

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 42 (1951)

**Heft:** 4

**Artikel:** Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme. 2. Mitteilung, Unterscheidung von Obstwein und Wein

**Autor:** Sulser, H. / Högl, O.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982464>

#### **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:** 23.01.2026

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

# Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme

## 2. Mitteilung

### Unterscheidung von Obstwein und Wein

Von *H. Sulser* und *O. Högl*

(Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

#### *A. Einleitung*

Die Trennungsmöglichkeit von Substanzgemischen, wie sie in der 1. Mitteilung<sup>1)</sup> dargelegt wurde, sowie die Einfachheit der Apparaturen und Geräte liess uns, bald nach Bekanntwerden der ersten Publikationen auf dem Gebiet der Papierchromatographie, vermuten, dass bei der Lebensmitteluntersuchung dieser neuen Methode in Zukunft eine grosse Bedeutung zukommen würde. Unsere bisherigen Erfahrungen bestätigen diese Vermutung durchaus.

Bei Beginn der Arbeiten, im Sommer 1950, zeigte sich bald, dass auch mit sehr einfachen, grossenteils in jedem Laboratorium vorhandenen Utensilien, recht gute Chromatogramme erhalten werden können. Für Serien-Untersuchungen, die vom praktischen Standpunkt aus wohl die wichtigsten sind, werden spezielle Apparate, die in den «Mitteilungen» beschrieben sind, benötigt. Die Kosten auch dieser Geräte sind mässig.

Nachdem wir zunächst, wie zahlreiche andere Autoren, mit einigen Aminosäuren und Aminoalkoholen gearbeitet und sehr gute Resultate erzielt hatten, wandten wir uns den Kohlenhydraten und ähnlichen Körpern zu. Da Vorversuche auch hier sehr ermutigend ausfielen, wurde als erstes Problem *die Unterscheidung von Obstwein und Wein auf Grund des Sorbitgehaltes* des ersten aufgegriffen. Die Identifizierung von Sorbit in vergorenen, zuckerfreien Getränken gelang, wie die folgenden Ausführungen zeigen, ohne Mühe. Obschon der Zucker-Alkohol Sorbit keine direkt reduzierenden Gruppen enthält, zeigte sich, dass er mit ammoniakalischer Silbernitratlösung auf dem Papier doch reagiert und sichtbar gemacht werden kann<sup>2)</sup>. Allerdings ist die Empfindlichkeit geringer als bei den direkt reduzierenden Zuckern. Interessanterweise boten die Chromatogramme noch zahlreiche weitere Aufschlüsse, so dass es uns als wertvoll erscheint, einige Details einem weiteren Kreise bekanntzugeben.

## B. Experimentelles

### a) Vorbereitung der Weine bzw. Obstweine

Bei den ersten Versuchen zur Papierchromatographie von Obstwein und Traubenwein entfernte man die Salze mittels Ionenaustauschern. Später zeigte sich aber, dass auch ohne eine solche Vorbehandlung gute Chromatogramme erhältlich waren. Auch der Alkoholgehalt der Getränke stört nicht, da der Alkohol nach dem Aufbringen auf das Papier rasch verdampft. Ein weiterer günstiger Umstand bei der papierchromatographischen Untersuchung der Weine und Obstweine ist, dass die Verbindungen, auf welche sich die Unterscheidung gründet, in genügender Konzentration vorhanden sind, so dass auf ein vor-gängiges Einengen verzichtet werden kann. Die Papierchromatogramme 1 und 2 (vgl. unten) konnten daher direkt, ohne irgendwelche Vorbehandlung der Ge-tränke, ausgeführt werden. Speziell für Reihenversuche bedeutet dies einen grossen Vorteil.

### b) Ausführung der Papierchromatogramme

Allgemeine Versuchsanordnung bei Chromatogramm 1 und 2:

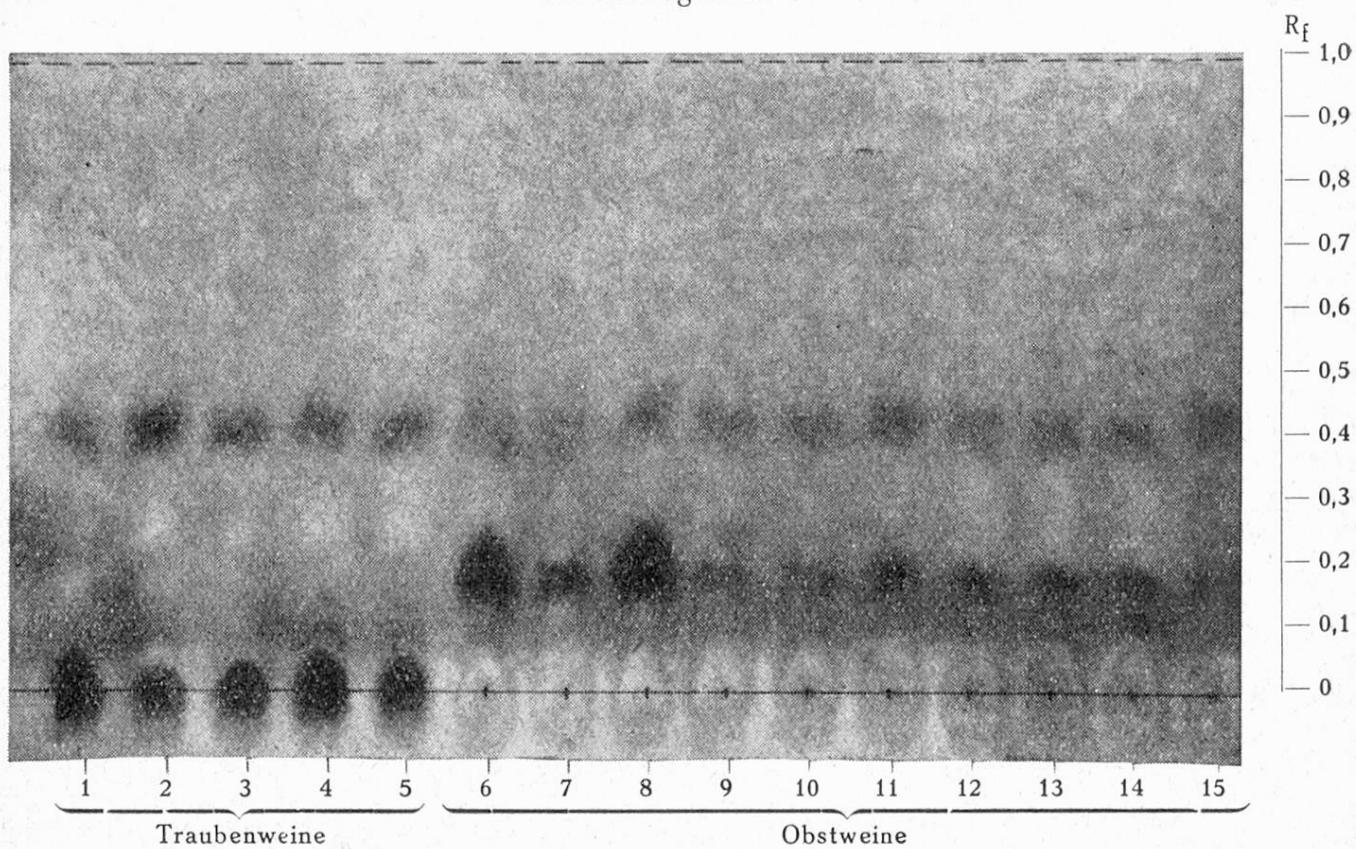
Tabelle 1

Nr.	Analysenproben	
1	Weisswein	
2	Weisswein	
3	Weisswein	
4	Rotwein	
5	Rotwein	
6	Apfelwein	
7	Apfelwein	
8	Apfelwein	
9	Apfelwein	
10	Apfelwein	
11	Mischung Apfel- und Birnenwein	
12	Apfelwein	
13	Apfelwein	
14	Mischung	
15	Birnenwein	

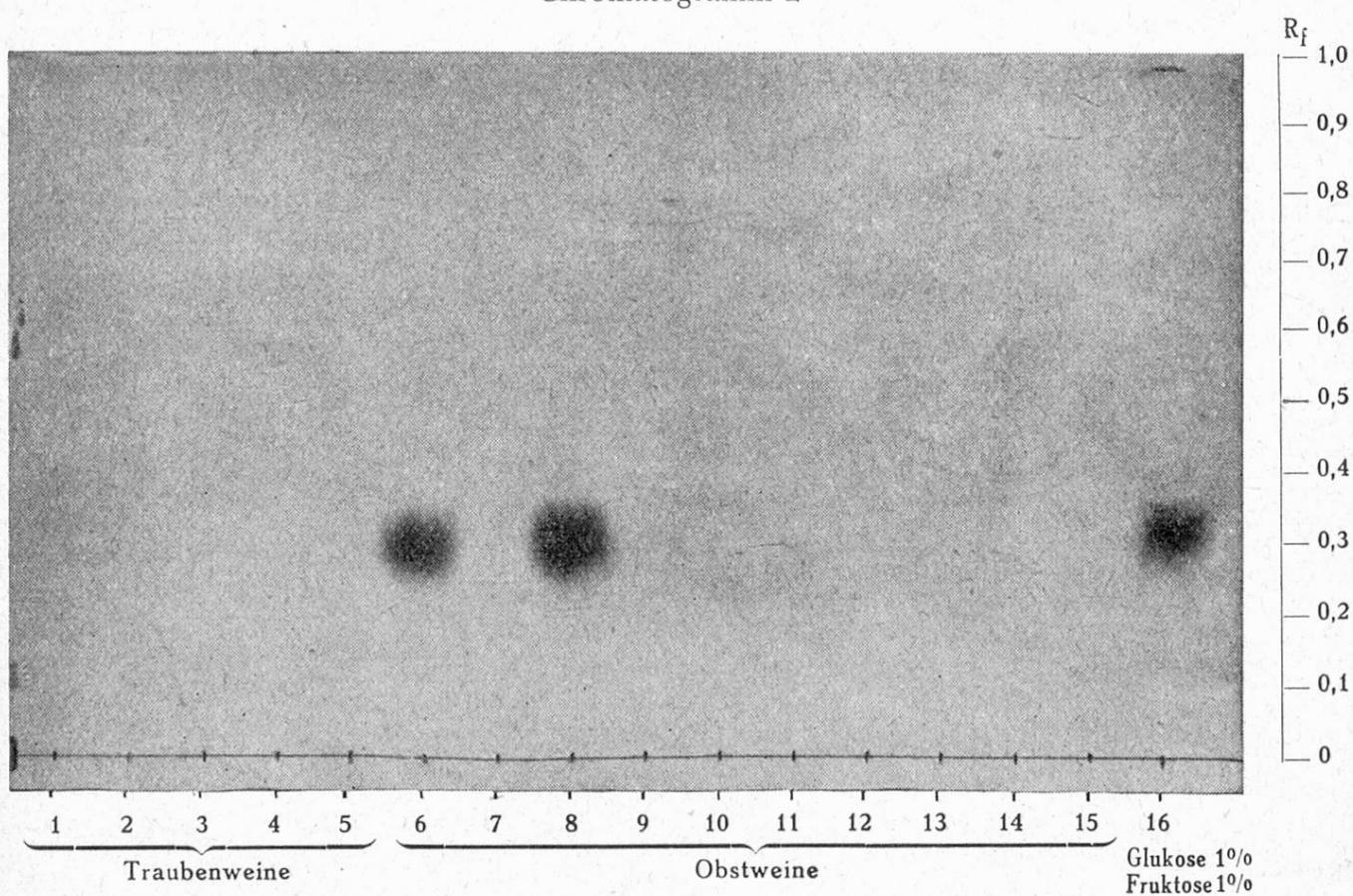
Spezielle Ausführung der Papierchromatogramme 1 und 2:  
*Tabelle 2*

