Die Beurteilung von Obstwein- oder Obstessigzusatz im Wein oder Weinessig auf Grund des Sorbitgehaltes nach Litterscheid

Autor(en): **Iselin, E.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **36 (1945)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982811

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

5⁰ Pour le dosage des hydrocarbures chlorés on procède à une oxydation au moyen d'une solution alcaline de permanganate et l'on dose le chlore ionisable obtenu.

Literatur

1) Landw. Versuchsstationen 105, 43 (1926).
2) *Stang*, Die Ursache der Dürener Krankheit. Landw. Versuchsstationen *105*, 179 (1927).
3) *G. B. Van Kampen*, Die Dürener Krankheit. Landw. Versuchsstationen *108*, 287 (1929).
4) *Stewart Stockman*, Cases of poisoning in cattle by feeding on meal sojabean after extraktion of the oil. The Journ. of comparative pathol. and therap. *29*, 95 (1916).
5) *Sjollema*, Onderzoekingen over de vraag of sojaboonen een vergiftig principe bevatten. Tydschr. voor diergeneeskunde *52*, 505 (1925).
6) *K. B. Lehmann* und *F. Flury*, Toxikologie und Hygiene der techn. Lösungsmittel, J. Springer, Berlin 1938.
7) Mitteilung von Dr. *E. Truninger*, Liebefeld-Bern.
8) *Waser* und *Janett*, Diese Mitteilungen *28*, 103 (1937).

Die Beurteilung von Obstwein- oder Obstessigzusatz in Wein oder Weinessig auf Grund des Sorbitgehaltes nach Litterscheid

Von *E. Iselin*

(Aus dem kantonalen Laboratorium Basel-Stadt)

Das bekannte Sorbit-Verfahren nach *J. Werder*[1]) erlaubt in einem Verschnitt, der mindestens 10 % Obstwein enthält, Sorbit als Benzalsorbit nachzuweisen. Wenn für den Verschnitt sorbitreicher Äpfel- oder Birnensaft Verwendung fand, können schon 5% Obstweinzusatz im Wein erkannt werden. Begnügte man sich früher, aus dem Destillationsrückstand von 100 cm³ Wein mit Benzaldehyd und Schwefelsäure ein in 100 cm³ Wasser unlösliches Kondensat zu erhalten, so verlangten später *Kreis* und seine Mitarbeiter[2]) eine einwandfreie Bestätigung des Obstweinzusatzes durch die Darstellung des Hexaacetylsorbits aus dem Benzaldehyd-Kondensat. Würden keine charakteristischen Kristallbilder[3]) des Acetates erhalten, so diente dessen Schmelzpunkt von 98—99⁰ als Bestätigung für den Nachweis von Sorbit. *E. Philippe* und *C. Hartmann*[4]) benützten das Sorbitverfahren mit Erfolg zur Erkennung von Obstweinessig in

Weinessig. Es gelang ihnen, noch 10 % Obstweinessig — auf das ursprüngliche Ausgangsmaterial bezogen, einen 5 % Obstwein enthaltenen Verschnitt — in Weinessig nachzuweisen.

Die umständliche Überführung des Sorbit-Benzaldehydniederschlages in die Acetylverbindung ist unerlässlich, weil nach *C. Zäch*[5]) das Kondensat ein Gemisch von Di- und Tribenzalsorbit darstellt, welches keinen konstanten Schmelzpunkt, der für die Identifizierung des Sorbits herangezogen werden konnte, aufweist. Es bedeutet daher eine wesentliche Verbesserung des Sorbitverfahrens, wenn nach *F. M. Litterscheid*[6]) durch die Einführung des Chlorbenzaldehyds an Stelle des von *J. Werder* verwendeten Benzaldehyds ein einheitliches Kondensationsprodukt mit charakteristischem Schmelzpunkt, das Chlor-Tribenzalsorbit, gewonnen werden kann. Der Vorgang verläuft nach folgendem Schema:

$$\underset{\substack{182\\ \text{Sorbit}}}{C_6H_8(OH)_6} + \underset{\substack{421\\ \text{o-Chlorbenzaldehyd}}}{3\,C_6H_4Cl{-}COH} \rightarrow \underset{\substack{549\\ \text{Chlor-Tribenzal-Sorbit}}}{C_6H_8(OH)_3\,(C_6H_4ClCO)_3} + 3\,H_2O$$

