten Werte. Sie sind sogar höher als bei der direkten Verbrennung der Lösung, bei welcher ja schon alle eventuellen organischen Verunreinigungen miterfasst werden. Das spricht dafür, dass das 1-stündige Trocknen bei 103° nicht genügte, dass unser Glycerin noch Wasser enthält.

Nach Behandlung der Lösung mit Bariumhydroxyd und Aceton erhält man ähnliche Werte wie kolorimetrisch in der Lösung und ebenfalls wie nach dem Mikroverfahren, ausgehend vom Wein. Diese dreifache, ziemlich gute Übereinstimmung spricht für die Richtigkeit der Methode.

Unser Wein und unser Obstwein wurden nun mit Glycerin versetzt und wieder untersucht, und zwar versetzte man 80 und 60 Teile Wein mit 20 bzw. 40 Teilen einer Glycerinlösung von 5 g im l und erhielt folgende Werte:

Mischung: % Wein	100	80	60	% Obstwein	100	80	60
% Glycerin	—	20	40	% Glycerin	—	20	40
Gefunden: g Glycerin im l	4,95	4,93	4,70		3,82	3,82	4,00
Ber.: Glycerin des Weins	4,95	3,96	2,97		3,82	3,05	2,29
Glycerinzusatz	—	1,0	2,0		—	1,0	2,0
Summe berechnet	4,95	4,96	4,97		3,82	4,05	4,29
% Ausbeute	—	99,4	94,6		—	94,3	93,2

Die Fehler betragen bei Wein 0,6 und 4,4 %, bei Obstwein 5,3 und 6,8 %, wobei vielleicht der Sorbitgehalt mitwirkt.

Ich hatte nun noch Gelegenheit, eine grössere Anzahl Weissweine der Kantone Wallis, Neuenburg und Zürich zu untersuchen, welche mir allerdings zu einem ganz andern Zweck in zuvorkommender Weise von den Herren Dr. Venetz, Kantonschemiker, Sitten, Dr. A. de Chambrier, Direktor der Weinbaustation Auvornier, und Herrn Dr. A. Widmer, Eidg. landwirtschaftliche Versuchsanstalt Wädenswil, zur Verfügung gestellt worden sind, wofür ihnen auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Es wurden folgende Werte gefunden.

Tab. 2 Glycerinbestimmungen in Weinen der Kantone Wallis, Neuenburg und Zürich

<i>Wallis:</i>	1. Johannisberg	2. Fendant	3. Fendant	4. Fendant	5. Fendant	6. Fendant	7. Fendant
Jahrgang	1937	1938	1941	1942	1942	1942	1942
g Glycerin im l	4,5	5,0	5,0	4,1	4,8	3,8	4,0

*Neuenburg:*

Jahrgang	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1940	1941	1942
g Glycerin im l	3,5	3,1	4,1	3,6	4,0	4,1	3,3	4,6	4,3	3,6	4,0

*Zürich:*

a) Räuschling	1937	1939	1940	1942	1942	1943
g Glycerin im l	5,3	6,3	5,7	3,5	4,7	5,8
b) Riesling Silvaner	1937	1938	1942	1942		
g Glycerin im l	4,6	6,6	6,8	4,8		

Die Werte sind zum Teil auffallend niedrig, wenn wir sie mit den oben erwähnten Angaben von der Heides vergleichen.

Zum Schluss sei nun noch die Methodik der Glycerinbestimmung für Süsswein und Wein im Zusammenhang gebracht.

### *Methode der Glycerinbestimmung in Süssweinen*

*Reagentien:* 0,8 n-methanolische Bariumhydroxydlösung. Man kocht überschüssiges Bariumhydroxyd mit Methanol einige Minuten am Rückflusskühler, kühlt ab und filtriert. 1 cm<sup>3</sup> des Filtrats wird mit 0,1 n-Salzsäure titriert und der Gehalt auf 0,8 n eingestellt. Eine leichte Gehaltsabnahme durch Ausscheidung von Bariumcarbonat hat nichts zu bedeuten.

