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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 30 (1939)

Heft: 6

Artikel: Unterscheidung des Kirschwassers von seinen Verfälschungen

Autor: Mohler, H. / Hämmerle, W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982517

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: 10.12.2025

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

Unterscheidung des Kirschwassers von seinen Verfälschungen.

Von Priv.-Doz. Dr. H. MOHLER und Dr. W. HÄMMERLE.
(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich).

In einer Reihe von Arbeiten und Mitteilungen[1]) wurde über Untersuchungen berichtet, die in der Absicht, einen Beitrag zur Unterscheidung reingehaltenen Kirschwassers von seinen Verfälschungen zu liefern, vorgenommen worden waren. Den Arbeiten lag folgende Problemstellung zugrunde:

I. Stand der allgemeinen Kirschwasseruntersuchung und deren kritische Betrachtung.
II. Gesichtspunkte für eine erweiterte Untersuchung.
III. Versuche zur Vereinfachung des Verfahrens und dabei gewonnene neue Gesichtspunkte.
IV. Präparative Versuche.
V. Zusammenfassung und Vorschläge für eine erweiterte Analyse des Kirschwassers.

I. Stand der allgemeinen Kirschwasseruntersuchung und deren kritische Betrachtung.

Die allgemeine Kirschwasseruntersuchung umfasst makrochemische Analyse und Sinnenprüfung, verfeinert durch fraktionierte Destillation und Prüfung auf typische Riechstoffe nach *Micko* bzw. Destillation mit dem Birektifikator sowie durch das Kohleverfahren nach *Vegezzi* und *Haller*.

Dieser Fragenkomplex wurde in Arbeit I*) bereits diskutiert, es sei daher darauf verwiesen. Soweit es sich bei der Analyse um chemisch genau definierte Verbindungen handelt, spricht das Vorliegen eines Kirschwassers, das den in der Lebensmittelgesetzgebung festgelegten zahlenmässigen An-

[1]) *H. Mohler*, Ueber Kirschwasser, Mitteilung I, Z.U.L. **68**, 241 (1934) = **I.**
H. Mohler und *F. Almasy*, Ueber Kirschwasser, Mitteilung II, Z.U.L. **68**, 500 (1934) = **II.**
H. Mohler, Spektroskopische Untersuchungen über Kirschwasser, Mitt. **25**, 8 (1934); Ref. an der 45. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker, am 24. Juni 1933 in Sitten = **II a.**
H. Mohler und *W. Hämmerle*, Ueber die Bukettstoffe des Kirschwassers, Mitt. **26**, 70 (1935); Ref. an der 80. Sitzung des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker, am 7. Juni 1935 in Glarus.
H. Mohler und *W. Hämmerle*, Ueber Kirschwasser. III. Ueber die Bukettstoffe des Kirschwassers, Z.U.L. **70**, 329 (1935) = **III.**
H. Mohler und *W. Hämmerle*, Ueber Kirschwasser. IV. Konstitutionelle Eigenschaften des Kirschwasserbuketts, Z.U.L. **72**, 504 (1936) = **IV.** Ref. an der 48. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker, am 6. Juni 1936 in Neuenburg. Siehe auch Mitt. **27**, 40 und 369 (1936).
H. Mohler und *J. Pólya*, Ueber Kirschwasser. V. Absorptionsspektrophotometrie des Wachses und der Wachssäure, Z.U.L. **73**, 171 (1937) = **V.**
H. Mohler und *J. Pólya*, Absorptionsspektren einiger aromatischer Ester, Helv. chimica acta **20**, 96 (1937).
H. Mohler und *W. Hämmerle*, Ueber Kirschwasser. VI. Merkmale von Kirschwässern aus gezuckerter Maische und Eigenschaften von Handelskirschwässern, Z.U.L. **75**, 433 (1938) = **VI.**

*) Die Zahlen beziehen sich auf die unter [1]) aufgeführte Literatur.

forderungen genügt, nicht unbedingt für dessen Echtheit, weil es möglich ist, ein «Kirschwasser» analysenfest herzustellen. Dass damit zu rechnen ist, hat die Spirituosenaffäre 1938[2]) einwandfrei erwiesen. Betrachten wir zu diesem Zwecke zwei Beispiele aus unserer Praxis. In Tab. 1 ist unter Nr. 1 ein echtes, unter Nr. 2 jedoch ein nicht nur mit Sprit verschnittenes, sondern auch mit höheren Alkoholen und Estern versetztes Kirschwasser aufgeführt.

Man erkennt ohne weiteres, dass beide Proben den im Lebensmittelbuch (III. und IV. Auflage) aufgestellten Anforderungen gegenüber analysenfest sind. Solche Erfahrungen wurden auch andernorts gemacht. Es wäre jedoch unrichtig, auf Grund der Tatsache, dass es möglich ist, ein Kirschwasser analysenfest herzustellen, auf die übliche Handelsanalyse zu verzichten. Sie wurde nicht eingeführt, um zu prüfen, ob Verfälschungen analysenfest sind, und um bejahendenfalls den Fälschern einen Freibrief in die Hand zu geben, sondern um reingewonnene und reingehaltene Destillate zu normieren, damit nicht jedes beliebige, wenn auch reine Destillat in den Verkehr gelangen kann. Plumpe Fälschungen lassen sich auch heute noch mit der einfachen Handelsanalyse erfassen. Sie sind jedoch selten.

Auf eine chemische Komponente, die makrochemisch bestimmt werden kann und im Lebensmittelbuch zwar aufgeführt, jedoch weniger beachtet wurde, werden wir unten noch eintreten (Abschnitt III, 5. Methylalkohol).

1. Die *Sinnenprüfung* zeigt alle Vor- und Nachteile einer subjektiven Methode. Man kann aber auch sie nicht entbehren. Wenn auch mit dem Fortschritt in der Erforschung der Zusammensetzung des Kirschwassers die zahlenmässigen Anforderungen erweitert werden können und dadurch die analysenfeste Herstellung von Verfälschungen bereits gründliche chemische Kenntnisse erfordert, so wird die Sinnenprüfung stets eine Rolle spielen, weil der Konsument ein Getränk nicht nach der chemischen Zusammensetzung, sondern nach dem degustativen Eindruck beurteilt. Dazu kommt noch, dass eine Reihe nachteiliger Veränderungen eines Destillates in erster Linie durch die Sinnenprüfung zu erkennen sind.

Dass die Degustation ein Fehlurteil ergeben kann, ist bekannt und hat sich an den in Tab. 1 erwähnten Beispielen erneut bestätigt. Der paritätischen Degustationskommission ist die starke Verfälschung von Probe Nr. 2 tatsächlich entgangen.

Tab. 1.

Handelsanalysen.

Nr.	Spez. Gewicht	Alkohol Vol. %	Extrakt g/l	Asche g/l	Gesamt-Blausäure mg/l	In 1 l absolutem Alkohol			
						Gesamt-Säure g	Flücht. Säure g	Ester g	Höhere Alkoh. cm³
1	0,9212	56,6	0,06	0,03	10	0,74	0,39	5,48	2,8
2	0,9395	47,5	0,29	0,10	13	0,80	0,43	4,37	3,0

[2]) S. Jahresbericht des Chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich für das Jahr 1938.

Im allgemeinen hat jedoch diese Kommission gute Arbeit geleistet, denn sie hat Jahr für Jahr ungefähr 50% der degustierten Proben beanstandet. Dass sie dabei nicht zu streng vorgegangen ist, auch dafür hat die Spirituosenaffäre 1938 den Beweis geliefert. Grundsätzlich wird man daher auch künftighin an einer solchen Kommission, die sich aus möglichst unabhängigen Mitgliedern zusammensetzen sollte, festhalten dürfen.

Die Sinnenprüfung wird erleichtert, wenn nicht zu entscheiden ist, ob eine echte oder verfälschte Ware vorliege, sondern, ob die zu begutachtende Probe einem *Typ,* der selbstverständlich nur aus reingehaltenen Destillaten stammen darf, entspreche. Erforderlich ist dabei, dass Typ und zu untersuchende Probe unter gleichen Bedingungen nebeneinander verglichen werden.

Zur Herstellung eines solchen Vergleichtyps dürfen nicht nur Spitzendestillate herangezogen werden; es ist auch auf bukettärmere, reine Destillate Rücksicht zu nehmen, damit sie ebenfalls in den Verkehr gelangen können. Selbstverständlich ist es unstatthaft, eine bukettreiche Spirituose mit Sprit so weit zu verdünnen, bis sie den Anforderungen an den Typ gerade noch genügt, um ein solches Produkt dann als echt in den Verkehr zu bringen. Eine derartige Manipulation ist ebensowenig erlaubt, wie eine besonders gehaltreiche Milch durch Wässerung oder Entrahmung oder durch beides auf die gesetzlichen Minimalanforderungen an Vollmilch einzustellen. Eine bukettreiche Spirituose müsste, abgesehen von der erlaubten Herabsetzung des Alkohols mit Wasser, auch nach allfälliger Einführung eines Typs in ihrer natürlichen Zusammensetzung in den Verkehr gelangen.

Dies ist die lebensmittelpolizeiliche Seite eines Typs. Wenn Interessentenkreise für ihre Zwecke einen Spitzentyp schaffen wollten, so bliebe es ihnen unbenommen. Die Lebensmittelpolizei lässt sich aber ihrerseits auf Qualitätsbeurteilungen nicht ein, sie entscheidet lediglich, ob eine Ware den lebensmittelpolizeilichen Anforderungen genügt oder nicht.

2. Bei der *Fraktionierung* werden die Bukettstoffe bei sorgfältiger Destillation mit dem Birektifikator hauptsächlich in der 4. Fraktion aufgefangen[3]). Man könnte daher in Erwägung ziehen, die 4. Fraktion eines Typs mit der entsprechenden Fraktion der zu analysierenden Probe zu vergleichen. Solche Fraktionen sind aber nicht haltbar. Bei jedem Versuch, den Typ frisch zu destillieren, würde dessen jedenfalls beschränkter Vorrat zu bald erschöpft sein, abgesehen von dem erheblichen Zeitaufwand, den eine weitere Destillation mit sich bringen würde.

Allenfalls könnte man daran denken, die Ausgiebigkeitsprüfung nach *Bürgi* bzw. das Kohleverfahren nach *Vegezzi* und *Haller* auf die 4. Fraktion anzuwenden, in der Absicht, die Subjektivität der Beurteilung weit-

[3]) Bei unseren Untersuchungen konnten wir übrigens die auch von anderer Seite gemachte Beobachtung bestätigen, dass das Bukett des Zwetschgenwassers vorwiegend in der 5. Fraktion (in geringen Mengen auch in den folgenden Fraktionen) auftritt.

gehendst auszuschalten. Ueber die Brauchbarkeit dieses Vorschlages möchten wir uns noch kein Urteil erlauben, weil das Beobachtungsmaterial fehlt.

3. Was nun die in Arbeit I besprochene *Kohlemethode von Vegezzi und Haller* betrifft, so muss bei aller Originalität dieses Verfahrens berücksichtigt werden, dass die das Bukett bildenden Komponenten durch die Kohle nicht gleichmässig zurückgehalten werden und daher Filtrate resultieren, deren Bukett nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ vom Ausgangsprodukt verschieden ist. Der Nachteil dieser an sich schönen Methode wird aufgehoben, wenn parallel zur Versuchsprobe der Typ mit Kohle behandelt und dessen Filtrat mitdegustiert wird. Bei diesem Verfahren ist ein Parallelversuch mit dem Typ eher möglich, weil nur 10 cm^3 erforderlich sind.

4. Wenn wir das Ergebnis dieses Abschnittes *zusammenfassen*, so kommt man zum Schluss, dass durch die Einführung eines Typs (aus verschiedenartigen reingehaltenen Kirschwässern) mit einfachen Untersuchungsverfahren schon viel erreicht ist, besonders, nachdem durch die vom Eidg. Gesundheitsamt in der Zeit vom 28. bis 30. Juni 1939 durchgeführten Kurse die Kontrollorgane der Lebensmittelpolizei in die Lage versetzt wurden, Buch- und Kellerkontrolle in den Betrieben systematisch durchzuführen. Dadurch werden Verfälschungen, jedenfalls im Umfange wie sie 1938 aufgedeckt wurden, verunmöglicht, sicherlich aber ausserordentlich erschwert.