Reihenfolge	Art der Operation	Chromatogramm 1	Chromatogramm 2
a	Vorbehandlung der Weine	Keine	
b	Ausführungsform des Papierchromatogramms	Aufsteigendes Lösungsmittel, eindimensional	
c	Papiermaterial	Whatman Nr. 1 (ganzer Bogen)	
d	Menge Wein bzw. Obstwein	Je 4 $\mu$ l (4 mm <sup>3</sup> )	
e	Lösungsmittel	Butanol-Äthanol-Wasser = 4,0 : 1,1 : 1,9	
f	Entwicklungszeit	4—5 Stunden	
g	Steighöhe des Lösungsmittels	14—15 cm	
h	Temperatur	zirka 20° C	
i	Trocknen der Papiere	Infrarotlampe	
k	Reagens zum Sichtbarmachen	Ammoniakal. AgNO <sub>3</sub> -Lösung (gleiche Teile AgNO <sub>3</sub> /10 und NH <sub>4</sub> OH 5 n)	Naphthoresorcin in Trichloressigsäure (0,1 %/oig)
l	Sichtbarmachen	10 Minuten bei 105°	5 Min. bei 90—100°
m	Veränderlichkeit des Chromatogramms	Beste Kontraste nach zirka 2 Std., verblassen nach zirka 2 Tagen	Beste Kontraste sofort nach Erhitzen, verblassen schon nach zirka 2 Std.

Chromatogramm 1



Chromatogramm 2



### C. Besprechung der Ergebnisse

Aus Chromatogramm 1 können folgende Unterschiede zwischen Traubenweinen und Obstweinen abgelesen werden:

#### 1. Weinsäure

Die bei Nr. 1—5 auf der Startlinie ( $R_f = \text{null}$ ) sichtbaren runden dunklen Flecken röhren von der Weinsäure her. Bei den Obstweinen (Nr. 6—15) fehlt sie vollständig.

Die Identifizierung der Weinsäure erfolgte in der Weise, dass man einen Streifen mit etwa 20 dieser Flecken herausschnitt (vgl. 1. Mitteilung<sup>1</sup>), Figur 7 und mit Wasser eluierte. Das Eluat wurde zur Trockne verdunstet und mit zirka 30  $\mu\text{l}$  Wasser, das mit Salzsäure schwach angesäuert worden war, aufgenommen. Damit führte man nochmals ein Chromatogramm aus, wobei man zum Entwickeln n-Butanol, das mit einem gleichen Volumen 4n-Essigsäure geschüttelt worden war, verwendete. Die Weinsäure blieb jetzt nicht mehr auf der Startlinie zurück, sondern zeigte einen  $R_f$ -Wert von zirka 0,40, während  $R_f$  von reiner Weinsäure auf dem gleichen Chromatogramm etwa 0,42 betrug.

Ausserdem wurde mit dem Eluat die Tüpfelreaktion mit  $\beta,\beta'$ -Dinaphthol nach *Eegriwe*<sup>4</sup>) (vgl. auch *Feigl*<sup>5</sup>) ausgeführt. Das  $\beta,\beta'$ -Dinaphthol stellten wir uns nach den Angaben im Beilstein<sup>3</sup>) selbst her. Die Weinsäure gibt sich durch eine grüne Fluoreszenz zu erkennen, das Reagens an sich fluoresziert violett.

#### 2. Sorbit, Zuckerarten

Während im Bereich von  $R_f$  0,16—0,27 bei den Traubenweinen gar keine Substanzflecken zu erkennen sind, treten solche bei allen untersuchten Obstweinen in unterschiedlicher Stärke auf, wodurch sich ein weiteres wichtiges Unterscheidungsmerkmal ergibt. Einerseits ist es der ja für Obstweine spezifische Sorbit, welcher auf diese Weise sichtbar wird. Gefundener  $R_f$ -Wert (Mittel aus Nr. 9—15) = 0,19;  $R_f$  Sorbit, rein (unter gleichen Bedingungen) = 0,19. Anderseits sieht man, dass die Flecken bei Nr. 6 und 8 auffallend gross sind. Man könnte zunächst denken, dass es sich hier um Obstweine mit besonders hohem Sorbitgehalt handelt. Quantitative Sorbibestimmungen zeigten aber, dass dies nicht der Fall war (Tabelle 3). Die etwas längliche und gegenüber den andern unregelmässigere Gestalt der Flecken bei Nr. 6 und 8 gibt vielmehr schon einen Hinweis darauf, dass neben dem Sorbit noch eine oder mehrere andere Substanzen mit nahezu gleichen  $R_f$ -Werten vorhanden sind. Um dies nachzuprüfen, stellte man in genau gleicher Weise ein zweites Chromatogramm her, besprühte aber mit Naphthoresorcin (Tabelle 2, vgl. auch 1. Mitteilung<sup>1</sup>), Tabelle 2). Dies Reagens ist spezifisch für Ketosen (Fruktose), Sorbit und Glukose reagieren nicht. Chromatogramm 2 zeigt, dass wirklich nur Nr. 6 und 8 rote Flecken ergeben. Nr. 16 ist eine Testmischung aus reiner Glukose und Fruktose (je 1 %).