Das Verfahren von *Litterscheid* haben wir 1934 in unserem Laboratorium eingeführt und sind damals den quantitativen Beziehungen beim Sorbitnachweis nachgegangen. Dazu stellten wir Verschnitte verschiedener Stärke von spanischem Rosé-Wein mit schweizerischem Obstwein her. 100 cm³ Verschnitt wurden mit 5 g Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbad auf 5 cm³ eingedampft; das vom ausgeschiedenen Weinstein abfiltrierte Konzentrat wurde dann mit 10 cm³ rauchender Salzsäure und 8 Tropfen o-Chlorbenzaldehyd versetzt, öfters im Schüttelzylinder geschüttelt und die Ausflockung nach 24 Stunden durch einen gewogenen Glasfiltertiegel 1 G3 abgesogen, 3mal mit 20 cm³ Wasser und 3mal mit 20 cm³ Methylalkohol ausgewaschen, im Dampfschrank getrocknet und gewogen. Das Filtrat wurde zwei- bis dreimal einer Nachbehandlung unterzogen. Da nach der oben angegebenen Formel aus 182 g Sorbit 549 g Chlortribenzalsorbit, oder aus 1,00 g Sorbit 3,02 g Chlortribenzalverbindung entstehen, so lässt sich der Gehalt an Sorbit im Verschnitt berechnen und dieser Wert auf die in 100 cm³ Obstwein vorhandene Menge Sorbit beziehen. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Ausbeuten an Chlortribenzalsorbit verschiedener Obstweinverschnitte

Obstwein-verschnitt %	mg Chlortribenzalsorbit in 100 ccm Wein			Berechneter Sorbitgehalt mg	
	erste Behandlung	weitere Behandlung	Total	in 100 ccm Verschnitt	in 100 ccm Obstwein
0	Ausflockung verschwindet nach Auswaschen mit Wasser und Methylalkohol				
5	110	4	114	38	760
10	131	75	206	68	680
15	113	192	305	101	673

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass es sich hier um eine einigermassen quantitative Ausfällung von Chlortribenzalsorbit handelt, wobei die Mengen im nahezu gleichen Verhältnis zu einander stehen wie die Mengen Obstwein, die zum Verschnitt gebraucht werden. Der Sorbitgehalt dieses Obstweines, aus den jeweiligen Fällungen der Verschnitte berechnet, dürfte, bei geringen Abweichungen, durchschnittlich 0,7 % betragen.

Die Zuverlässigkeit des Nachweises von Sorbit nach *Litterscheid* und die Schärfe des Verfahrens wurden von *E. Vogt*[7]) dem ursprünglichen Verfahren von *Werder* als weit überlegen bezeichnet, wenn auch in quantitativer Beziehung nur etwa 80 % der vorhandenen Menge Sorbit als Chlortribenzalsorbit erfasst werden. Zur Identifizierung des Sorbits genügt die Bestimmung des Schmelzpunktes des gereinigten Chlortribenzalsorbits. *J. Jeanprêtre*[8]) arbeitete nach der Methode *Litterscheid*. Sein Kondensationsprodukt schmolz bei 204 — 206°; bei dem auf einem Gemisch Chloroform+Methylalkohol umkristallisierten Produkt erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 216°. Nach *Jeanprêtre* können minimalste Mengen Sorbit nachgewiesen werden.

Durch zahlreiche Untersuchungen nach der Methode *Litterscheid* stellten auch wir fest, dass die Empfindlichkeit des Verfahrens die Erfordernisse der Untersuchungspraxis übersteigt. Wir begnügten uns aber nicht mit der Feststellung des innert ziemlich weiter Grenzen schwankenden Schmelzpunktes des Kondensates (175—210° nach *Litterscheid*), sondern bestimmten, auf Kosten von Zeit und Untersuchungsmaterial, den schärferen Schmelzpunkt des aus dem Chlortribenzalsorbit gewonnenen Hexaacetylsorbits. Wenn auch in den meisten Fällen Wein frei von Sorbit erkannt wird, so sollen 3 Beispiele für Essigweine gegeben werden, die nach dem Verfahren nach *Litterscheid* Kondensate lieferten. Es handelt sich um Muster ausländischer Weinlieferungen zur Essigfabrikation, amtlich versiegelt, direkt ab Zisternenwagen:

1. Portugiesischer Rotwein 1942
2. Ungarischer Weisswein 1943
3. Spanischer Naturwein unter 13°

Muster Nr.	1	2	3
Verarbeitet	600 ccm	200 ccm	600 ccm
Kondensat pro 100 ccm Wein	45—59 mg	52 mg	31 mg
entsprechend Sorbitgehalt in 100 ccm Wein	15—19 mg	17 mg	10 mg
Kondensat nach *Zädi* gespalten und acetyliert; umkristallisiertes Acetylderivat Schmelzpunkt	98,8°		118,5°

Der Schmelzpunkt des umkristallisierten Acetylderivates von 98,8° C entspricht demjenigen des reinen Hexaacetylsorbits, und damit ist die Anwesenheit geringer Mengen Sorbits in den Weinmustern 1 und 2 erwiesen.

Das umkristallisierte Acetylderivat des 3. Musters mit dem Schmelzpunkt von 118,5° spricht für das Acetat des Mannits, den Hexaacetylmannit[9]). Der Wein enthält daher keinen Sorbit, trotz der Bildung eines Kondensates nach *Litterscheid,* sondern kleine Mengen von Mannit, welche vermutlich auf bakterielle Tätigkeit (Bact. mannitopoeum) zurückzuführen sind.

Während *Litterscheid* bei seinen Versuchsbedingungen mit Mannit kein Kondensationsprodukt erhält, konnte *Jeanprêtre*[10]) durch Erhöhung der vorgeschriebenen Salzsäurekonzentration Chlortribenzalmannit in Nadeln mit dem Schmelzpunkt 258° erhalten. Seine Mischungen aus Mannit mit Sorbit ergaben ein Kondensationsprodukt, dessen Schmelzpunkt nicht stark vom Schmelzpunkt des Tribenzalsorbites differierte. Während *Vogt* den Mannit ignoriert, haben *B. Bleyer, W. Diemair* und *G. Lix*[11]) mit o-Chlorbenzaldehyd ein schmieriges Kondensationsprodukt, das sich nur schwer weiterverarbeiten lässt, erhalten.

Den Sorbitnachweis nach *Litterscheid* haben wir auch mit Erfolg zum Nachweis einer Verfälschung von Weinessig mit Obstessig angewendet. In Weinessigen konnte bisher kein Sorbit nachgewiesen werden, ausser in den 2 nachstehend erwähnten Fällen:

1. Weinessig
2. Weinessig, weiss 8,2°

Muster Nr.	1	2
Verarbeitet	700 ccm	680 ccm
Kondensat pro 100 ccm Weinessig	7—17 mg	13—18 mg
entsprechend Sorbitgehalt in 100 ccm Weinessig	2,4—5,6 mg	4,3—5,9 mg
Kondensat nach *Zädi* gespalten und acetyliert; umkristallisiertes Acetylderivat Schmelzpunkt	97,5°	98,2°

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass die Acetylderivate Hexaacetylsorbit (Schmelzpunkt 98—99° [12])) darstellen, womit geringe Mengen Sorbit in den beiden Weinessigen festgestellt werden konnten. In diesem Falle braucht nicht Obstweinessig durch irgendeinen Zufall in den Weinessig gelangt sein, sondern es besteht auch die Möglichkeit, dass Weine, welche als Rohstoffe für die Herstellung von Weinessig dienen, von Natur aus, worauf früher hingewiesen wurde, geringe Mengen Sorbit enthalten können.

Diese Feststellung steht im Widerspruch zur allgemein verbreiteten Ansicht, Traubenweine seien sorbitfrei.