II. Gesichtpunkte für eine erweiterte Untersuchung des Kirschwassers.

1. Spektrophotometrisches Verfahren.

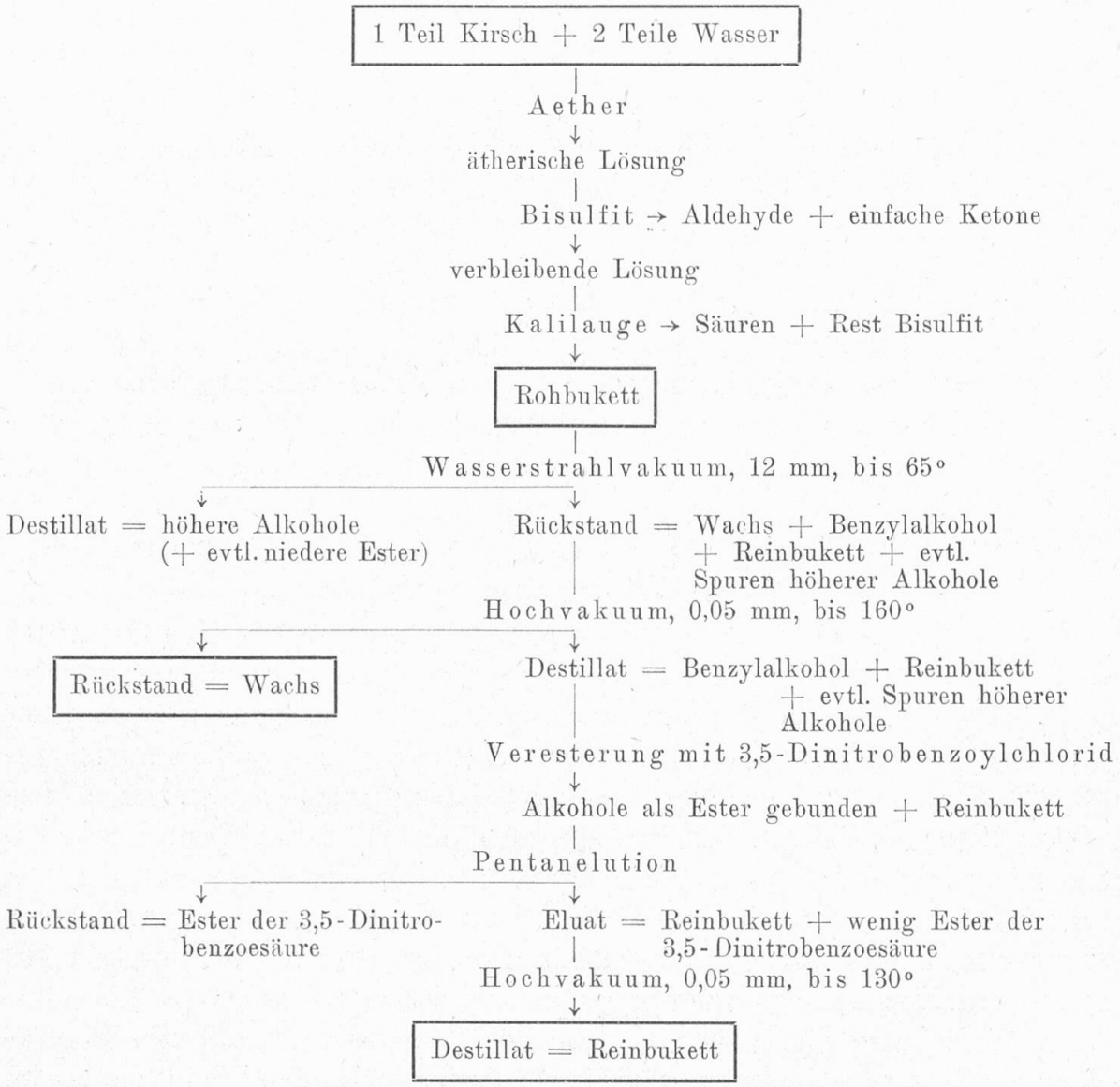
Schon 1933 wurde über spektrophotometrische Versuche (II a) berichtet und es wurden von 16 Fraktionen, die spektrophotometrisch ausgemessen worden waren, die Extinktionskurven mitgeteilt. Als Regelmässigkeit jener Versuchsreihe ergab sich, dass die Kurven mit steigendem Siedepunkt zuerst immer steiler wurden, um nachher wieder flacher zu verlaufen. Die steilsten Kurven gehörten den Fraktionen 8 bis 11, deren Siedepunkt zwischen 85 und 93° lag, an. In diesen Fraktionen fanden sich vorwiegend die geruchlich feststellbaren Bukettstoffe. Beim Vergleich von verschiedenen authentischen Kirschwässern mit einem ausgesprochenen Kunstprodukt fiel letzteres durch seine sehr niedrige Extinktion auf (II).

Die Verfolgung dieses aussichtsreichen Weges stiess auf verschiedene technische Schwierigkeiten, und die Arbeit ging daher nur langsam voran. Nicht nur war das Ausmessen der Platten und die Berechnung der Extinktionswerte nach dem damals von uns angewandten Verfahren ausserordentlich zeitraubend, es stiess auch die Anreicherung der Bukettstoffe, welche für die makrospektrophotometrische Methode zweckmässig schien, auf erhebliche Schwierigkeiten. Ueber diese Versuche wurde in Arbeit III berichtet und dabei gezeigt, dass wir über verfeinerte Fraktionierung und Chromatographie schliesslich dazu geführt wurden, den Kirsch an Stelle der Destillation zu extrahieren.

Auf diese Frage wollen wir zunächst eintreten, um erst weiter unten auf die Spektroskopie zurückzukommen.

2. *Mikrochemisches Verfahren.*

Ueber Extraktion des Kirsches, dabei festgelegte Beobachtungen und daraus entwickelten Analysen- bzw. Aufarbeitungsgang haben wir in den Arbeiten III und IV ausführlich referiert. Der Arbeitsgang dürfte am besten aus dem in Arbeit IV mitgeteilten Schema, das hier wiedergegeben wird, ersichtlich sein.



In diesem Analysenschema sind als charakteristische Bestandteile hervorgehoben: Rohbukett, Rückstand = «Wachs» und Destillat = Reinbukett. Da der Weg bis zum Reinbukett ausserordentlich langwierig ist und für Serienuntersuchungen kaum herangezogen werden kann, schlossen wir an dessen Stelle das bei der Hochvakuumdestillation anfallende Destillat, das aus Reinbukett, Benzylalkohol und allfälligen Spuren höherer Alkohole besteht, in die Beurteilung ein.

Von 21, bereits im Jahre 1935 dem freien Handel entnommenen Proben, die von 18 verschiedenen Produzenten oder Zwischenhändlern stammten, erwiesen sich rund $^3/_4$ dem neuen Verfahren gegenüber als nicht analysenfest. Bei dieser grossen Beanstandungszahl ist zu berücksichtigen, dass sich die übliche Analyse auf Alkohol, Ester, höhere Alkohole, Säure, Blausäure und allenfalls Aldehyde erstreckte und es daher verhältnismässig einfach war, ein verfälschtes Kirschwasser auf eine Normierung einzustellen, die sich auf diese im freien Handel leicht erhältlichen Bestandteile stützen konnte. Jedem neuen, natürlichen Kirschwasserbestandteil gegenüber mussten diese Praktiken jedoch versagen. Daher genügt es bereits, eine einzige neue Komponente herauszugreifen, um die Verfälschung zu erkennen. 1935 waren sie noch äusserst krass, weil sich die chemische Analyse allgemein auf die erwähnten Bestandteile stützte und — wie die Razzia von 1938 zeigte — schon viele Spirituosenhändler, sei es, dass sie sich die nötigen Kenntnisse selbst angeeignet hatten, sei es, dass sie sich durch Chemiker beraten liessen, in der auf die Handelsanalyse eingestellten Zubereitungen von «Kirschwasser» schon sehr weit fortgeschritten waren. Sogar in der Herstellung von Blausäure aus Kaliumferrocyanid und Schwefelsäure waren die Fälscher geschult.

Bei der Beurteilung des Kirschwassers standen bald «Wachs», bald Benzylalkohol, bald die aus den drei oben erwähnten Anteilen bestehende Destillationsmenge, bald alle drei Komponenten im Vordergrund. Dass wir schon bei der Beurteilung der 1935 erhobenen Kirschwasserproben trotz der Neuheit des Verfahrens offenbar nicht fehlgegangen waren, beweist die Tatsache, dass die Lieferanten der verdächtigen Kirschwässer bis an vereinzelte heute auf der Liste der Angeklagten figurieren.

In Arbeit VI haben wir für reingehaltene Destillate Wachs- bzw. Benzylalkoholmengen von 30 bzw. 20 mg/*l* als Minimum diskutiert, während wir intern, zu unserer eigenen Orientierung, Destillate (Reinbukett, Benzylalkohol und allfällige Spuren höherer Alkohole) unter 100 mg/*l* als verdächtig beurteilten. Obschon wir damals diesen Zahlen keine abschliessende Bedeutung beimassen, so glauben wir doch, nicht zu weit gegangen zu sein, wenn wir sogenannte Kirschwässer mit nur Spuren Benzylalkohol oder nur einigen Milligramm Wachs bzw. einem Destillat, das wesentlich unter 100 mg lag, als verfälscht beurteilten.

Bei diesen drei neuen Bestandteilen können, wie bei einem Naturprodukt ohne weiteres zu erwarten ist, nach oben erhebliche Schwankungen eintreten. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Beurteilung des Weinessigs auf Grund des Acetylmethylcarbinolgehalts[4]). Damals hatten wir einen Minimalgehalt von 50 mg/*l*, bezogen auf 4 g Essigsäure, verlangt. Seitdem ist uns kein Fall bekannt geworden, wo bei einem Naturprodukt ein niedrigerer Wert gefunden worden wäre, wennschon es andererseits

[4]) *H. Mohler* und *W. Hämmerle*, Mitt. **28**, 297 (1937); **29**, 53 (1938).

Verfälschungen gibt, deren Wert 50 mg/*l* übersteigt. Wir legten damals unseren Beanstandungen den Wert von 50 mg/*l* zugrunde, um sicher keinen Unschuldigen zu treffen, obschon in unserer ersten Arbeit ausgeführt worden war, dass der Wert ruhig höher angesetzt werden kann. Aus diesen Erwägungen haben wir auch bei der Weinessigbeurteilung darauf hingewiesen, dass es falsch sei, nur auf den Acetylmethylcarbinolgehalt abzustellen, sofern er nicht unter 50 mg/*l* liegt. Bei höheren Werten ist, wie wir früher zeigten, allein das gesamte Analysenbild massgebend.

Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Kirschwasser. Auch hier möchten wir uns nicht durch starre Zahlen festlegen, auch hier ist das gesamte Analysenbild massgebend, besonders dann, wenn einzelne Werte Minimalanforderungen übersteigen.

Aus Gründen, die in den Arbeiten IV und VI auseinandergesetzt worden sind, konzentrierten wir uns in der Folge auf Bestimmung und Charakterisierung des als Wachs bezeichneten Anteils und auf die Bestimmung des gesamten Benzylalkohols. Letzterer tritt im Destillat des Rohbuketts, das also mitbestimmt wird, auf, während aus dem Rückstand das «Wachs» erhalten wird.

Der zu diesen Bestandteilen führende *Analysengang* ist in seinen Einzelheiten folgender:

Aufarbeitung von Kirschwasser.

Ausäthern. 750 cm³ Kirsch werden in einem 3 *l* fassenden Scheidetrichter mit 1500 cm³ Leitungswasser und 400 cm³ peroxydfreiem Aether versetzt und 3 bis 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Sobald sich die Lösung klar in zwei Schichten getrennt hat, wird die wässerige Phase in eine Flasche abgelassen und der Aether in einen zweiten, etwa bis 1,5 *l* fassenden Scheidetrichter gegossen. Die wässerige Phase wird in den grossen Scheidetrichter zurückgegeben und noch zweimal auf gleiche Weise mit je 150 cm³ Aether ausgeschüttelt. Hernach werden die Aetherauszüge mit dem ersten Auszug vereinigt.

In genau derselben Weise werden weitere 750 cm³ Kirsch ausgeschüttelt und die Aetherlösungen ebenfalls mit den ersteren vereinigt, sodass insgesamt 1,5 *l* Kirsch ausgeäthert werden.