10/oige Glycerinlösung. Man wägt einige Tropfen reinstes, aschenfreies Glycerin genau ab und löst es auf Grund des nach dem spez. Gewicht ermittelten Gehaltes in der berechneten Menge Wasser. Die Lösung ist einige Wochen haltbar.

Alkohol-Schwefelsäure, hergestellt durch Lösen von 21 cm<sup>3</sup> 950/oigem reinem, vor allem methylalkoholfreiem Alkohol in ungefähr 60 cm<sup>3</sup> Wasser, Zusetzen von 20 cm<sup>3</sup> reiner, konzentrierter Schwefelsäure und Auffüllen auf 100 cm<sup>3</sup> bei Zimmertemperatur.

Kaliumpermanganat, 5 g in 100 cm<sup>3</sup>.

Oxalsäure, 8 g in 100 cm<sup>3</sup>.

Fuchsin-schweflige Säure, bereitet durch Auflösen von 1 g Fuchsin, Merk, in 200 bis 300 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, Abkühlen auf Zimmertemperatur, Zugabe von 12,5 g krist. Natriumsulfit, gelöst in 200 cm<sup>3</sup> Wasser, und von 100 cm<sup>3</sup> n-HCl und Auffüllen zum l. Die Lösung ist nach einigen Stunden gebrauchsfertig und hält sich, im Dunkeln aufbewahrt, monatelang.

Man geht so vor. 0,4 cm<sup>3</sup> Süsswein werden so in ein Reagensglas einpipetiert, dass die feuchte Pipette die Wandungen des Glases möglichst nicht berührt. Man setzt 0,8 cm<sup>3</sup> methanolische Bariumhydroxydlösung zu, welche man unter Drehen des Reagensglases den Wandungen nach einfließen lässt. Man schüttelt durch, lässt 10 Minuten stehen und verreibt nun den Brei mit einem Glasstab, damit keine Knollen bleiben. Nun fügt man unter 3 Malen je 1 cm<sup>3</sup> Aceton zu, verreibt jedesmal gut und ergänzt das Volumen durch Zusatz weiterer 7,8 cm<sup>3</sup> Aceton auf 12 cm<sup>3</sup>. Nach kräftigem Umschütteln wird durch ein anliegendes Filter von 7 cm Durchmesser filtriert. Die Filtration geht äusserst rasch vonstatten und ist in etwa 1/2 Minute beendet. Das Filtrat ist in allen Fällen wasserklar und soll nicht etwa ein zweitesmal durchgegeben werden, damit nicht ein Teil des Acetons verdampft.

6 cm<sup>3</sup> Filtrat, entsprechend 0,2 cm<sup>3</sup> Süsswein, werden nun in einem grossen Reagensglas (18/180 mm) unter Zusatz einiger Bimssteingranula zunächst weitgehend abgekocht, am einfachsten unter Entzünden der Dämpfe. Der kleine Rest von ca. 0,2 — 0,3 cm<sup>3</sup> wird mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, aufgeköcht und mit 1 Tropfen n-Schwefelsäure versetzt, um die letzten Spuren Barium zu fällen. Man kocht nun wieder auf 0,3 — 0,4 cm<sup>3</sup> ab, indem man ab und zu auch den oberen Rand des Reagensglases mit der Flamme bestreicht, um Kondensation der Dämpfe zu verhindern. Der Rest ist nun sicher frei von den letzten Spuren Methanol,

welche natürlich das Resultat erhöhen würden. Man ergänzt das Volumen mit Wasser auf 3 cm<sup>3</sup> und fügt 1 cm<sup>3</sup> Alkohol-Schwefelsäure zu. Es werden nun eine Reihe von Testversuchen angesetzt und ebenfalls mit Wasser auf 3 cm<sup>3</sup> gebracht und mit 1 cm<sup>3</sup> Alkohol-Schwefelsäure versetzt, am besten etwa 0, 0,25, 0,5, 1 und 2 mg Glycerin.