Bei der Untersuchung, die sich auf 44 Weine, meist guter Jahrgänge, erstreckte, ist es in 5 Fällen *E. Vogt* [13]) gelungen, kleine Mengen Sorbit in reinen Traubenweinen — ausschliesslich Ruländerweinen — nach der Methode *Litterscheid* nachzuweisen. Zahlenmässige Angaben über den Sorbitgehalt reiner Traubenweine, wobei 400—600 cm³ Wein verarbeitet wurden, finden sich in einer Arbeit von *Ch. Schätzlein* und *E. Sailer* [14]). Das Ergebnis ihrer Untersuchungen war, dass Sorbit auch in Trauben allgemein vorkommt und bei Verarbeitung genügend grosser Weinmengen Sorbit in allen Weinen, wenigstens spurenweise, nachgewiesen werden kann. Besonders in Trockenbeerauslesen und Kunstweinen aus getrockneten Weinbeeren konnten etwas grössere Mengen Sorbit (ca. 8 mg in 100 cm³) festgestellt werden.

Wenn demnach gemäss bisheriger Praxis eine Verfälschung von Wein- oder Weinessig mit Obstwein oder Obstessig durch den Nachweis von Sorbit, oder auch nur durch geringe Mengen eines Kondensates, festgestellt wird, so müssen bei der Empfindlichkeit des Sorbitverfahrens nach *Litterscheid* auch die quantitativen Verhältnisse berücksichtigt werden.

Schon *W. J. Baragiola* [15]) hat aus der Differenz des vom spezifischen Gewicht abgeleiteten Extraktes und der Summe der bestimmbaren Extraktbestandteile des Obstweines eine Differenz von 2,5 bis 9,3 g im L. erhalten, während *von Fellenberg* [16]) für diese «unbestimmbaren Extraktstoffe» Werte von 2,8 bis 13,1 g im L., für Traubenwein dagegen einen Mittelwert von nur 0,6 g im L. erhalten hat. Diese «unbestimmbaren» Extraktstoffe sind nach *J. Werder* Sorbit, so dass wir den Sorbitgehalt schweizerischer Obstweine mit 300—1000 mg in 100 cm³ angeben dürfen. Diese Werte entsprechen den Angaben von *E. Vogt* [17]), der im Mindestfalle einen Sorbitgehalt von 300 mg, im Höchstfalle einen solchen von 930 mg in 100 cm³ Obstwein errechnete. Unser zur Herstellung von Verschnitten verwendeter Obstwein enthielt, wie früher angegeben, 700 mg Sorbit in 100 cm³.

In den von uns angegebenen Ausnahmefällen, in denen 4 bis 19 mg Sorbit in 100 cm³ Wein resp. Weinessig gefunden wurden, entspricht dieser Sorbitgehalt einem Zusatz von nur 1—3 % Obstwein, also einer so geringen Menge, dass sie gewiss nicht zum Zwecke der Täuschung oder in gewinnsüchtiger Absicht zugesetzt worden wäre. Der untersuchende Chemiker wird daher nicht kleinlich sein, sondern diese Weine oder Essige freigeben; es besteht jedoch die Gefahr,

dass ein gewissenhafter Analytiker die gleichen Produkte auf Grund des Nachweises von Sorbit nach *Litterscheid* beanstandet. Aus diesem Grunde sollte vom Eidg. Gesundheitsamt eine Mindestgrenze für Sorbit festgesetzt werden.

Zusammenfassung

Der Nachweis von Sorbit ist durch die Methode von *Litterscheid* in qualitativer und quantitativer Beziehung derart verschärft worden, dass auch in einwandfreien Traubenweinen oder in den daraus gewonnenen Weinessigen geringe Mengen von Sorbit nachgewiesen werden können, welche beim *Werder*schen Sorbitverfahren der Untersuchung entgingen.

Zur Identifizierung von Sorbit muss der Schmelzpunkt des aus dem Kondensationsprodukt gewonnenen Hexaacetylderivates herangezogen werden (Hexaacetylsorbit Schmelzpunkt 98—99°, Hexaacetylmannit Schmelzpunkt 118,5°).

Da schon die Anwesenheit von Sorbit in Wein oder Weinessig ein Grund zur Beanstandung dieser Produkte ist, dagegen ein sehr geringer natürlicher Sorbitgehalt nur einen Verschnitt mit weniger als 5 % Obstweinzusatz vortäuschen kann, soll eine Toleranzgrenze festgesetzt werden.