Die vereinigten Aetherauszüge werden zweimal mit je 50 cm³ 20%iger Natriumbisulfitlösung, einmal mit Wasser, zweimal mit je 40 cm³ 5%iger Kalilauge durchgeschüttelt und dreimal mit etwa 50 cm³ Wasser gewaschen. (Vor dem Ablassen der wässerigen Schicht müssen die Schichten jeweils vollständig klar getrennt sein). Nach Ablassen des letzten Waschwassers wird mit frisch geglühtem Natriumsulfat im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt und über Nacht stehengelassen. Nachher wird der Aether in mehreren Portionen in einen 500 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben gespült (wobei darauf zu achten ist, dass am Schluss auch das Natriumsulfat gut mit wasserfreiem Aether ausgewaschen wird) und auf dem Wasserbad bis auf etwa 100 cm³ abdestilliert. Dieser Rest wird nochmals mit wenig Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration der Aether vollständig abgedampft.

Aufarbeitung des Aetherrückstandes. Der verbleibende gelbe Aetherrückstand wird mit wenig Aether in ein Fraktionierkölbchen von etwa 20 cm³ Inhalt gespült. Bei diesem Ueberspülen darf, wie auch bei den folgenden derartigen Operationen, nur reinster, gut getrockneter Aether verwendet werden. Man spült mit wenig Aether drei- bis viermal nach. Das Uebergiessen erfolgt einem 1 bis 2 mm dicken Glasfaden entlang. Zum Schluss müssen jeweils auch oberster Teil der Aussenwand des Ausgussgefässes und Glasfaden gut abgespült werden, da infolge der Oberflächenwirkung und des schnell verdunstenden Aethers leicht Anteile der Substanz auf diese Teile überkriechen könnten.

Das Fraktionierkölbchen wird nun in einem Wasserbad auf 55 bis 60° erhitzt und der grösste Teil der höheren Alkohole im Wasserstrahl-Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Aether in ein Mikro-Fraktionierkölbchen gespült, der Aether durch Ein-

stellen des Kölbchens in warmes Wasser verjagt und die Bukettstoffe im Hochvakuum (bis 0,1 mm) in eine gewogene Vorlage abdestilliert. Das Fraktionierkölbchen wird in ein Paraffinölbad gebracht, dessen Temperatur allmählich bis auf 150° gesteigert wird.

Nach beendeter Destillation wird das noch im Ansatzrohr des Kölbchens befindliche Destillat mit Aether in die Vorlage gespült, der Aether verdampft und das Destillat, das den gesamten Benzylalkohol neben Spuren höherer Alkohole enthält, gewogen.

Der Rückstand im Fraktionierkölbchen wird mit Aether in ein tariertes Mikrobecherchen gespült und nach Verdunsten des Aethers ebenfalls gewogen (= «Wachs»). Die Mikrobecherchen kann man sich aus kleinen Reagensgläschen herstellen, von denen man ein 3 bis 4 cm langes Stück abschmilzt und unten in der Flamme spitz zulaufen lässt. Daraus können später auch kleinste Substanzmengen noch gut entnommen werden.

Kennzahlen des «Wachses». Die eine Hälfte des Destillationsrückstandes wird zur Verseifung, die andere Hälfte zur Bestimmung der Jodaddition verwendet. Ueber die Methode dieser Mikro-Bestimmungen siehe *H. Mohler* und *W. Hämmerle*[5]).

Aus der Menge der verbrauchten Lauge wird bei der Verseifung das Molekulargewicht, bezogen auf eine Estergruppe bzw. bei der Jodaddition aus der Menge des verbrauchten Jods das Molekulargewicht, bezogen auf eine Doppelbindung, berechnet.

Bestimmung des Benzylalkohols. Die Gesamtmenge des bei der Hochvakuumdestillation erhaltenen Destillates wird mit Aether in ein Mikroverseifungskölbchen gespült, der Aether verdampft und nach Zugabe von 5 cm³ 0,5-n alkoholischer Kalilauge über Nacht verseift. Die Verseifungsprodukte werden in einen 100 bis 200 cm³ fassenden Scheidetrichter gespült, einige cm³ verdünnte Kalilauge zugefügt und dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die in einem zweiten Scheidetrichter vereinigten Aetherauszüge werden mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert, darauf mit Natriumsulfat über Nacht getrocknet und der Aether abdestilliert. Der Rückstand wird mit Aether in ein 100 cm³ fassendes Erlenmeyerkölbchen gespült und nach Verdampfen des Aethers mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Darüber siehe *H. Mohler* und *W. Hämmerle*[6]).

Aus der zur Titration der Benzoesäure verbrauchten Lauge berechnet man die Menge des gesamten Benzylalkohols (freier und veresterter Benzylalkohol) in mg pro *l* Kirsch.

In Fig. 1 ist unsere Hochvakuumdestillationseinrichtung abgebildet. *)

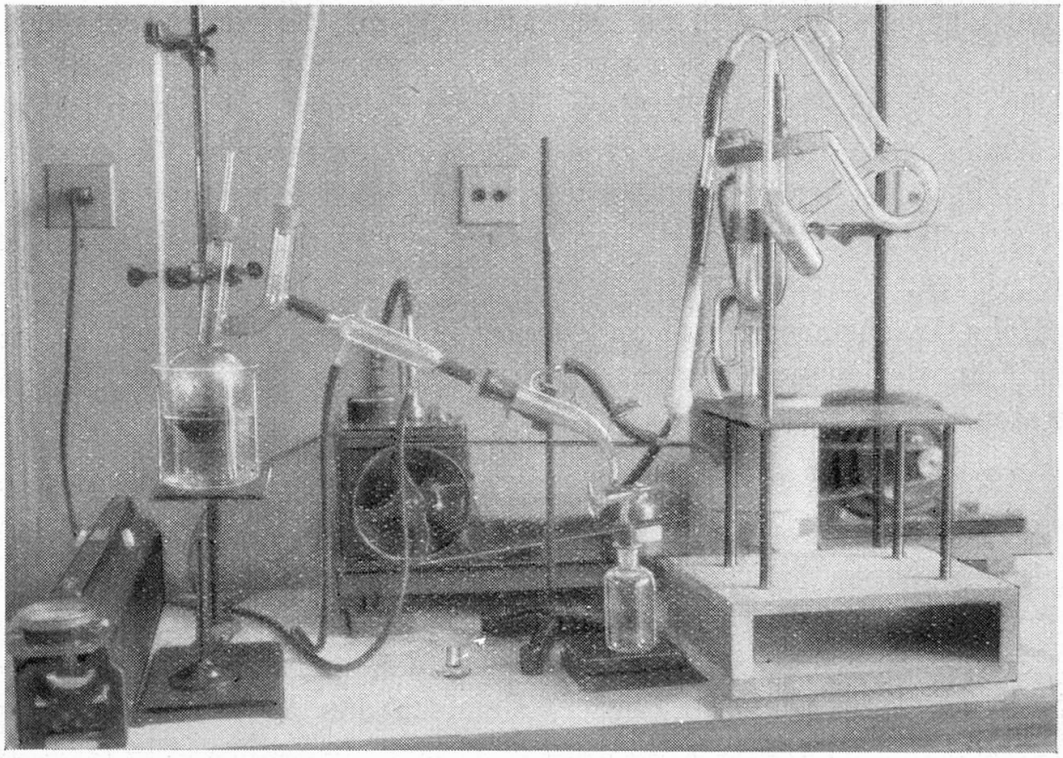


Fig. 1.
Hochvakuumdestillationsapparatur.
links: Destillationseinrichtung, rechts: Quecksilberpumpe mit Manometer, hinten: Oelpumpe mit Motor.

[5]) Z. U. L. **72**, 512 (1936).
[6]) Z. U. L. **72**, 522 (1936).
*) Die Aufnahme zeigt eine Makroanordnung.

In nachstehender Tab. 2 sind einige Analysen von Handelsprodukten (1—9) und zum Vergleich ein von uns selbst hergestelltes Destillat (10) wiedergegeben.

Tab. 2.

Erweiterte Analysen.

Nr.	Alkohol Vol. %	Gesamt-Blausäure mg/l	In 1 l absoluten Alkohols				Wachs		$\frac{W}{M} \cdot 254 \cdot 1000$	Destillat (Bukett+Benzylalk.+Spur. höh. Alkoh.) mg/l	Benzylalkohol mg/l
			Gesamtsäure g	Ester g	Höhere Alkoh. cm³	Methylalkohol cm³	mg/l	Aequival.-Gew. aus Jod-Verbr. berechnet			
1	49,5	10	1,7	5,7	2,9	3	18	647	7	16	< 4
2	48,4	17	2,4	3,6	2,4	—	26	415	16	33	8
3	48,5	12	1,9	4,4	2,2	—	19	480	10	14	< 4
4	44,9	8	2,0	4,3	3,5	2,5	6	—	—	15	3
5	45,2	8	1,8	4,8	3,0	2,5	16	560	7	20	7
6	47,6	8	0,9	4,2	2,4	2	31	485	16	40	5
7	47,3	18	0,6	3,3	3,5	3,5	16	412	10	53	5
8	44,9	10	2,3	5,1	2,5	—	14	363	10	14	< 3
9	49,6	11	1,1	3,2	2,4	3,5	14	899	4	18	< 4
10	51,9	54	3,1	4,2	3,8	7,5	**56**	**352**	**40**	**127**	**27**

Ohne weiteres ist einzusehen, dass unter der üblichen Zugrundelegung von Estern, höheren Alkoholen, allenfalls der Säure bei den 10 Destillaten keine Unterschiede zu erkennen sind. Zieht man jedoch Wachs, Benzylalkohol und «Destillat» in die Begutachtung ein, so ist ein sehr deutliches Abfallen der ersten 9 Proben gegenüber der 10. Spirituose bemerkbar. Sehr eindrücklich sind die Verhältnisse bei Benzylalkohol und Destillat, während das Wachs verhältnismässig grosse Schwankungen zeigt. Immerhin liegen die Wachswerte der Handelswaren ebenfalls niedriger als bei dem als Beispiel aufgeführten Eigendestillat. Bei den ersten 9 Proben handelt es sich um erwiesene Verfälschungen.

Hohe Wachsmengen zeigen sofort ein anderes Bild, wenn sie mit der Jodzahl in Beziehung gebracht werden. Auf diese Frage werden wir nun eintreten.

3. Verhältnis von Wachsmenge zu scheinbarem Molekulargewicht.

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass der als Wachs bezeichnete Anteil mindestens aus zwei Komponenten, und zwar einer gesättigten und einer ungesättigten bestehe. Wenn man daher aus dem Jodverbrauch auf das Molekulargewicht schliesst, ist klar, dass mit steigendem Anteil der gesättigten Komponente an diesem Gemisch das Molekulargewicht scheinbar erhöht wird, weil der Jodverbrauch auf die ganze Mischung bezogen wird. Da jedoch vorerst die jodverbrauchende Komponente interessiert, wird deren Anteil wohl besser ausgedrückt, wenn das aus dem Jodverbrauch errechnete scheinbare Molekulargewicht in Beziehung zur Wachsmenge (im Liter Kirsch) gebracht wird.

Unter Annahme einer einzigen Doppelbindung in der ungesättigten Komponente bedeutet das aus dem Jodverbrauch errechnete Molekulargewicht (in Gramm ausgedrückt), dass zur Absättigung dieser Doppelbindung 254 g Jod (= 1 Mol. Jod) verbraucht worden sind. Die aus einem Liter Kirsch im Wachs anfallende ungesättigte Komponente braucht demzufolge

$$\frac{254 \times \text{Wachsmenge g}/l}{\text{scheinbares Molekulargewicht}} \text{ Gramm Jod.}$$

Wird dieser Quotient als Vergleichswert herausgezogen, so werden die ungesättigten Komponenten der Kirschwässer direkt miteinander verglichen. Um ganze Zahlen zu erhalten, multiplizieren wir den Quotienten mit 1000. Einige Beispiele finden sich in Tab. 3*) (1 bis 10 = verfälschte Handelsware, 11 bis 12 = reingehaltene Destillate).

Tab. 3.

Verhältnis von Wachsmenge zu scheinbarem Molekulargewicht.

Nr.	Alkohol Vol. %	Wachs		$\frac{W}{M} \cdot 254 \cdot 1000$
		mg/l	Molekulargewicht aus Jod-Verbrauch berechnet	
1	47,7	41	1328	8
2	49,5	18	647	7
3	53,0	39	443	22
4	48,4	21	409	13
5	57,7	38	450	21
6	46,7	36	580	16
7	47,6	31	485	16
8	45,2	16	560	7
9	47,5	19	300	16
10	48,6	21	344	15
11	58,8	73	379	**49**
12	51,9	56	352	**40**

III. Versuche zur Vereinfachung des grossen Analysenganges.

Gegen unser Verfahren wird eingewendet**), dass es zu kompliziert sei, um zu einer allgemein anwendbaren Methode zu werden. Diesem Einwand konnten wir uns im Hinblick darauf, dass die meisten Untersuchungslaboratorien noch vorwiegend makrochemisch arbeiten, nicht verschliessen. Es war daher unser Bestreben, das Verfahren nach Möglichkeit zu vereinfachen.