Man sieht, dass der Fruktose-Fleck auf gleicher Höhe mit Nr. 6 und 8 liegt. In diesen beiden Obstweinen treten also neben dem Sorbit noch gewisse Mengen Fruktose bzw. Glukose und Fruktose hervor, wodurch ein hoher Sorbitgehalt vorgetäuscht wird. Bei einiger Kenntnis der Methode wird immerhin schon auf Grund des Chromatogramms der Schluss auf Anwesenheit von Zuckerarten gezogen werden (Flecken liegen höher).

Diese aus dem Chromatogramm ablesbaren Verhältnisse wurden dann analytisch-chemisch nachgeprüft und zahlenmäßig fixiert. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Sorbitbestimmungen führte man nach der Methode *Werder/Litterscheid* <sup>6)</sup> aus.

*Tabelle 3*

Nr.	gr Sorbit/Liter	Nr.	gr Sorbit/Liter
6	4,2	10	4,3
8	3,2	11	5,9
9	3,7	15	5,5

Wie man sieht, geht die Stärke der Sorbitflecken ungefähr parallel mit dem analytisch festgestellten Sorbitgehalt.

Ausserdem bestimmte man die Zuckermengen nach der üblichen gravimetrischen Methode mit *Fehling'scher* Lösung. In Übereinstimmung mit dem Befund von Chromatogramm 2 zeigten Nr. 6 und 8 einen etwa 10 mal höhern Zuckergehalt als Nr. 10 und 11. Die Bestimmungen vor und nach Inversion ergaben die gleichen Zahlen.

*Tabelle 4*

Nr.	gr Sorbit/Liter	Nr.	gr Sorbit/Liter
6	10,8	10	1,4
8	18,8	11	1,4

Es ist ziemlich schwierig, Sorbit und Glukose papierchromatographisch in befriedigender Weise voneinander zu trennen. Verschiedene Lösungsmittel wurden auf ihre Eignung geprüft, die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Bei den  $R_f$ -Werten sind auch die Distanzen in mm angegeben.

Von den untersuchten Lösungsmitteln ist Nr. 10 am ehesten für eine Trennung geeignet; auch Nr. 8 bietet eine gewisse Möglichkeit zur Differenzierung. Weitere Versuche in dieser Richtung haben wir vorläufig nicht unternommen.

Tabelle 5

Nr.	Lösungsmittel zum Entwickeln	R <sub>f</sub> -Werte		Abgrenzung der Flecken
		Glukose	Sorbit	
1	Butanol-Äthanol-Wasser = 4,0 : 1,1 : 1,9	$\frac{68}{275} = 0,25$	$\frac{69}{277} = 0,25$	ziemlich scharf
2	n-Butanol gesättigt mit Wasser	$\frac{12}{168} = 0,71$	$\frac{12}{168} = 0,71$	scharf
3	Isobutylalkohol gesättigt mit Wasser	$\frac{6}{158} = 0,04$	$\frac{6}{158} = 0,04$	scharf
4	Propylalkohol mit 16 % Wasser	$\frac{71}{170} = 0,42$	$\frac{71}{170} = 0,42$	scharf
5	s-Collidin gesättigt mit Wasser	$\frac{100}{210} = 0,47$	$\frac{100}{210} = 0,47$	sehr scharf
6	Pyridin mit 50 % Wasser	wellenförmige Querstreifen		
7	Pyridin mit 25 % Wasser	$\frac{141}{162} = 0,87$	$\frac{141}{162} = 0,87$	sehr scharf
8	Pyridin mit 15 % Wasser	$\frac{139}{161} = 0,86$	Keine Fleckenbildung	scharf
9	Pyridin mit 5 % Wasser	$\frac{163}{170} = 0,96$	$\frac{161}{170} = 0,95$	unscharf
10	Phenol. gesättigt mit Wasser	$\frac{65}{165} = 0,39$	$\frac{78}{165} = 0,47$	unscharf

### 3. Glyzerin

Ein weiteres Merkmal von Traubenwein und Obstwein bilden die Flecken, welche in der 3. Reihe angeordnet sind. Sie röhren vom Glyzerin her, das ja für vergorene Getränke charakteristisch ist und papierchromatographisch gut identifiziert werden kann. Infolge seiner bessern Löslichkeit in Alkohol besitzt es einen höhern R<sub>f</sub>-Wert als die andern Bestandteile. R<sub>f</sub> gef. (Mittel) = 0,42; R<sub>f</sub> Glyzerin rein = 0,43. Die Stärke der Flecken lässt deutlich den höhern Glyzeringehalt der Traubenweine gegenüber den Obstweinen erkennen.

### D. Anwendbarkeit der Methode

Es war natürlich nicht zu erwarten, dass mit dieser, in erster Linie für qualitative Zwecke benutzten Methode eine exakte Bestimmung des Sorbitgehaltes gelingen würde. Eine annähernde Abschätzung der Menge ist, bei gleichzeitiger Verwendung von Testlösungen, immerhin möglich. Eine Beimischung

von 10—20 % Obstwein zu Wein ist leicht erkennbar. Bei Konzentration der Getränke kann diese Grenze wohl noch herabgesetzt werden.