Die nun folgende Oxydation des Glycerins zu Formaldehyd kann bei gleichmässigem Arbeiten serienweise vorgenommen werden. Man setzt zu einer Probe nach der andern 1 cm<sup>3</sup> Permanganatlösung, indem man sich den Zeitpunkt des Zusatzes zur ersten Probe merkt und schwenkt um. Nach genau 2 Minuten setzt man der Reihe nach im gleichen Tempo je 1 cm<sup>3</sup> Oxalsäurelösung zu und schwenkt wieder um, wobei die braune Farbe nach kurzer Zeit verschwindet.

Die nun folgende Farbenreaktion wird mit den einzelnen Proben in Abständen von 2 oder 3 Minuten vorgenommen, je nachdem, welche Zeit man später zum Photographieren brauchen wird. Man setzt je 1 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure zu, schwenkt um, fügt 5 cm<sup>3</sup> Fuchsin-schweiflige Säure zu, schwenkt wieder um, stellt die Probe hin und notiert sich die Zeit auf. Es kommt mehr auf ein gleichmässiges Arbeiten an als auf genaues Einhalten der vorgeschriebenen Reagensmengen. Man nehme für die Schwefelsäure eine Pipette mit enger Oeffnung, für die fuchsin-schweiflige Säure eine solche mit weiter Oeffnung.

Die Proben sollen nicht bei zu greller Beleuchtung aufbewahrt werden. 10 — 15 Minuten nach den letzten Zusätzen, wenn die Proben sich auf Zimmertemperatur abgekühlt haben, werden sie in einer Gerber-Zentrifuge ausgeschleudert, um die Spur Bariumsulfat, die allfällig noch suspendiert ist, sicher niederzuschlagen. Die Testproben werden am besten gleich mit ausgeschleudert, um sie unter denselben Temperaturbedingungen zu halten; denn jede Temperaturdifferenz zwischen Versuchsprobe und Test während der Entwicklung der Farbe würde zu den grössten Fehlern führen. Genau 1 Stunde nach Ansetzen der Reaktion misst man die Extinktion im Stufenphotometer bei Filter S 57 in der 2 cm - Cuvette oder, wenn die Färbung zu stark ist, in der 1 cm - Cuvette, wobei der Wert dann verdoppelt wird. In die andere Cuvette bringt man die Blindprobe ohne Glycerin.

Man stellt nach dem Ergebnis der Testproben eine Kurve auf und entnimmt ihr die Gehalte der zu untersuchenden Proben.

Durch Multiplikation der gefundenen mg Glycerin mit 5 ergeben sich g Glycerin im l Wein.

Falls kein Stufenphotometer oder elektrisches Photometer vorhanden ist, behilft man sich mit einem Dubosq-Kolorimeter. Das Ansetzen der Proben hat hier möglichst rasch hintereinander zu erfolgen. Theoretisch sollte sie ja zur gleichen Zeit geschehen, da die Reaktion zeitbedingt ist.

Man stellt sich auch hier wieder eine Kurve mit steigenden Mengen Glycerin her, wie ich (l. c.) dies seinerzeit für Methylalkohol angegeben habe, indem

man die Werte auf 1 mg Glycerin bezieht. Die niedrigeren Werte erscheinen dann im Kolorimeter blauer, die höheren röter als die Bezugsprobe, was bei Einstellung auf gleiche Farbstärke natürlich etwas erschwerend wirkt.

Bei Ausführung der Bestimmung werden wiederum einige Testproben mit angesetzt, mit deren Hilfe die Kurve korrigiert wird. Man wiederholt dann die Bestimmung unter Vergleichung mit einer einzigen Testprobe, indem man entweder die Menge des Filtrats oder der Testlösung so abändert, dass sie sich möglichst genau entsprechen. So lässt sich die wünschbare Genauigkeit gut erreichen.