1. Bestimmung des direkten Jodverbrauches.

Da das Wachs in erster Linie durch seinen Jodverbrauch charakterisiert wird, war es naheliegend, nach einer sich direkt auf die Jodaddition

*) Die Laufnummern sind mit den Beispielen der Tab. 1 nicht identisch; dies gilt auch für die folgenden Tabellen.

**) Auf zwei unwissenschaftliche Aeusserungen glauben wir nicht eintreten zu sollen, um so mehr als sie vorwiegend in Fälscherkreisen Beachtung gefunden haben.

stützenden Methode zu suchen. Zu diesem Zweck wurden Serien von Kirschwasserproben genau nach der Vorschrift für die Bestimmung ätherischer Oele nach *Sanglé-Ferrière* und *Cuniasse*[7]) jodiert.

Der Jodverbrauch (mg Jod, bezogen auf 1 Liter Kirsch) schwankte von Werten unter 100 bis zu mehreren Hunderten (Tab. 4). Dies ist ohne weiteres verständlich, weil nicht nur Substanzen mit Doppelbindungen, sondern auch oxydable Körper Jod verbrauchen. Um diese Substanzen auszuschalten, ätherten wir Kirsch direkt aus und bestimmten den Jodverbrauch des Aetherrückstandes.

Tab. 4.

Jodverbrauch bei verschiedener Aufarbeitung.

Nr.	Methyl-alkohol Vol. ‰ abs. Alk.	Wachs mg/*l*	Wachs Molekular-gew. aus Jod-Verbr. berechnet	$\frac{W}{M} \cdot \frac{254 \cdot 1000}{}$	Jod-Verbrauch mg Jod/*l* Kirsch direkt	Aetherextrakt, verdampft bei t 100° p 720 mm	Aetherextrakt, verdampft bei t 80° p 16 mm	Aetherextrakt, verdampft bei t 120° p 16 mm	Petrolätherextrakt verdampft bei t 80° p 16 mm	Petrolätherextrakt verdampft bei t 120° p 16 mm
1	6	21	347	21	270	84	—	—	—	—
2	6	22	281	20	298	66	—	—	—	—
3	6½	25	365	17	486	56	—	—	—	—
4	5½	26	338	20	160	44	—	—	—	—
5	5½	22	318	18	276	41	—	—	—	—
6	5	19	300	16	200	55	43	—	46	11
7	5	12	343	9	132	46	42 41	10	45	12 7 6
8	3½	16	412	10	128	12	—	—	—	—
9	3	14	338	10	—	20	—	—	—	—
10	3	9	326	7	84	32	—	—	—	—
11	3	16	389	10	122	30	—	—	—	—
12	3	17	391	11	216	15	—	—	—	—

Zu diesem Zweck wurden 50 cm³ Kirsch mit 120 cm³ Wasser versetzt und dreimal ausgeäthert, das erste Mal mit 30 cm³, das zweite Mal mit 20 cm³ und das dritte Mal mit 15 cm³ peroxydfreiem Aether. Die drei Aetherauszüge wurden in einem zweiten Scheidetrichter vereinigt und dreimal mit je 20 cm³ Wasser gewaschen, der Aether mit etwas Natriumsulfat versetzt, in ein 100-cm³-Glasstopfenfläschchen filtriert und auf dem Wasserbad abdestilliert. Die letzten Aetherreste wurden mit dem Gebläse entfernt.

Der Aetherextrakt wurde mit 5 cm³ 96%igem Alkohol versetzt und mit 2 cm³ eines Gemisches gleicher Teile einer Lösung von 5 g Jod und einer solchen von 6 g Mercurichlorid in je 100 cm³ 96%igem Alkohol während 3 Stunden im Dunkeln jodiert. In gleicher Weise wurde ein Blindversuch mit 5 cm³ Alkohol angesetzt. Die Rücktitration mit 0,01 n-Thiosulfatlösung erfolgte nach Zufügen von 5 cm³ Wasser und 2 cm³ 10%iger Jodkaliumlösung.

$$\text{mg Jod}/l \text{ Kirsch} = \text{cm}^3\ 0{,}01 \text{ n-Thiosulfat} \times 20 \times 1{,}27.$$

[7]) Schweiz. Lebensmittelbuch, IV. Aufl., S. 326.

Traten unter diesen Versuchsbedingungen noch erhebliche Schwankungen auf, so waren die Werte doch um etwa eine Zehnerpotenz niedriger als bei der direkten Bestimmung im Kirsch und bewegten sich in der Grössenordnung der im grossen Analysengang anfallenden Wachsmengen. In einzelnen Fällen trat sogar Uebereinstimmung ein. Es schien daher aussichtsreich, diesen Weg weiter zu beschreiten.

Um dem nach dem grossen Analysengang erhaltenen und zur Bestimmung des Jodverbrauches verwendeten Wachs näherzukommen, wurde zunächst bei der Gewinnung des Rohbuketts die Bisulfitbehandlung wieder eingeschaltet. Dadurch wurden die ebenfalls Jod verbrauchenden Aldehyde entfernt. Ferner wurde zur völligen Beseitigung der im Rohbukett enthaltenen höheren Alkohole und schwerflüchtiger Bukettanteile eine Vakuumbehandlung eingeschaltet, zunächst bei einer Temperatur von 80°, später bei 120°.

Dabei ergab sich folgende Arbeitsvorschrift:

100 cm³ Kirsch wurden mit 200 cm³ Wasser versetzt und einmal mit 50, dann zweimal mit 20 cm³ Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit 5 cm³ 10%iger Bisulfitlösung, dann mit 5 cm³ 10%iger Natriumhydroxydlösung und zweimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde der Rückstand $^1/_2$ Stunde bei 80° bzw. 120° einem Vakuum von 18 mm Hg (Wasserstrahlpumpe) ausgesetzt, der Extrakt mit 10 cm³ Alkohol aufgenommen und mit 5 cm³ 10fach verdünnter Jodsublimatlösung während $1^1/_2$ Stunden im Dunkeln jodiert und der Jodüberschuss mit 0,01 n-Thiosulfat zurücktitriert. Die erhaltenen Werte in cm³ $\times$ 1,27 ergeben mg Jod/*l* Kirsch.

Die bei zwei Proben (schwache Verschnitte) erhaltenen Werte für den Jodverbrauch gehen aus Tab. 4 (Nr. 6 und 7) hervor.

Die Werte zeigen, dass durch diese Behandlung schon bei 80° eine Reduktion des Jodverbrauches um ca. $^1/_3$ eintritt und nach der Behandlung bei 120° sogar ein Wert erhalten wird, der mit dem dem Wachs zukommenden Jodverbrauch vergleichbar ist.

Da, wie die unten beschriebenen Versuche (Abschnitt IV, Ziff. 4 und 6) mit Kirschenhäuten zeigen, die Hauptmenge der ungesättigten Wachsbestandteile auch vollkommen petrolätherlöslich sind, untersuchten wir ebenfalls Petrolätherextrakte auf ihren Jodverbrauch. Petroläther ist insofern vorteilhafter als Aether, als polare Verbindungen darin kaum löslich sind und das Reinigungsverfahren dadurch abgekürzt werden kann. Als Nachteil stehen die mit Petroläther leicht auftretenden Emulsionen im Wege. Auch hier wurde eine Vakuumbehandlung bei 80° und 120° eingefügt. Die Arbeitsweise war folgende:

Eine Mischung von 100 cm³ Kirsch und 100 cm³ Wasser wurde einmal mit 50 cm³, dann zweimal mit 10 cm³ Petroläther behandelt, der Petrolätherauszug einmal mit 20 cm³ und zweimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen

und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Petroläthers wurde der Rückstand in der zur Gewinnung des Aetherextraktes oben beschriebenen Weise dem Vakuum ausgesetzt und nach der gleichen Vorschrift jodiert.

Der Jodverbrauch für die untersuchten Kirschproben ist ebenfalls aus Tab. 4 (Nr. 6 und 7) ersichtlich.

Die Zahlen sind ähnlich denen, welche bei den Aetherextrakten festgestellt worden sind.

Diese Versuche sollen lediglich zeigen, dass auch in dieser Richtung eine brauchbare Abkürzungsmöglichkeit des grossen Analysenverfahrens liegt.

2. Direkte Bestimmung des Wachses.

Es wurde auch versucht, die oben erhaltenen, gereinigten Aetherextrakte direkt zur Wägung zu bringen. Da nur von 100 cm³ Kirsch ausgegangen worden ist, sind diese Werte sehr klein und bergen daher grosse Fehler in sich, immerhin liegen sie in der Grössenordnung der nach dem grossen Analysenverfahren erhaltenen Zahlen:

	Wachs	
	nach dem grossen Analysenverfahren	direkt
	mg/l	mg/l
Kirsch 1	12	23
Kirsch 2	19	28

3. Jodabsorption der Birektifikatorfraktionen.

Da nach den unter Ziff. 1 und 2 erwähnten Versuchen es selbst nach Abtrennen oxydabler Substanzen (vor allem Aldehyde) erst nach sehr robuster Behandlung möglich war, Annäherungswerte an die Wachsmengen zu erhalten, musste angenommen werden, dass neben Wachs und Aldehyden offenbar noch andere jodverbrauchende Substanzen im Kirsch auftreten würden. Dafür sprach auch der Nachweis von Eugenol bzw. Isoeugenol, der im Abschn. IV, Ziff. 6 beschrieben wird.

Zunächst interessierte uns, festzustellen, wo die als Wachs bezeichnete Komponente bei der fraktionierten Destillation des Kirschwassers auftritt. In der steten Absicht, das Verfahren zu vereinfachen, bestimmten wir das Jodabsorptionsvermögen der Mickofraktionen, die bei der Handelsanalyse ohnehin anfallen. Bei seinen Versuchen zur Bestimmung des Estergehaltes der einzelnen Fraktionen hat *G. Bonifazi*[8]) diese Frage ebenfalls berührt. Er stützte sich vorwiegend auf die Fraktionen 4 und 8 (Rückstand) und bestimmte nach der Verseifung im Rückstand den Jodverbrauch direkt, in der Fraktion 4 (allenfalls 5) im Chloroformauszug. Wir versuchten das Verfahren von *Bonifazi* zu übernehmen, es war jedoch schwierig, reproduzierbare Werte zu erhalten, weil besonders die ersten Fraktionen negative Zahlen aufwiesen, die auf Oxydationsprozesse schliessen liessen. Demnach stellten die erhaltenen Werte die Bilanz aus Reduktions- und Oxydationsvorgängen dar. In verschiedenen Versuchsreihen, auf deren Wiedergabe wir

[8]) Mitt. **22**, 21 (1931).

im Interesse der Raumersparnis hier verzichten, haben wir die Nebeneinflüsse ausgeschaltet und schliesslich folgendes Verfahren entwickelt:

100 cm³ Kirsch werden auf 45 Vol.% Alkohol eingestellt, mit 20 cm³ Wasser versetzt und im Birektifikator fraktioniert. Es werden 7 Fraktionen zu 15 cm³ abgetrennt. Jede Fraktion soll während ca. 15 Minuten übergehen. Der Destillationsrückstand im Kolben, der ebenfalls 15 cm³ beträgt, wird in einen Erlenmeyerkolben gegossen und der Kolben mit 5 cm³ Alkohol nachgespült, die zum Rückstand gegeben werden. Darauf wird in der Apparatur Wasser nachdestilliert bis 10 cm³ übergegangen sind, um die noch im Birektifikator und im Kühler haftengebliebenen Anteile herauszuspülen. Diese 10 cm³ Wasser werden ebenfalls zum Destillationsrückstand (8) hinzugefügt. Nun werden die Fraktionen 1 bis 4 mit je 50 cm³ Wasser versetzt, alle 8 Fraktionen mit je 10 cm³ Chloroform im Scheidetrichter durchgeschüttelt und mit Ausnahme der 4. Fraktion die Chloroformlösungen, nach Trennung der Schichten, durch Faltenfilter in 100 cm³ fassende Glasstopfenflaschen filtriert. Bei der 4. Fraktion wird die Chloroformlösung in ein Reagensglas filtriert, vom Filtrat 5 cm³ in eine 100 cm³ fassende Glasstopfenflasche abpipettiert und 5 cm³ reines Chloroform zugefügt, um ebenfalls ein Volumen der Chloroformlösung von 10 cm³ zu erreichen. Hierauf wird in allen Chloroformlösungen die Jodaddition bestimmt. Man lässt aus einer Mikrobürette zum Inhalt der Flasche 5 cm³ einer Lösung, bestehend aus gleichen Teilen 0,5%iger Jod- und 0,6%iger Mercurichloridlösung in 96%igem Alkohol, zufliessen. Die Jodierung soll während 1½ Stunden im Dunkeln vorsichgehen. Nach Ablauf dieser Zeit werden 5 cm³ 10%iger Kaliumjodidlösung zugefügt und der Jodüberschuss mit 0,01 n-Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator zurücktitriert. Nach der 1., 4. und 8. Fraktion wird jeweils ein Leerversuch mit 10 cm³ Chloroform eingeschaltet. Bei der 4. Fraktion wird der gefundene Jodverbrauch mit zwei multipliziert. (Bei dieser Fraktion ist die Verdünnung der extrahierten Stoffe auf die Hälfte deshalb notwendig, weil diese Fraktion meist einen hohen Jodverbrauch aufweist. Würde daher die ganze Fraktion verwendet, so würde ein viel geringerer Jodüberschuss als bei den anderen Fraktionen resultieren, und eine vollständige Absättigung der ungesättigten Verbindungen wäre nicht mehr gewährleistet).