Wenn der Zeit- und Arbeitsaufwand schon bei einer Einzelprobe gegenüber der qualitativen Prüfung auf Sorbit mit o-Chlorbenzaldehyd nach *Litterscheid* geringer ist, welchem Vorteil allerdings die geringere Empfindlichkeit des Nachweises entgegensteht, zeigt sich die Überlegenheit der neuen Methode in ganz hervorragender Art bei Serienuntersuchungen:

Da keine Vorbehandlung des Getränktes erforderlich ist, kann eine grosse Anzahl Proben — bis gegen 30 — in sehr kurzer Zeit auf einen Bogen Filtrerpapier aufgebracht werden. Nach wenigen Stunden der Entwicklung können die Komponenten sichtbar gemacht werden, was dann gestattet, die ganze Serie von 30 Weinen zu beurteilen. Verdächtige Proben werden ausgeschieden und nach einer chromatographischen oder chemischen Methode weiter analysiert.

Es scheint uns, dass schon in diesem einfachen Falle die Papierchromatographie als Triage-Verfahren recht wertvolle Dienste leisten kann.

### Zusammenfassung

Die Brauchbarkeit der Papierchromatographie bei der Untersuchung von Lebensmitteln wird am Beispiel der Unterscheidung von Traubenwein und Obstwein dargelegt. Papierchromatographisch und mit Tüpfelreaktionen werden Weinsäure, Sorbit, Fruktose, Glukose und Glyzerin nachgewiesen. Es werden Versuche zur Trennung von Sorbit und Glukose auf dem Papier erwähnt. Quantitative Sorbit- und Zuckerbestimmungen bestätigen und ergänzen die papierchromatographischen Beobachtungen.

### Résumé

En différenciant le vin du cidre on démontre l'applicabilité à l'analyse des denrées alimentaires de la chromatographie sur papier. Par cette méthode et par des réactions à la touche on a pu déceler l'acide tartrique, la sorbite, le fructose, le glucose et la glycérine. On cite des essais de séparation de la sorbite et du glucose. Des dosages de la sorbite et des sucres viennent confirmer et compléter les observations faites par chromatographie sur papier.

Für die freundliche Überlassung von Obstweinmustern möchten wir hiermit den nachfolgenden Firmen unseren verbindlichsten Dank ausdrücken: Mosterei Kiesen, Mosterei Worb, Mosterei Bümpliz, Konsumgenossenschaft Bern.

### Literatur

- 1) *H. Sulser*: diese Mitt. 42, 376 (1951).
- 2) *L. Hough*: Nature 165, 400 (1950).
- 3) 4. Auflage Bd. 6, S. 1051.
- 4) *E. Eegriwe*: Ztschr. f. analyt. Chem. 95, 323 (1933).
- 5) *F. Feigl*: Qualit. Analysis by Spot Tests, S. 406 (1947).
- 6) *F. M. Litterscheid*: Z.U.L. 62, 653 (1931).

# Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme

3. Mitteilung

## Untersuchung verschiedener Essigarten

Von *H. Sulser* und *O. Högl*

(Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

### *A. Einleitung*

Nachdem es gelungen war, Obstwein und Traubenwein papierchromatographisch in einfacher Art zu unterscheiden<sup>1)</sup>, lag es nahe, die gleiche Methode zur Charakterisierung von Obst- und Weinessig zu benützen. Die leichte Feststellbarkeit von Glyzerin liess dabei vermuten, dass es auch möglich sein sollte, Gärungsessig und Essenzessig zu unterscheiden. Um eine gewisse Übersicht zu gewinnen, beschafften wir uns noch einen Molkenessig und zwei Zitronenessige. Da Essig in der Regel aus verdünnten alkoholischen Getränken hergestellt wird, gab eine direkte Verwendung der Essige zunächst unbefriedigende Resultate; eine gewisse Konzentrierung erschien notwendig. Nach zirka fünffacher Konzentration und Beseitigung der Essigsäure wurden sehr eindrucksvolle Chromatogramme erhalten, die für jede Essigart absolut charakteristisch erscheinen. In der Folge geben wir die Art des Vorgehens sowie weitere Details bekannt.

### *B. Experimentelles*

#### *a) Vorbereitung der Essige*

Bevor an die Ausführung der Chromatogramme geschritten werden konnte, war, wie oben erwähnt, eine Vorbehandlung der Essige notwendig. Zunächst musste die überschüssige Essigsäure entfernt werden. Dies führte man nach der im LMB, 4. Auflage, S. 329, für die Zuckerbestimmung in Essigprodukten angegebenen Methode aus. 5 cm<sup>3</sup> des Essigs wurden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, dann 1 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt, wieder zur Trockne gebracht und dies noch einmal wiederholt. Der Rückstand wurde wieder mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen und diese also fünffach konzentrierte Lösung für die Papierchromatographie verwendet. Eine Behandlung mit Ionenaustauschern wurde nicht in Betracht gezogen.