### *Methode der Glycerinbestimmung in Wein*

0,5 cm<sup>3</sup> Wein werden in einem Reagensglas mit 0,2 cm<sup>3</sup> methanolischer Bariumhydroxydlösung versetzt und umgeschwenkt. Man fügt nun portionenweise unter kräftigem Schütteln 9,3 cm<sup>3</sup> Aceton hinzu, filtriert nach etwa 10 Minuten und verarbeitet am besten 8 cm<sup>3</sup> Filtrat, entsprechend 0,4 cm<sup>3</sup> Wein, oder auch ein kleineres Volumen, genau wie bei Süsswein angegeben.

### *Zusammenfassung*

Es wird eine Mikromethode der Glycerinbestimmung in Süsswein und Wein ausgearbeitet, welche in der Fällung des Zuckers durch methanolische Bariumhydroxydlösung und photometrischer Bestimmung im Filtrat nach *Denigès* durch Ueberführung in Formaldehyd und Bestimmung dieser Verbindung mit fuchsinschwefliger Säure besteht.

Die Hauptschwierigkeit, die Adsorption von Glycerin durch die ausfallende Zucker-Bariumverbindung, wird durch Zusatz grosser Mengen Aceton behoben.

Aus Trockenbeeren selbst hergestellte Weine und Süssweine ergaben ein Glycerin-Alkoholverhältnis  $\left(\frac{100 \cdot \text{Glycerin}}{\text{Alkohol}}\right)$  von 5,15 — 11,37.

Ein eindeutiger Einfluss der Schweflung auf das Glycerin-Alkoholverhältnis liess sich bei diesen Weinen nicht feststellen.

Mit steigendem Extraktgehalt stieg das Glycerin-Alkoholverhältnis im allgemeinen.

Süssweine des Handels ergaben teilweise ein niedrigeres Verhältnis als die selbst hergestellten, was auf künstlichen Zusatz von Alkohol schliessen liess. Eine Reihe von Portoweinen erwiesen sich als reine Mistellen.

### *Résumé*

On a établi une micromethode pour le dosage de la glycérine dans les vins doux et les vins secs, basée sur la précipitation du sucre au moyen d'une solution méthanolique d'hydroxyde de barium et le dosage photométrique de la glycérine dans le filtrat d'après *Denigès*, en la transformant en aldéhyde formique et en dosant celui-ci à l'aide de fuchsine sulfitée.

La principale difficulté était d'éviter une adsorption de la glycérine par le précipité de sucre et d'hydroxyde de barium, ce qui a pu se faire par l'addition d'une grande quantité d'acétone.

Des vins et des vins doux préparés avec des raisins secs ont donné un rapport glycérine-alcool  $\left(\frac{100 \cdot \text{glycérine}}{\text{alcool}}\right)$  de 5,15 à 11,37.

On n'a pas pu établir une influence directe du sulfitage sur le rapport glycérine-alcool pour ces vins.

Dans la règle le rapport glycérine-alcool augmente avec la teneur en extrait.

Dans un certain nombre de vins doux du commerce ledit rapport était plus faible que dans les vins préparés soi-même, ce qui est l'indice d'une addition d'alcool. Une série de «Portos» ont été reconnus comme étant de simples mistelles.

### *Literatur*

- 1) Schweizerisches Lebensmittelbuch.
- 2) J. Pritzker, Diese Mitt. 31, 223, 1940.
- 3) S. Rothenfusser, Z. U. L. 66, 182, 1933.
- 4) G. Denigès, Compt. rend. 150, 529, 832, 1910.
- 5) W. Diemair, H. Riffart u. K. Mollenkopf, Z. anal. Chem. 119, 189, 1940.
- 6) C. von der Heide, Der Wein, Verl. Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1922.
- 7) C. Neuberg und J. Hirsch, Ref. Z. U. L. 41, 138, 1921.
- 8) Th. von Fellenberg, Diese Mitt. 4, 135, 1913; 5, 259, 1914; 6, 1, 1915; 7, 42, 1916; 20, 42, 1929; Biochem. Z. 85, 45, 1918; Compt. rend. Ve Congrès Intern. techn. et chim. des ind. agric. Schéveningue 1937, S. 184; diese Mitt. 32, 53, 1941.
- 9) Olli Ant-Wuorinen, Z. U. L. 69, 59, 1935.