Der gefundene Jodverbrauch wird in cm³ 0,01 n-Jodlösung pro Fraktion und in mg Jod pro Liter Kirsch von 45 Vol.% Alkohol angegeben.

$$\text{mg Jod} = \text{cm}^3\ 0{,}01\ \text{n-Jodlösung} \times 1{,}27.$$

Da das Gewicht der jodverbrauchenden Substanzen im Gegensatz zum grossen Analysengang hier nicht bestimmt wird, muss von der Berechnung des Aequivalentgewichtes Umgang genommen werden.

Chloroform schied beim grossen Analysengang als Extraktionsmittel aus, weil wir dort Wert darauf legten, Wachs, Bukettstoffe und Benzylalkohol gleichzeitig zu isolieren und daher einem unspezifischen, leicht flüchtigen Lösungsmittel den Vorzug geben mussten. Hier jedoch benötigen wir ein spezifisches Lösungsmittel, da uns nur bestimmte (ungesättigte) Verbindungen interessieren. Chloroform genügt dieser Anforderung. Es nimmt vor allem die störenden Aldehyde, die ebenfalls Jod verbrauchen, praktisch nicht auf. Bei Serienuntersuchungen hat es zudem den Vorteil, im Gegensatz zum Aether nicht die obere, sondern die untere Schicht im Scheidetrichter zu bilden und somit ein rasches Arbeiten zu erleichtern.

Die Mickodestillation der III. Auflage des Lebensmittelbuches haben wir bezüglich der Alkoholkonzentration beibehalten, weil Kirschwasser in der Regel zwischen 45 und 48 Vol.% und nicht mit 40 Vol.% gehandelt wird. Bei der Empfindlichkeit der Jodzahl ist es vorteilhaft, möglichst unveränderten Kirsch zu verwenden. Der Vergleich mit dem beim grossen Analysengang anfallenden Wachs, das auf Kirschbranntweinstärke und nicht auf absoluten Alkohol bezogen wird, ist dann zudem eher möglich.

Von einer früheren Aufarbeitung (s. Abschn. IV, Ziff. 4 und 6) lag ein Aether- und Petrolätherextrakt vor. Von diesen beiden Extrakten wurden je 10 cm³ abgemessen, vereinigt und eingedampft. Der gelbe, wachsartige Rückstand (245 mg) wurde in 49 cm³ warmem Alkohol gelöst; 1 cm³ dieser Lösung enthielt somit 5 mg Wachs. Von der Wachslösung wurden 10 cm³ mit 50%igem Alkohol auf 270 cm³ verdünnt und dieser «Wachskirsch» wie üblich im Birektifikator fraktioniert, die einzelnen Fraktionen mit Chloroform ausgeschüttelt und die Jodaddition darin bestimmt. Die Verteilung der jodverbrauchenden Substanzen ist in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5.

Jodverbrauch von «Wachskirschwasser».

Fraktionen	1	2	3	4	5	6	7	8
1. Bestimmung.								
cm³ 0,01 n-Jodlösung .	0,00	0,10	0,20	0,35	0,00	0,00	0,10	1,80
mg Jod im *l* Kirsch von 45 Vol. % Alkohol .	0,00	1,27	2,54	4,45	0,00	0,00	1,27	22,88
2. Bestimmung.								
cm³ 0,01 n-Jodlösung .	0,00	0,10	0,20	0,40	0,00	0,00	0,10	1,80
mg Jod im *l* Kirsch von 45 Vol. % Alkohol .	0,00	1,27	2,54	5,08	0,00	0,00	1,27	22,88

Der Gesamtjodverbrauch betrug somit 2,6 cm³ 0,01 n-Jodlösung, während die zugesetzte Wachsmenge 2,2 cm³ im Vorversuch benötigten. Es bestand also eine Differenz von 0,4 cm³. Durch fraktionierte Destillation des verwendeten Alkohols (Birektifikation einer 45%igen Lösung) wurde festgestellt, dass die Fraktionen 3 und 4 je 0,2 cm³ Jodlösung verbrauchten. Die in den Fraktionen 2 bis 4 des Wachskirsches auftretenden ungesättigten Verbindungen sind also nur zum Teil dem Wachs zuzuschreiben, während der Jodverbrauch der Fraktionen 7 bis 8 ganz auf das Wachs zurückzuführen sein dürfte.

In der folgenden Tab. 6 sind Kirschwässer, Verschnitte, gewöhnliche Branntweine (d. h. Kirschwässer mit mehr als 50% Sprit) und sogenannte Kunstkirschwässer zusammengestellt, die nach diesem Verfahren untersuch worden sind.

Die Versuche der Tab. 6 lassen einige wertvolle Regelmässigkeiten erkennen. Zunächst beobachtet man wie beim «Wachskirsch» ein Ansteigen des Jodverbrauches bis zur 4. Fraktion, dann ein Fallen und hierauf wieder ein Ansteigen bis zur 8. Fraktion. Während aber beim Wachskirsch der grösste Jodverbrauch in der 8. Fraktion auftritt, ist er bei Kirschwässern (Verschnitten usw.) in der 4. Fraktion am grössten. Die bereits oben (Abschn. III, Ziff. 3) ausgesprochene Vermutung, dass ausser Wachs noch mindestens eine andere ungesättigte Substanz im Kirschwasser auftrete, findet damit ihre Erhärtung. Eine solche Komponente dürfte im Eugenol bzw. Isoeugenol (s. Abschn. IV, Ziff. 6) vorliegen.

Eine weitere Regelmässigkeit tritt in quantitativer Hinsicht auf. Der Jodverbrauch steigt nämlich mit dem Methylalkoholgehalt in der Weise, dass Kirschwässer mit einem Methylalkoholgehalt um 6 Vol.$^0/_{00}$ (und mehr) den höchsten Jodverbrauch aufweisen, während er bei Verschnitten, gewöhnlichen Branntweinen und Kunstprodukten, entsprechend dem niedrigen Methylalkoholgehalt, am geringsten ist. Es ist sogar eine gewisse Parallelität zwischen Methylalkoholgehalt und Jodverbrauch unverkennbar. Da, wie unter Ziff. 5 dieses Abschnittes gezeigt werden wird, der Methylalkoholgehalt proportional mit dem Anteil an echtem Kirschwasser steigt, liegt im Jodverbrauch offenbar ein weiteres Mittel vor, die Echtheit eines Kirschwassers zu prüfen.

Die ungesättigten Verbindungen, die den Jodverbrauch des Kirschwassers bedingen, sind sehr stabil. Bei Nr. 2 handelt es sich um ein Kirschwasser aus dem Jahr 1924, bei Nr. 4 bis 12 liegen 1929er Brände vor, Nr. 1 stellt einen 1935er Brand dar, Nr. 3 stammt aus dem Jahr 1938, bei den übrigen Spirituosen liegen ebenfalls jüngere Jahrgänge vor.

In Tab. 6 wurden drei Summen gebildet, nämlich Summe des Jodverbrauches der Fraktionen 2 bis 5, Summe des Jodverbrauches der Fraktionen 6 bis 8 und die Summe der Fraktionen 2 bis 8. Betrachten wir zunächst den gesamten Jodverbrauch. Bei den authentischen und unbeanstandeten Kirschwässern fällt er in keinem Fall unter 45 mg Jod/*l* 45 Vol.%, d. h. 1 mg Jod/Vol.%, bei den unechten liegt er in allen Fällen unter 45 mg, von den schwachen Verschnitten (Nr. 24 und 25) abgesehen, sogar ganz wesentlich unter dieser Grenze. Bei den Spirituosen Nr. 41 bis 52 handelt es sich um Kirschwässer mit bis zu 70% Spritzusatz (Nr. 52).

Bringen wir die 45 mg Jod/*l* mit dem Wachs des grossen Analysenganges, unter Zugrundelegung eines mittleren Molekulargewichtes von 330, in Beziehung, so entsprechen 45 mg Jod

$$45:257 = x:330,$$

x = 58 mg Wachs/*l*. Dieser Wert ist 2mal grösser als die seinerzeit als Minimum eingesetzte Menge und stimmt somit in der Grössenordnung mit dem Wachsgehalt des grossen Analysenganges überein. Die Uebereinstimmung kann nicht vollständig sein, weil noch andere ungesättigte Substanzen mitbestimmt werden. *Die Bestimmung der Jodaddition der Birektifikatorfraktionen führt infolgedessen, soweit das Wachs in Frage steht, zu denselben Ergebnissen wie der grosse Analysengang, jedoch mit bedeutend geringerem Zeitaufwand.* Zudem handelt es sich um ein Verfahren, welches auch das kleinste Laboratorium ohne weiteres übernehmen kann. Selbstverständlich ist der grosse Analysengang spezifischer, weil er das Wachs als Substanz erfasst, es zur Wägung bringt und durch Konstanten identifiziert, während hier nur eine einzige Eigenschaft zur Bestimmung dient.

Ein Vorteil dieses Verfahrens ist darin zu erblicken, dass die ungesättigten Verbindungen in ganz besonderer Art (Steigerung in Fraktion 4 und 8) anfallen. Jede andere Verteilung macht einen Kirsch verdächtig,

Tab. 6.

Jodverbrauch im Chloroformauszug der Birektifikatorfraktionen und im Chloroformauszug des Branntweins.

Nr.	Alkohol Vol. %	Methyl-alkohol cm³ *l* a. A.	Jodverbrauch mg/*l* 45 Vol. %, Fraktionen: 1	2	3	4	5	6	7	8	Summe 2—5	Summe 6—8	Summe 2—8	Jodverbr. direkt mg/*l* 45 Vol. %	cm³ Jodl. für 25 cm³
Authentische Kirschwässer															
1	69,7	8	0,0	0,6	3,2	45,7	2,5	2,5	1,9	3,8	52,0	8,2	60,2	58,2	4,6
2	70,2	7	0,0	0,6	3,8	30,5	3,2	5,1	3,2	9,5	38,1	17,8	55,9	55,8	4,4
3	43,9	9	0,0	0,0	3,8	34,3	5,1	3,8	3,2	5,1	43,2	12,1	55,3	55,8	4,4
4	58,0	6	0,0	1,3	3,8	30,5	5,1	5,1	1,9	3,8	40,7	10,8	51,5	53,3	4,2
5	52,2	6,5	0,0	1,9	3,8	28,0	5,1	5,1	1,9	5,1	38,8	12,1	50,9	50,8	4,0
6	52,7	7	0,0	1,3	4,5	33,0	4,5	5,7	2,5	5,7	43,3	13,9	57,2	58,4	4,6
7	54,5	6	0,0	2,5	4,5	45,7	15,2	14,6	7,6	32,4	67,9	54,6	122,5	132,0	10,4
8	57,2	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	101,8	8,0
9	55,5	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,4	6,8
10	57,2	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55,8	4,4
11	57,5	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	101,8	8,0
12	58,0	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71,2	5,6
Unbeanstandete Kirschwässer															
13	50,1	6	0,0	0,6	5,1	35,0	6,4	3,2	1,3	3,8	47,1	8,3	55,4	55,8	4,4
14	47,9	6	0,0	1,3	4,5	30,5	4,5	3,8	1,9	2,5	40,8	8,2	49,0	48,3	3,8
15	47,9	7	0,0	2,5	9,5	31,1	3,2	3,2	0,6	4,5	46,3	8,3	54,6	—	—
16	48,2	8	0,0	1,3	8,9	35,6	3,2	3,8	1,9	12,7	49,0	18,4	67,4	—	—
17	48,1	7	0,0	2,5	6,4	30,5	5,7	2,5	0,6	4,5	45,1	7,6	52,7	53,3	4,2
18	47,3	5,5	0,0	0,0	2,5	33,7	3,2	0,6	1,3	3,8	39,4	5,7	45,1	—	—
19	44,8	7	0,0	0,0	3,8	33,0	1,9	0,6	1,3	4,4	38,7	6,3	45,0	—	—
20	49,0	6	0,0	1,9	6,4	38,1	1,3	1,3	5,1	8,9	47,7	15,3	63,0	66,0	5,2
21	54,6	5,5	0,0	2,5	7,0	27,3	0,0	1,3	1,3	6,4	36,8	9,0	45,8	—	—
Kirschwasser-Verschnitte															
22	48,6	3	0,0	0,0	1,9	17,8	1,3	1,3	1,9	3,2	21,0	6,4	27,4	25,4	2,0
23	48,4	3	0,0	1,9	3,8	16,5	0,6	0,0	1,9	2,5	22,8	4,4	27,2	—	—