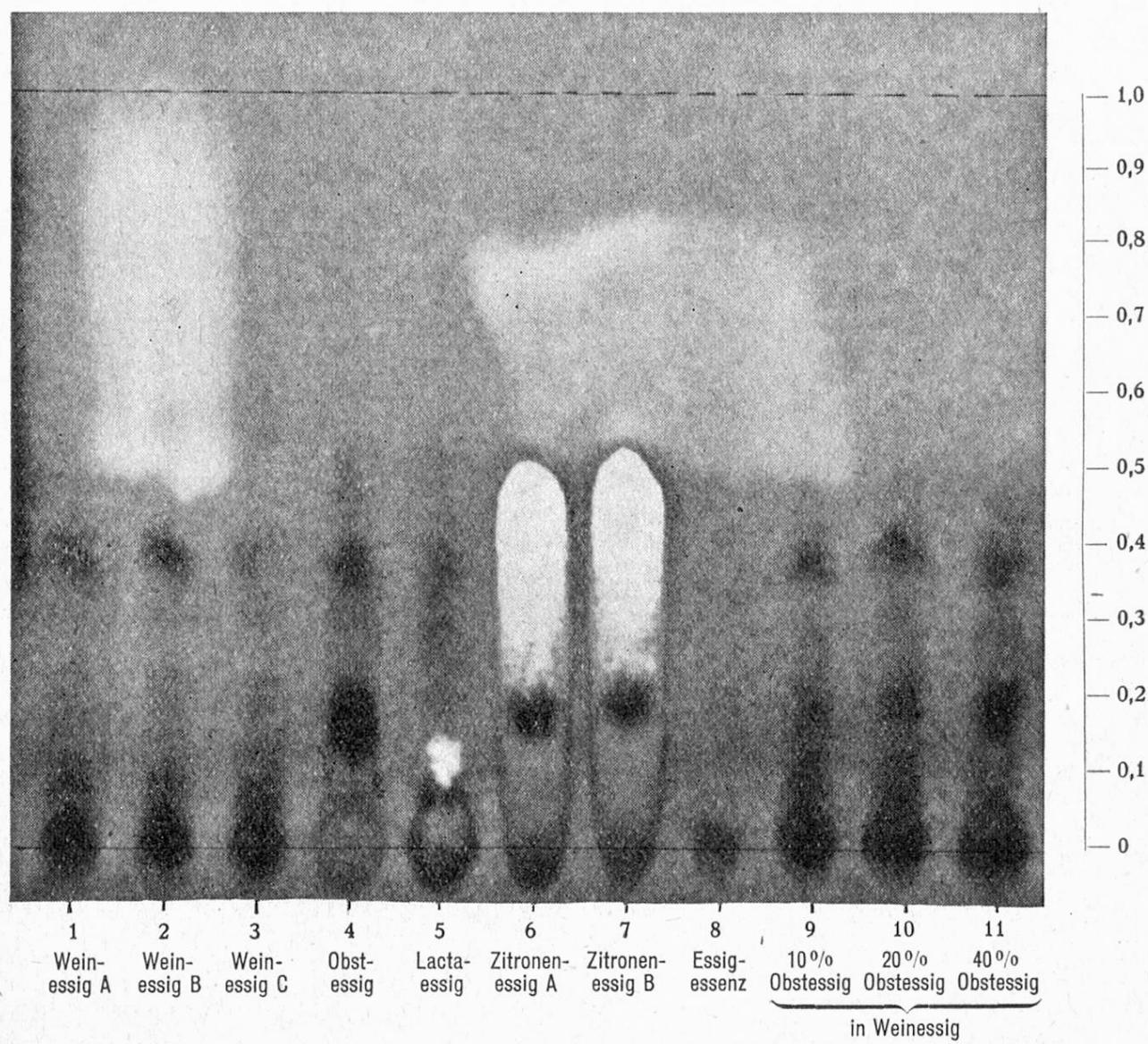
b) Ausführung der Papierchromatogramme  
 Versuchsanordnung bei Chromatogramm 1 und 2:  
 Tabelle 1

Nr.	Analysenprobe	Nr.	Analysenprobe
1	Weinessig A	6	Zitronenessig A
2	Weinessig B	7	Zitronenessig B
3	Weinessig C	8	Essig-Essenz
4	Obstessig	9	10 % Obstessig
5	Lactaessig	10	20 % Obstessig
		11	40 % Obstessig } in Weinessig A

Ausführung der Papierchromatogramme 1 und 2:  
 Tabelle 2

Reihenfolge	Art der Operation	Chromatogramm 1	Chromatogramm 2
a	Vorbehandlung der Essige	Entfernen der überschüssigen Essigsäure, fünfach konzentrieren	
b	Ausführungsform des Papierchromatogramms	Aufsteigendes Lösungsmittel, 1-dimensional	
c	Papiermaterial	Whatman Nr. 1 (ganzer Bogen)	
d	Menge Essig	Je 4 $\mu$ l (= 4 mm <sup>3</sup> )	
e	Lösungsmittel	Butanol-Äthanol-Wasser = 4,0 : 1,1 : 1,9	
f	Entwicklungszeit	9—10 Stunden	
g	Steighöhe des Lösungsmittels	20—21 cm	
h	Temperatur	zirka 20° C	
i	Trocknen der Papiere	Infrarotlampe, 30—60 Minuten	
k	Reagens zum Sichtbarmachen	Ammoniakal. $\text{AgNO}_3$ -Lösung (gleiche Teile $\text{AgNO}_3$ /10 und $\text{NH}_4\text{OH}$ 5 n)	Naphthoresorcin in Trichloressigsäure (0,1 %ig)
l	Sichtbarmachen	10 Min. bei 105°	5 Min. bei 90—100°
m	Aussehen des Chromatogramms	Dunkelbraune Flecken auf hellbraunem Untergrund	Rote Flecken auf weissem Untergrund
n	Veränderlichkeit des Chromatogramms	Beste Kontraste nach zirka 2 Std., verblassen nach zirka 2 Tagen	Beste Kontraste sofort nach Erhitzen, verblassen schon nach zirka 2 Std.