Als Massgabe für die Festlegung einer Mindestgrenze soll der Sorbitgehalt von Schweizer Obstweinen mit 300—1000 mg pro 100 cm³ herangezogen werden; 6 bis 20 mg Sorbit in 100 cm³ Wein würden demnach nur einem 2%igen Obstweinverschnitt entsprechen oder einen solchen vortäuschen.

Résumé

La méthode de *Litterscheid* a augmenté la sensibilité de la recherche de la sorbite à tel point qu'il est possible, grâce à elle, de trouver dans des vins garantis purs ou des vinaigres provenant de ces vins de minimes quantités de sorbite, quantités qui échappent à l'examen par la méthode de *Werder*.

Pour l'identification de la sorbite, il est nécessaire d'avoir recours au point de fusion du dérivé hexaacétylé obtenu avec le produit de condensation (ce point de fusion est de 98—99°, tandis que pour la mannite hexaacétylée il est de 118,5°).

La présence de sorbite dans le vin ou le vinaigre de vin étant un motif de contestation pour ces produits, tandis qu'une minime teneur naturelle en sorbite ne peut que donner l'illusion d'un coupage avec moins de 5 % de cidre, il faut admettre une limite de tolérance.

Pour établir une telle limite, on peut se baser sur le fait que les cidres suisses contiennent de 300 à 1000 mg de sorbite dans 100 cm³; par conséquent 6 à 20 mg de sorbite dans 100 cm³ de vin correspondraient tout au plus ou pourraient simplement faire croire à un coupage avec 2 % de cidre.

Literatur

[1]) Diese Mitt. *19*, 394 (1928).
[2]) H. Kreis und R. Viollier diese Mitt. *21*, 231 (1930).
[3]) J. Schindler und I. Kozak, Z. U. L. *62*, 652 (1931).
[4]) Diese Mitt. *21*, 34 (1930).
[5]) Diese Mitt. *21*, 123 (1930).
[6]) Z. U. L. *62*, 653 (1931).
[7]) Z. U. L. *76*, 413 (1934).
[8]) Diese Mitt. *28*, 87 (1937).
[9]) Handb. d. Lebensmittelchemie Bd. II, S. 963 (1935).
[10]) Diese Mitt. *28*, 87 (1937).
[11]) Z. U. L. *65*, 41 (1935).
[12]) Handb. d. Lebensmittelchemie Bd. II, S. 963 (1935).
[13]) Z. U. L. *69*, 587 (1935).
[14]) Z. U. L. *70*, 484 (1935).
[15]) Z. U. N. *36*, 245 (1918).
[16]) Diese Mitt. *13*, 40 (1922).
[17]) Z. U. L. *67*, 416 (1934).

Nouvelle réaction de l'acide para-chlorobenzoïque

Par *Jean Deshusses*
(Laboratoire cantonal de Genève)

Dans un travail précédent, j'ai fait connaître une réaction de l'acide p-chlorobenzoïque qui présente, à côté de certains avantages, l'inconvénient d'exiger pour son exécution de nombreuses manipulations. La nouvelle réaction que je propose est plus rapide mais moins sensible que la première.

On sait que la réaction de *Vitali* n'est pas spécifique à l'atropine. *Van Urk*, en effet, a montré que tous les corps contenant un noyau phényle peuvent donner cette réaction à condition que la nitration conduise à un dérivé polynitré.

Au cours de mes recherches sur l'acide p-chlorobenzoïque, j'avais isolé des produits de nitration de cet acide, un corps que je pensais être un dérivé trinitré. La forte coloration rouge amarante que ce dérivé nitré donne avec le réactif de *Vitali* confirme cette hypothèse. Je me suis donc efforcé de fixer les conditions les plus favorables pour obtenir l'acide p-chlorobenzoïque polynitré.

J'ai constaté que l'acide nitrique fumant ne donne pas de dérivé trinitré en opérant selon la méthode de *Vitali*. En outre, la nitration en milieu sulfurique par le nitrate de potassium, à la température du bain-marie, ne donne qu'une faible quantité de produit polynitré. J'ai donc modifié les conditions de la nitration.