24	51,1	4	0,0	0,0	3,8	24,1	1,3	2,5	1,3	4,5	29,2	8,3	37,5	—	—
25	47,8	5	0,0	0,0	1,3	29,2	2,5	1,3	1,3	2,5	33,0	5,1	38,1	—	—
26	45,5	4	0,0	0,6	3,2	13,3	3,2	2,5	1,3	5,7	20,3	9,5	29,8	30,5	2,4
27	46,6	3	0,0	1,3	1,9	11,4	2,5	1,3	0,0	3,2	17,1	4,5	21,6	—	—
28	44,7	3	0,0	0,6	2,5	11,9	1,9	1,9	1,3	2,5	16,9	5,7	22,6	—	—
29	44,3	3	0,0	0,6	2,5	14,0	2,5	1,3	1,3	1,9	19,6	4,5	24,1	—	—
30	48,1	3,5	0,0	0,6	1,9	16,5	3,8	3,2	0,6	2,5	22,8	6,3	29,1	—	—
Gewöhnliche Branntweine															
31	58,8	2,5	0,0	0,0	7,0	11,4	3,2	2,5	0,0	0,0	21,6	2,5	24,1	—	—
32	41,2	2	0,0	0,0	2,5	6,4	1,9	0,6	0,6	2,5	10,8	3,7	14,5	15,2	1,2
33	44,6	1,5	0,0	0,0	1,3	5,1	0,6	0,0	0,0	1,9	7,0	1,9	8,9	—	—
Kunstkirschwässer															
34	49,9	3,5	0,0	1,9	2,5	22,8	3,8	0,0	0,0	4,5	31,0	4,5	35,5	—	—
35	47,8	3	0,0	0,0	2,5	24,2	2,5	1,3	0,6	1,9	29,2	3,8	33,0	—	—
36	47,4	3	0,0	0,0	4,5	14,0	3,2	1,3	1,3	1,9	21,7	4,5	26,2	—	—
37	47,3	3,5	0,0	2,5	2,5	14,0	0,6	0,0	0,0	3,2	19,6	3,2	22,8	—	—
38	47,0	3	0,0	1,3	1,9	14,0	1,9	2,5	1,9	3,2	19,1	7,6	26,7	—	—
39	43,9	3	0,0	0,6	4,5	15,2	3,2	1,3	0,0	3,2	23,5	4,5	28,0	27,9	2,2
40	45,1	3	0,0	0,0	2,5	14,0	2,5	1,3	0,0	1,9	19,0	3,2	22,2	—	—
41	47,5	2,5	0,0	0,0	1,3	10,8	2,5	0,6	0,0	0,6	14,6	1,2	15,8	15,2	1,2
42	47,6	2,5	0,0	0,0	0,6	10,2	3,2	0,0	0,0	0,6	14,0	0,6	14,6	15,2	1,2
43	47,6	2	0,0	0,6	2,5	8,3	1,3	0,6	1,3	2,5	12,7	4,4	17,1	17,8	1,4
44	60,3	2	0,0	0,0	3,2	15,2	0,0	0,0	1,3	1,9	18,4	3,2	21,6	—	—
45	47,2	2	0,0	0,0	3,2	14,0	3,2	1,9	0,0	1,9	20,4	3,8	24,2	—	—
46	47,1	2	0,0	0,0	2,5	8,9	1,3	0,0	0,0	3,8	12,7	3,8	16,5	—	—
47	44,3	2,5	0,0	0,0	2,5	10,2	1,9	1,3	0,0	2,5	14,6	3,8	18,4	—	—
48	54,5	2	0,0	0,6	2,5	6,4	0,6	1,3	0,0	1,9	10,1	3,2	13,3	—	—
49	48,9	2	0,0	0,6	1,9	7,6	1,3	0,6	0,0	1,3	11,4	1,9	13,3	—	—
50	47,5	1,5	0,0	0,0	1,3	7,6	0,6	0,6	0,0	1,9	9,5	2,5	12,0	12,1	0,8
51	44,4	2	0,0	0,0	3,2	10,2	1,9	0,0	0,6	3,2	15,3	3,8	19,1	—	—
52	49,1	1,5	0,0	0,0	1,9	7,6	1,3	0,0	0,0	0,0	10,8	0,0	10,8	11,7	0,9

selbst, wenn der Summenwert von 45 mg/*l* erreicht ist. Ein weiteres Charakteristikum ergibt sich beim Betrachten der Summen des Jodverbrauches der Fraktionen 2 bis 5 und 6 bis 8. Es zeigt sich, dass die erstere ein Mehrfaches der letzteren beträgt. Darin besteht eine weitere Schwierigkeit für die Fälscher, ihre Produkte auf diese analytischen Anforderungen einzustellen.

Einer besonderen Erwähnung bedarf noch Nr. 31 der Tab. 6.

Auffällig ist das Fehlen einer ungesättigten Substanz in den Fraktionen 7 und 8. Hier handelt es sich um einen sogenannten *Warmverschnitt*, der durch nochmalige Destillation des Maischenrückstandes nach Zusatz von Sprit erhalten wurde. Es ist uns schon bei Analysen nach dem grossen Verfahren, welche die Charakterisierung des Wachses durch Jodaddition und Verseifung einschliesst, eine besondere Eigenschaft des Wachses von Warmverschnitten aufgefallen. Wir hoffen, später auf diese Frage näher eintreten zu können.

Dass bei einer Spirituose mit 70% Spritzusatz (Nr. 52) kaum mehr Wachs anfällt, bedarf keiner weitern Erörterung.

Mit den 45 mg Jod/*l* 45 Vol.% dürfte der für echte Kirschwässer in Frage kommende Minimalwert wohl erreicht sein. Nach oben können erhebliche Schwankungen eintreten wie Nr. 7, 8 und 11 zeigen. Auf Grund unserer Erfahrungen mit dem Wachsgehalt in Kirschwässern kann dies nicht überraschen. Wir haben eingangs darauf hingewiesen. Dass diese Schwankungen nach oben auch beim direkten Jodverbrauch (Chloroformauszug) auftreten, spricht weiter dafür, dass das Wachs hierbei offenbar eine wichtige Rolle spielt.

Als Vorprüfung des Jodabsorptionsvermögens haben wir folgende Methode ausgearbeitet:

Die Menge Kirsch, die 25 cm³ von 45 Vol.% Alkohol ($\frac{1125}{a}$ cm³, wobei a der Alkoholgehalt des Kirschwassers bedeutet) entspricht, wird in einem 250 cm³ fassenden Scheidetrichter mit 50 cm³ Wasser versetzt und zweimal mit je 7 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Zur raschen Trennung der Schichten können einige Tropfen gesättigter Kochsalzlösung zugesetzt werden. Nach der zweiten Ausschüttelung muss die wässrige Phase vollkommen klar sein. Beide Chloroformauszüge werden durch das gleiche Faltenfilter von ca. 9 cm ∅ filtriert und das Filter mit 2 bis 3 cm³ Chloroform nachgespült. In dieser Chloroformlösung wird die Jodaddition analog wie bei den Birektifikatorfraktionen bestimmt, mit dem Unterschied, dass hier die Chloroformlösung während zwei Stunden jodiert wird. Der Leerversuch wird mit 15 cm³ Chloroform angesetzt.

mg Jod/*l* 45 Vol.% Kirsch = cm³ 0,01 n-Jodlösung × 40 × 1,27.

Wie Tab. 6 zeigt, ist die Uebereinstimmung mit den Werten, die aus der Summe der Jodaddition der Fraktionen 2 bis 8 erhalten werden, durchaus befriedigend.

Wir schliessen diesen Teil ab, indem wir noch ein Beispiel mitteilen, wie sich der Jodverbrauch bei *Kirschwässern aus gezuckerten Maischen* verhält. Bei dieser Versuchsreihe sind wir von denselben Kirschen ausgegangen, die das eine Mal ohne Zusatz, das andere Mal mit 10 bzw. 50% Fremdzucker eingemaischt worden waren. Das Ergebnis war folgendes:

Echter Kirsch	50,8 mg Jod/*l*	45 Vol.%
Kirsch aus Maische mit 10% Zuckerzusatz	30,5 mg Jod/*l*	45 Vol.%
Kirsch aus Maische mit 50% Zuckerzusatz	7,6 mg Jod/*l*	45 Vol.%

Wir haben in Arbeit VI gezeigt, dass das Aequivalentgewicht des Wachses aus Destillaten von gezuckerten Maischen höher ist als bei echten Kirschwässern, d. h. dass ein solches Wachs weniger Jod verbraucht als normales Wachs. Obige Versuchsreihe bestätigt somit den seinerzeitigen Befund in eindeutiger Weise.

4. Spektrophotometrische Bestimmung des Benzylalkohols.

In früheren Arbeiten[9]) wurde gezeigt, dass Benzylalkohol im Gebiet zwischen 270 und 240 mμ charakteristische Absorptionsbanden aufweist. Da das Chemische Laboratorium der Stadt Zürich über Spektrographen verfügt, war es naheliegend, den Benzylalkohol in der Bukettfraktion spektrophotometrisch zu bestimmen, was gegenüber der etwas zeitraubenden Methode der Bestimmung als Benzoesäure ein bedeutend rascheres Arbeiten, besonders bei Serienuntersuchungen erlaubt.

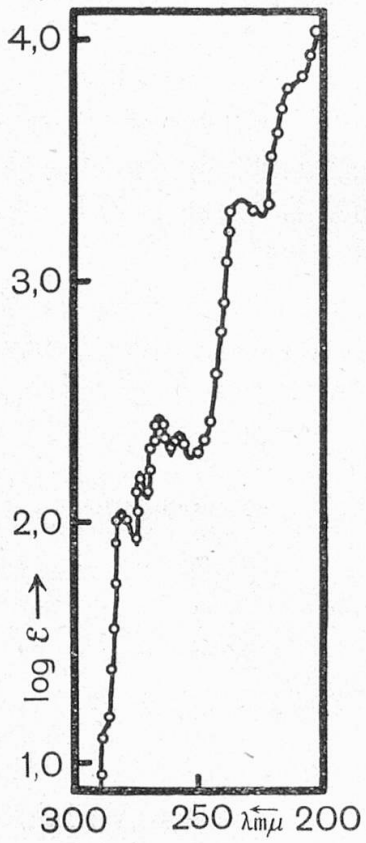


Fig. 2.
Benzylalkohol in Hexan
c = 0,0131 und 0,00026 molar.

Die Absorption von Benzylalkohol in Hexan wurde nochmals bis ins kurzwellige Ultraviolett gemessen. Der Benzylalkohol wurde durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt und die zuletzt bei 108—109° (14 mm) übergehende Fraktion zur Aufnahme verwendet (Sdp. 725 mm 202,5°). Die erhaltene Absorptionskurve (Fig. 2) bestätigt das Vorhandensein der vier Banden bei 281, 273, 264 und 258 mμ und zeigt ausserdem im kurzwelligen Ultraviolett ein neues schwaches Band bei 233 mμ (log ε = 3,33). Zur analytischen Bestimmung des Benzylalkohols wurden die drei langwelligen Banden bei 281, 273 und 264 mμ benützt, wobei im Bedarfsfalle (z. B. bei geringen Substanzenmengen) auch noch das kurzwellige Band hinzugezogen wurde.