Chromatogramm 1

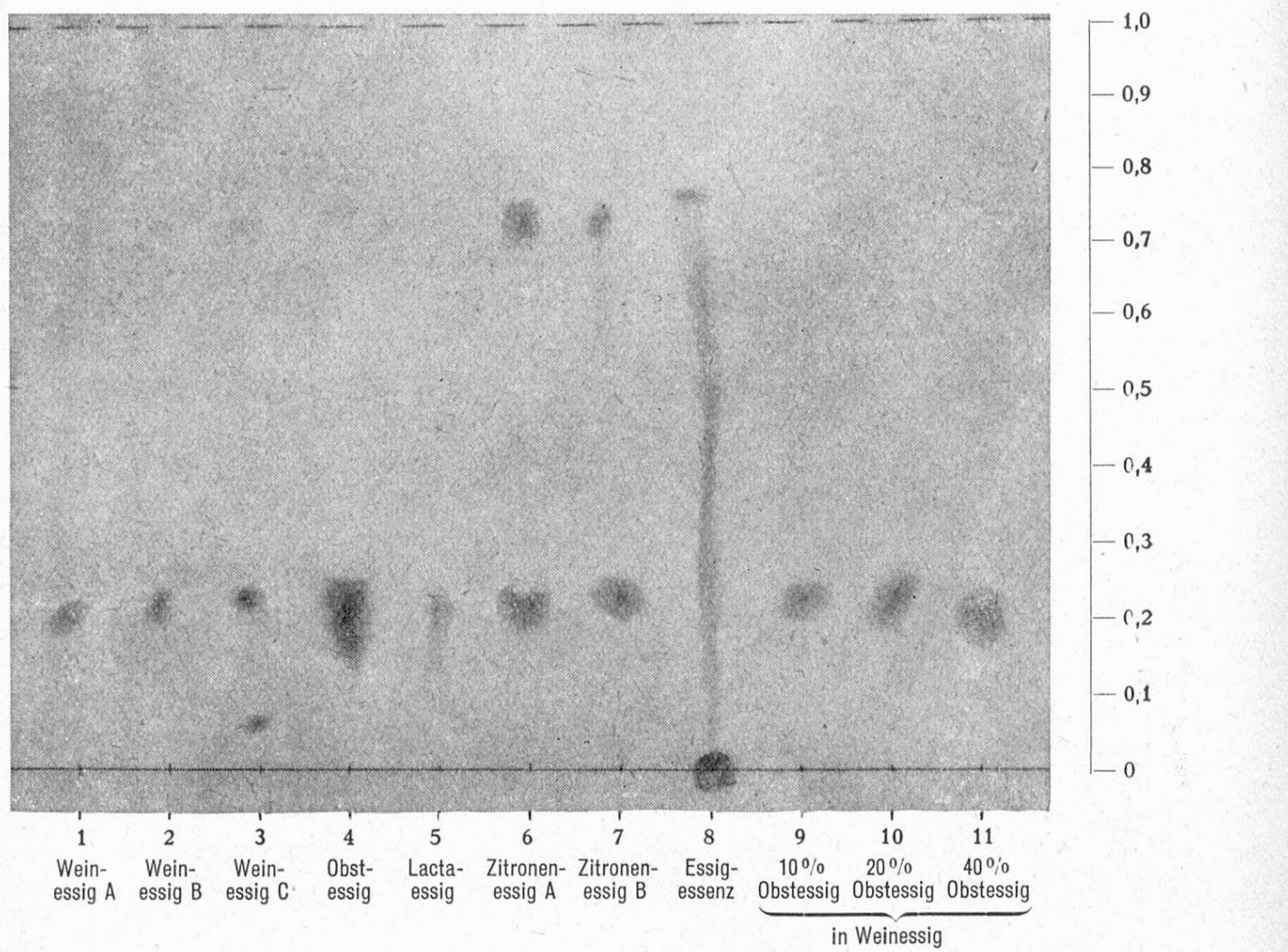


### C. Besprechung der Ergebnisse

#### a) Weinessige

Alle Weinessige zeigen auf der Startlinie deutlich die Weinsäure und unterscheiden sich dadurch von den andern untersuchten Essigarten. In gleicher Weise wie bei den Traubenweinen wurde auch hier die Weinsäure eluiert und mit essigsaurem Butanol nochmals chromatographiert, sowie die Tüpfelreaktion mit  $\beta,\beta'$ -Dinaphthol ausgeführt<sup>1)</sup>. Sorbit und Zuckerarten treten im Chromatogramm 1 ebenfalls nicht auf, im Chromatogramm 2 ist eine ganz schwache Reaktion feststellbar, die auf geringe Zuckermengen deutet. Dagegen sind bei Weinessig A und B die Glycerinflecken sehr deutlich ausgebildet, auffälligerweise aber bei Weinessig C fast gar nicht. Diese Frage ist noch in Bearbeitung.

Chromatogramm 2



Bei Nr. 9, 10 und 11 wurden dem Weinessig A verschiedene Mengen Obstessig zugesetzt. Eine Beimischung von 10 % Obstessig ist im vorliegenden Fall noch deutlich erkennbar (Chromatogramm 1).

*b) Obstessig*

Im  $R_f$ -Bereich von 0,12—0,21 ist hier ein sehr starker Fleck sichtbar (Chromatogramm 1). Die etwas ovale Gestalt lässt auf ein Substanzgemisch schliessen. Dem  $R_f$ -Wert nach muss es sich hier um Sorbit, mit Beimischung von Invertzucker handeln. Die quantitative Sorbitbestimmung nach *Litterscheid* ergab 4,2 g/l. Der Invertzuckergehalt, gravimetrisch nach LMB bestimmt, betrug 4,4 g/l. Das Glycerin tritt auch hier im Chromatogramm 1 deutlich hervor.

Chromatogramm 2 zeigt bei Obstessig weitaus den stärksten Flecken, auffallend ist die längliche und nach unten spitze Form. Es scheint hier neben Fruktose noch ein anderer Stoff vorhanden zu sein, der mit Naphthoresorcin in Trichloressigsäure eine rote Färbung ergibt.