Methodik: Das im Analysengang bei der Hochvakuumdestillation vom Wachs abgetrennte Destillat wird (am besten über Nacht) mikroverseift, mit Wasser versetzt und durch Ausäthern der alkalischen Lösung die Alkohole abgetrennt. Sie werden nach Verdunsten des Aethers in 20 cm³ Hexan aufgenommen und diese Lösung spektro-photometriert.

Da wir nach der Methode von *Henri*[9a]) arbeiten, kann die gesuchte Konzentration des Benzylalkohols aus der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \cdot \log \frac{t}{t_0}$$

ermittelt werden, worin ε die molare Extinktion, n den Schwarzschildschen Faktor (= 0,9), c die molare Konzentration, d die Schichtdicke in cm und t bzw. t_0 die Expositionszeiten für Lösung und Lösungsmittel bedeuten.

[9]) *H. Mohler* und *J. Pólya*, Helv. **19**, 1222 (1936); **20**, 96 (1937).
[9a]) *H. Mohler*, Lösungsspektren, Jena (1937).

Aus obiger Gleichung ergibt sich die molare Konzentration

$$c = \frac{n}{\varepsilon \cdot d} \cdot \log \frac{t}{t_o},$$

wobei für log ε nacheinander die Werte für die Maxima der Benzylalkoholkurve (2,03, 2,20, 2,42, 3,33), für d und $\frac{t}{t_o}$ die entsprechenden Werte aus der Aufnahme der zu bestimmenden Lösung einzusetzen sind.

Um die Brauchbarkeit dieser Bestimmung im Vergleich zur titrimetrischen Methode zu prüfen, wurden folgende Parallelbestimmungen ausgeführt.

a) 32,22 mg Benzylalkohol wurden in 30 cm^3 Hexan gelöst und diese Lösung spektrophotometriert. Aus der erhaltenen Kurve ergab sich auf Grund der drei langwelligen Maxima ein Benzylalkoholgehalt von 31,98 bzw. 32,26 bzw. 32,19 mg. Mittel = 32,14 mg. Ein aliquoter Teil der Hexanlösung wurde verdampft, der Rückstand mit Kaliumpermanganat zu Benzoesäure oxydiert und diese nach der Sublimation titriert. Erhalten: 29,7 mg Benzylalkohol.

b) Es wurde eine Mischung von 3,2453 g Isoamylalkohol und 0,3788 g Benzylalkohol hergestellt. Von dieser Mischung wurden 1,295 g (enthaltend 135 mg Benzylalkohol) wie beim Kirschanalysengang im Wasserstrahlvakuum bei 60° destilliert. Der Destillationsrückstand wurde gewogen (160 mg), ein Teil in Hexan aufgenommen und spektrophotometriert, in einem anderen Teil der Benzylalkohol als Benzoesäure bestimmt. Im ersten Fall wurden 132,1 mg, im zweiten Fall 131,6 mg Benzylalkohol gefunden.

c) Bei vier Kirschwässern des Handels wurde in der bei der Hochvakuumdestillation vom Wachs abgetrennten Bukettfraktion der Benzylalkohol nebeneinander spektrophotometrisch und als Benzoesäure titrimetrisch bestimmt. Es wurden die folgenden Werte erhalten:

	Benzylalkohol	
	spektrophotometrisch mg/l	als Benzoesäure bestimmt mg/l
Kirsch 1	25,2	24,7
Kirsch 2	16,8	17,0
Kirsch 3	25,2	26,0
Kirsch 4	13,0	13,2

5. *Methylalkohol.*

Wir konnten beobachten, dass Kirschwässer, die unserem Verfahren gegenüber nicht analysenfest waren, sich in der Regel auch durch niedrige Methylalkoholwerte auszeichneten. Obschon dieser Alkohol von vereinzelten Laboratorien bei der Handelsanalyse mitbestimmt wurde, scheint man ihm für die Beurteilung des Kirschwassers, mit Ausnahme eines Laboratoriums, wenig Bedeutung beigemessen zu haben. Nachdem seit den grundlegenden Arbeiten von *Th. von Fellenberg* bekannt ist, dass der Methylalkohol in alkoholischen Flüssigkeiten, die durch Vergärung zuckerhaltiger Lösungen entstanden sind, aus dem Pektin und dem Protopektin, beim

Kirschwasser somit aus den Kirschen selbst stammt, ermunterten uns die geringen Mengen Methylalkohol in verdächtigen Proben, diese Frage näher zu studieren.

Der Grund, weshalb diese Komponente, die auf verhältnismässig einfache Weise bestimmt werden kann, bei der Begutachtung von Kirschwasser bisher kaum berücksichtigt wurde, mag wohl darin liegen, dass in der Literatur nur vereinzelte authentische Angaben zu finden sind und die Mindestanforderung des Lebensmittelbuches so niedrig gehalten ist, dass ihr offenbar auch Fälschungen genügen können.

In seiner eingehenden Arbeit über Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol[10]) hat *Fellenberg* nur ein einziges Kirschwasser aufgeführt, dessen Methylalkohol, auf absoluten Alkohol berechnet, zu 6 Vol.‰ bestimmt worden war. Dieser Wert eines garantiert echten Kirschwassers fand Eingang in das neue Handbuch der Lebensmittelchemie[11]). Angeregt, diese Frage weiter zu studieren, wurden wir auch durch eine neuere Arbeit «Ueber das Vorkommen und die Bestimmung von Methylalkohol in Gärungsprodukten»[12]). Darin wird der Methylalkoholgehalt von süssen und sauren Kirschen, mit oder ohne Kernen vergoren, zu 0,5 bis 1 Vol.%, bezogen auf Alkohol von 90 Vol.% angegeben, d. h. 5,6 bis 11 Vol.‰, auf absoluten Alkohol berechnet[13]). Der Minimalwert dieser Arbeit ist nun beinahe 100% grösser als der des Lebensmittelbuches und stimmt, wenn berücksichtigt wird, dass nach verschiedenen Methoden gearbeitet worden war, mit dem von *Fellenberg* ermittelten Wert von 6 Vol.‰ gut überein.

Dass man offenbar mit einem Mindestwert von rund 6 Vol.‰ rechnen kann, geht auch aus unseren Untersuchungen hervor. Wir bestimmten in 10 aus dem Jahre 1929 stammenden Kirschwässern den Methylalkoholgehalt[14]) (Tab. 7). In Tab. 7 sind ausserdem zwei authentische Kirschwässer, die uns von amtlicher Seite zur Verfügung gestellt wurden, aufgeführt, 11 = 1934er Kirsch, 12 = Typmuster aus 1928er und 1929er Kirschen, ferner ist ein Testkirsch, Gemisch aus 13 authentischen Kirschwässern (13) in die Tabelle aufgenommen.

In zwei Proben, die zur Reihe der Tabelle 7 gehören und aus der gleichen Brennerei stammen, fanden wir Methylalkoholwerte von 5 und 4,5, bei einem Gehalt von höheren Alkoholen von 4,1 und 3,0. Da bei den amtlichen Versuchen des Jahres 1929 auch mit Zucker versetzte Maischen destilliert worden waren und die Numerierung der uns überlassenen Proben nicht eindeutig ist, lassen wir diese Werte zunächst ausser Diskussion.

---

10) Mitt. **4**, 122 (1913).
11) **7**, 588 (1938).
12) *H. Jauker*, Diss. Tartu (1937).
13) *J. Wolf*, Z. U. N. G. **4**, 391 (1901).
14) S. Mitteilung I. Wir sind nicht sicher, inwieweit die Nummern der Tab. 7 mit den Laufnummern der Tab. 4 und 5 der I. Mitteilung übereinstimmen. Sichere Rückschlüsse sind daher nicht möglich. Der Vorrat einiger Proben war erschöpft. Der Methylalkoholgehalt wurde nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches bestimmt. Der Aethylalkoholgehalt wurde wegen beschränkten Untersuchungsmaterials meist im Kirsch direkt (pyknometrisch) ermittelt.

Tab. 7.
Methylalkoholgehalt authentischer Kirschwässer.

Nr.	Alkohol Vol. %	In 1 *l* absoluten Alkohols		Methylalkohol / Höhere Alkohole
		Methylalkohol cm³	Höhere Alkohole cm³	
1	59,5	6,5	2,2	2,9
2	57,5	7	1,6	4,4
3	58,0	6	3,1	1,9
4	52,2	6,5	2,9	2,2
5	52,7	7	2,9	2,4
6	52,0	6,5	2,7	2,4
7	54,5	6	2,7	2,2
8	57,2	6	1,9	3,2
9	55,5	6	1,8	3,3
10	57,2	6,5	2	3,2
11	56,0	7	3,5	2,0
12	58,8	6,5	2,3	2,8
13	40,0	6,5	2	3,2
14	70,2	7,5	1,3	5,8
15	69,7	8	1,9	4,2

Möglicherweise stammen sie von Kirschwässern aus fremdzuckerhaltigen Maischen. Jedenfalls sank bei einem Laboratoriumsversuch der Methylalkoholgehalt von 7 über 6,5 auf 4,5, wenn der Maische 10 bzw. 50% Zucker zugesetzt wurde, während der Gehalt an höheren Alkoholen auf 5,5 Vol.‰ stieg[15]).

Von einem Liebhaberbrenner, der lediglich für den Eigenbedarf brennt, erhielten wir ein rektifiziertes Destillat (1938), das 9 Vol.‰ Methylalkohol und 2,4 Vol.‰ höhere Alkohole aufwies. Nr. 14 entstammt einem 1924er, Nr. 15 einem 1935er Brand.

Fasst man die vorstehenden Ausführungen zusammen, so erscheint der Schluss, dass der Methylalkoholgehalt reingehaltener Kirschwässer in der Regel nicht unter 6 Vol.‰, bezogen auf absoluten Alkohol, liegt, durchaus berechtigt. Zu demselben Ergebnis sind neuerdings *W. Zimmermann* und *L. Malsch* gelangt[16]). Sie fanden bei 6 selbsthergestellten Kirschwässern Werte von 4,9 bis 6,5 Vol.‰, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass es sich um Destillate handelte, deren Maischen Milchsäure bzw. Zitronensäure bzw. Phosphorsäure bzw. Schwefelsäure zugesetzt worden waren. Zudem erfolgten die Methylalkoholbestimmungen nicht nach der in der Schweiz üblichen Methode. Die Werte von *Zimmermann* und *Malsch* wurden daher ebenfalls nicht in die Tabelle aufgenommen. Aber deren Unter-

[15]) Versuchsanordnung s. Mitteilung VI. Die Abtrennung von Vor- und Nachlauf war den praktischen Verhältnissen nur kleinversuchsmässig angepasst, weshalb wir auch diese Werte nicht in die Tabelle aufgenommen haben.

[16]) Z. U. L. **73**, 165 (1937).

suchungen sind für uns insofern besonders wertvoll, als sie zeigen, dass bei der Destillation der Kirschenmaischen und Kirschenbranntweine der Methylalkohol der einzelnen Fraktionen keinen besonderen Unterschied aufweist, dass also der Methylalkohol dem Aethylalkohol gut anhaftet. Diese Versuche, die wir übrigens bestätigen konnten, begegnen im voraus dem Einwand, zu niedriger Methylalkohol sei auf eine allfällige anormale Destillation zurückzuführen.

In den folgenden Tabellen 8 bis 11 finden sich Werte von Handelskirschwässern, die im Zusammenhang mit der Spirituosenaffäre untersucht worden waren.

Tab. 8.

Methylalkohol nicht beanstandeter Kirschwässer.

Nr.	Alkohol Vol. %	In 1 *l* absoluten Alkohols		Methylalkohol / Höhere Alkohole
		Methylalkohol cm³	Höhere Alkohole cm³	
1	54,6	5,5	1,9	2,9
2	46,9	6,5	2,1	3,1
3	50,1	6	2,8	2,1
4	49,0	6	2,5	2,4
5	47,2	6	2,4	2,5
6	47,9	7	3,0	2,3
7	48,1	7	3,0	2,3
8	48,2	8,5	2,4	3,5
9	47,9	6	1,6	3,7
10	44,8	6,5	1,8	3,6
11	47,3	5,5	1,6	3,4

Tabelle 8 weist Analysen von Kirschwässern auf, die wir nicht beanstandet haben. Teils handelt es sich um Produkte von Firmen, die auf Grund des grossen Analysengangs oder der Haussuchung nicht in die Strafuntersuchung einbezogen wurden, teils stehen Proben vereinzelter Lieferungen in Frage, von denen die betroffenen Firmen geltend machten, echte Ware geliefert zu haben, und die wir auf Grund des analytischen Befundes laufen liessen.