### c) Lacta-Essig

Weder Sorbit noch Zuckerarten treten hervor, das Glycerin ist noch erkennbar. Bei dem weissen Flecken mit  $R_f = 0,11$  dürfte es sich um salzartiges Material handeln, vermutlich Ca-lactat.

### d) Zitronenessige

Beide Produkte ergeben fast das gleiche Chromatogramm, obwohl es sich um Erzeugnisse verschiedener Firmen und nicht die gleichen Ausgangsmaterialien handelt.

Die runden, dunklen Flecken in Chromatogramm 1 ( $R_f = 0,18$ ) lassen vermuten, dass hier nur eine Substanz vorliegt. Die Prüfung auf Sorbit nach *Litterscheid* fiel negativ aus. Der Fleck im Chromatogramm 1 ist vermutlich Glukose, im Chromatogramm 2 Fruktose. Die gravimetrische Invertzucker-Bestimmung ergab 5,5 g/l Zitronenessig A.

Im Chromatogramm 2 sieht man bei Nr. 6, 7 und 8 in der Nähe der Lösungsmittelfront ( $R_f = 0,76$ ) je einen etwas schwächeren Flecken. Er kommt dem Oxymethylfurfurol zu, was durch Vergleich mit Papierchromatogrammen anderer Lebensmittel (z. B. Kunsthonig) ermittelt werden konnte. Dieser Oxyaldehyd entsteht als Nebenprodukt bei der starken Inversion von Rohrzucker oder bei der Herstellung von Konzentraten. Infolge seiner besseren Löslichkeit in Alkohol als in Wasser zeigt er einen hohen  $R_f$ -Wert und lässt sich papierchromatographisch sehr gut nachweisen.

Die in Chromatogramm 1 bei Nr. 6 und 7 in Erscheinung tretenden langgestreckten weissen Flecken röhren von der Zitronensäure her. Infolge der starken Acidität wird dort die ammoniakalische Reaktion des Sprühreagens aufgehoben, so dass die Reduktion des Silbernitrats unterbleibt. Die Zitronensäure wurde identifiziert, indem man die Zone im Bereich der weissen Streifen ausschnitt und mit Wasser eluierte. Das Eluat wurde zur Trockne verdunstet. Mit dem Rückstand führte man einerseits die Tüpfelreaktion auf Zitronensäure (Fluoreszenz des Ammonsalzes der Citrazinsäure) nach *Feigl*<sup>2)</sup> aus. Anderseits chromatographierte man das Eluat nochmals mit n-Butylalkohol, der mit einem gleichen Volumen 4n-Essigsäure geschüttelt worden war, Seite an Seite mit reiner Zitronensäure.

Gefundener  $R_f$ -Mittelwert = 0,46;  $R_f$  reine Zitronensäure = 0,47.

### e) Essig-Essenz

Sämtliche bei den andern Produkten festgestellten Bestandteile fehlen hier, mit Ausnahme des Oxymethylfurfuols (Chromatogramm 2), dessen Anwesenheit in Zusammenhang mit der Auffärbung der Essig-Essenz mit Caramel steht. Auf Chromatogramm 2 ist zu sehen, dass nur bei Essig-Essenz ein dunkler Fleck auf der Startlinie zurückbleibt. Dessen Natur muss noch geklärt werden.

## *D. Schlussfolgerungen*

Die Arbeiten an den Essigarten sind noch nicht abgeschlossen. Die Chromatogramme sind in manchem Punkte noch keineswegs erklärt. Die Bilder der verschiedenen Essige sind jedoch derart charakteristisch und voneinander abweichend, dass sich ohne Zweifel mindestens eine orientierende Methode daraus ableiten lassen wird. Eine Unterscheidung von Obst- und Weinessig ist ebensogut möglich wie bei Obstwein und Wein. Ob eine Unterscheidung von Gärungs- und Essenz-Essig gelingt, bleibt noch offen. Auch bei Molkenessig ist noch manches abzuklären. Die Zitronenessige wurden in verschiedener Hinsicht weiter geprüft. Es ergaben sich dabei bereits recht interessante weitere Ausblicke, die verfolgt werden. Die Publikation dieser 3. Mitteilung erfolgt im Zusammenhang mit der 1. und 2. in der Absicht, einen Begriff von den Möglichkeiten der Trennung und Charakterisierung von natürlichen Substanzgemischen durch papierchromatographische Methoden zu geben.

## *Zusammenfassung*

Papierchromatogramme verschiedener Essigarten werden ausgeführt und beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Weinsäure, Zitronensäure, Sorbit, Fruktose, Glukose, Glyzerin und Oxymethylfurfurol werden papierchromatographisch erkannt und durch Tüpfelreaktion oder makroanalytisch identifiziert bzw. bestimmt. Verschiedene Fragen bleiben noch unbeantwortet. Durch weitere Arbeiten müssen sie einer Klärung zugeführt werden.

## *Résumé*

On a chromatographié sur papier diverses espèces de vinaigres; on décrit ces essais et en discute les résultats. On a pu mettre ainsi en évidence les acides tartrique et citrique, la sorbite, le fructose, le glucose, la glycérine et l'oxyméthylfurfurol, ces substances étant identifiées et dosées par des réactions à la touche ou par des méthodes macroanalytiques. Diverses questions restent encore sans réponse; des travaux ultérieurs s'efforceront de les éclaircir.

## *Literatur*

- <sup>1)</sup> *H. Sulser und O. Högl*, diese Mitt. **42**, 395 (1951).
- <sup>2)</sup> *F. Feigl*, Qualit. Analysis by Spot Tests, S. 407 (1947).