Tabelle 9 enthält Analysen von Kirschwässern, die wir als Verschnitte, d. h. als Kirschwässer, die bis höchstens 50% Fremdalkohol aufweisen, beurteilt haben.

Tabelle 10 weist Kirschwässer mit mehr als 50% Fremdalkohol, d. h. «gewöhnliche Branntweine» auf.

Tabelle 11 zeigt sogenannte Kunstkirschwässer, d. h. Kirschwässer, die ausser Sprit mindestens noch Zusätze von höheren Alkoholen erfahren haben.

Tab. 9.

Methylalkoholgehalt von Kirschwasser-Verschnitten.

Nr.	Alkohol Vol. %	In 1 *l* absoluten Alkohols		Methylalkohol / Höhere Alkohole
		Methylalkohol cm³	Höhere Alkohole cm³	
1	49,1	4,5	1,7	2,6
2	48,5	3,5	1,4	2,5
3	44,6	3,5	1,6	2,2
4	44,3	3	1,4	2,1
5	44,7	3	1,5	2,0
6	46,6	3	1,5	2,0
7	63,0	4	1,9	2,1
8	45,5	4	2,0	2,0
9	57,7	3	1,5	2,0
10	46,7	4	1,5	2,7
11	47,8	3	1,3	2,3
12	48,6	3	1,1	2,7
13	48,4	3	1,3	2,3
14	51,1	4	1,6	2,5
15	47,8	5	2,0	2,5
16	47,5	5	2,0	2,5

Tab. 10.

Methylalkoholgehalt von gewöhnlichen Branntweinen.

Nr.	Alkohol cm³	In 1 *l* absoluten Alkohols		Methylalkohol / Höhere Alkohole
		Methylalkohol cm³	Höhere Alkohole cm³	
1	44,6	1,5	0,7	2,1
2	41,2	2	0,7	2,8

Die Tabellen 8 bis 10 sind ohne weiteres verständlich, als «Leitfossil» diente der Methylalkohol. Da dessen Gehalt proportional dem Spritzusatz fällt, kann aus dem Methylalkoholgehalt auf die Höhe des Spritzusatzes geschlossen werden. Selbstverständlich wird man davon absehen, auf einzelne Prozente genau berechnen zu wollen.

Nicht ohne weiteres verständlich dürfte nach den bisherigen Ausführungen Tabelle 11 sein. Das gibt uns Anlass, nun auf das Verhältnis von Methylalkohol zu höheren Alkoholen einzutreten.

6. Verhältnis von Methylalkohol zu höheren Alkoholen.

Wenn man sich längere Zeit und eingehender mit der Kirschwasseruntersuchung beschäftigt hat, so fällt die verhältnismässig grosse Konstanz des Gehaltes an höheren Alkoholen auf. Es ist dies nicht weiter verwunderlich, entsteht doch diese Verbindung durch die Tätigkeit der Hefe aus Stickstoffverbindungen (Abbau von Aminosäuren). Da die Haupt-

Tab. 11.

Methylalkoholgehalt von Kunstkirschwässern.

Nr.	Alkohol Vol. %	In 1 *l* absoluten Alkohols		Methylalkohol / Höhere Alkohole
		Methylalkohol cm³	Höhere Alkohole cm³	
1	47,7	3,5	2,3	1,5
2	49,5	3	2,9	1,0
3	49,6	3	2,4	1,2
4	44,9	2,5	3,1	0,8
5	45,2	2	3,0	0,7
6	47,6	2	2,4	0,8
7	60,3	2	2,2	0,9
8	49,9	3,5	2,3	1,5
9	47,8	3	2,0	1,5
10	47,4	3	1,9	1,6
11	47,3	3,5	3,5	1,0
12	45,8	3	2,5	1,2
13	45,9	3	2,5	1,2
14	48,4	4	2,5	1,6
15	45,7	2	7,0	0,3
16	44,3	2,5	2,4	1,0
17	44,4	2	2,0	1,0
18	47,9	3	2,4	1,2
19	45,1	3	2,8	1,1
20	43,9	3	2,9	1,1
21	47,0	3	2,4	1,2
22	47,5	2,5	2,1	1,2
23	47,6	2,5	2,1	1,2
24	47,6	2	2,0	1,0
25	49,1	1,5	2,3	0,6
26	54,5	2	2,1	0,9
27	48,9	2	2,0	1,0
28	47,5	1,5	1,9	0,8

nährquelle der Hefe im Zucker der Kirschen zu sehen ist, ist eine gewisse Konstanz der gebildeten höheren Alkohole zu erwarten.

J. Hux[17]) fand bei 48 Kirschwässern, Jahrgang 1920, Werte von 1,0 bis 2,4 Vol.‰ (der Wert eines nicht handelsfähigen Produktes lag bei 0,7).

G. Bonifazzi[18]) fand Werte von 1,6 bis 3,6 und erklärt, dass der Gehalt an höheren Alkoholen im allgemeinen selten den Wert 2 überschreite.

In unserer Mitteilung I haben wir eine Tabelle über 18 Kirschwässer, die im Jahre 1929 unter amtlicher Aufsicht gebrannt worden waren, mit-

[17]) Mitt. **13**, 96 u. 185 (1922).
[18]) Mitt. **22**, 21 (1931).

geteilt. Nach den vom kantonalen Laboratorium Basel-Stadt gewonnenen Resultaten schwanken die Gehalte an höheren Alkoholen von 1,4 bis 3,0. Ein Wert liegt bei 3,2, ein anderer bei 4,0. Die meisten Werte liegen um 2 Vol.$^0/_{00}$.

Bildet man die Verhältniszahlen von Methylalkohol zu höheren Alkoholen, so zeigt sich, dass sie bei echten Kirschwässern wiederum in der Regel um 2 liegen, eher höher, selten erheblich unter 2. Der Testkirsch (Gemisch aus 13 authentischen Kirschwässern) der Tab. 7 ergibt eine Verhältniszahl von 2,5. Die Zahl 2 entspricht beispielsweise dem Verhältnis von 6 Vol.$^0/_{00}$ Methylalkohol zu 3 Vol.$^0/_{00}$ höheren Alkoholen, kann somit als milde Beurteilung betrachtet werden.

Infolge der üblichen Berechnung von Methylalkohol und höheren Alkoholen auf absoluten Alkohol erfährt das Verhältnis durch Spritzusatz keine Aenderung, wohl aber wird die Verhältniszahl kleiner, wenn dem Kirsch höhere Alkohole zugesetzt worden sind. Diese Verhältniszahl gestattet somit zu entscheiden, ob ein Kirschwasser einen Zusatz von höheren Alkoholen erfahren hat und daher in die Kategorie der sogenannten Kunstspirituosen einzuordnen ist. Wenn die Verhältniszahl stark nach unten verschoben ist, d. h. sehr niedrige Methylalkoholwerte neben für echte Kirschwässer normalen oder sogar zu hohen Werten für die höheren Alkohole vorliegen, kann indirekt auch auf Zusatz von Estern geschlossen werden, wenn diese in für echte Spirituosen normalen oder gar zu hohen Grenzen liegen.

Zu unserem internen Gebrauch hatten wir eine Verhältniszahl von 2 als unterste Grenze aufgestellt, die wir lax auslegten, um sicher keinen Unschuldigen zu treffen. Werte von 2 und höher betrachteten wir bei übrigem normalem Befund als genügend. Damit ist nicht gesagt, dass bei Werten über 2 nicht auch ein Zusatz von höheren Alkoholen stattgefunden haben kann, was aus den bisherigen Ausführungen ohne weiteres verständlich ist.

In den in den Tabellen 8 bis 11 zusammengestellten Beispielen liegen konkrete Fälle (mehrheitlich aus der Kirschaffäre 1938) vor, die mit der angegebenen Klassifizierung ihre lebensmittelpolizeiliche Erledigung fanden.

Methylalkoholgehalt und Verhältnis von diesem zu den höheren Alkoholen haben uns bei der Entscheidung der Verwertung der infolge der Spirituosenaffäre in der ganzen Schweiz beschlagnahmten Spirituosenvorräte eine rasche Klassifizierung ermöglicht, und diese Methode hat dabei ihre Feuerprobe bestanden. Sie hat nur den einen Nachteil, dass der Fälscher seine Produkte ebenfalls darauf einstellen kann. Denn die Grossdrogerie wird nach den bisherigen Erfahrungen, trotz der Gefahr, der Gehilfenschaft bezichtigt werden zu können, wohl kaum zögern, den Fälschern ausser Estern, höheren Alkoholen usw. zusätzlich Methylalkohol zu liefern. Der eine von uns hat daher in der Sitzung der Kantons- und Stadtchemiker vom 3. Februar 1939 nahegelegt, dieses Verfahren geheimzuhalten. Dies war, nachdem auch andere Laboratorien Methylalkohol und

dessen Verhältnis zu höheren Alkoholen seitdem in die Beurteilung einbeziehen, offenbar nicht möglich, weil die analytischen Werte, die dem Gutachten zugrunde liegen, im Untersuchungsbericht aufgeführt sein müssen. Es dürfte daher an der Zeit sein, unser Beobachtungsmaterial, das die Stellungnahme bei Oberexpertisen erleichtert, zu veröffentlichen. Dies ist heute um so eher zu verantworten, als mit der Jodzahl des Chloroformauszuges den Laboratorien ein einfaches Mittel in die Hand gegeben werden kann, um zu prüfen, ob ein normaler Methylalkoholgehalt echt oder auf künstlichen Zusatz zurückzuführen ist.

7. *Nachweis von Mangan im Kirschwasser.*

Ein bereits im Jahre 1935 erhobenes Kirschwasser, das nach dem grossen Analysengang zu beanstanden war, ist uns wegen der ganz anormalen Beschaffenheit des Wachses aufgefallen. Die Spirituose zeigte zudem wenig Rohbukett und war degustativ ganz ungenügend. Das Wachs fiel durch ein Molekulargewicht von 1300 auf. Da die Berechnung aus der Jodaddition erfolgte, musste dieses Wachs weniger ungesättigt sein, als in normalen Fällen beobachtet worden war. Später wurde in dem «Kirsch» Mangan nachgewiesen und ein Methylalkoholgehalt von nur 3,5 Vol.$^0/_{00}$ festgestellt. Der Mangangehalt gab uns Veranlassung, ganze Serien von Kirschwässern der betreffenden Firma zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass der Mangangehalt mit dem angeblichen Alter der Spirituose stieg. Der Manganzusatz konnte daher nur durch eines, nämlich durch künstliche Alterung (die verboten ist), erklärt werden. Der Mangangehalt schwankte von 0,1 bis 8 mg/*l*. Der Manganzusatz wurde vom Fabrikanten schliesslich eingestanden.

Bisher war es uns in keinem anderen Fall möglich, Mangan im Kirschwasser nachzuweisen.

Durch den Mangangehalt fand die Wachsbeschaffenheit ihre Erklärung. Durch die künstliche Alterung wurde das Wachs oxydiert und addierte daher weniger Jod als im nicht denaturierten Zustand.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Mangans stützten wir uns auf die Permanganatmethode. In saurer Lösung wird das zweiwertige Mangan durch Persulfat in die vierwertige Stufe übergeführt. Bei Anwesenheit von Silberion geht die Oxydation weiter zum siebenwertigen Mangan gemäss[19])

$$2\ Mn^{\cdot\cdot} + 5\ S_2O_8'' + 8\ H_2O = 2\ MnO_4' + 10\ SO_4'' + 16\ H^{\cdot}$$

Ohne auf unsere Zwischenversuche einzutreten, geben wir hier folgende Arbeitsvorschrift:

Der Verdampfungsrückstand von 50 cm³ Kirsch wird in einer flachen Platinschale verascht und mit 0,5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Durch vorsichtiges Drehen und Schwenken wird die ganze Schaleninnenfläche benetzt. Nach Abrauchen der

[19]) *W. D. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie I, Leipzig u. Wien, 1930, S. 162 und Tabellen zur quantitativen Analyse, Leipzig u. Wien, 1932, S. 22.

Schwefelsäure wird mit ca. 10 cm³ Wasser aufgenommen und mit wenig Wasser (ca. 5 cm³) quantitativ in ein 50 cm³ Becherglas gespült. Zur Lösung gibt man 1 Tropfen 1%iger Silbernitratlösung sowie eine Messerspitze (ca. 0,1 g) Kalium- oder Ammoniumpersulfat und stellt während 5 Minuten in ein Wasserbad von 50—60° ein. Bei Anwesenheit von Mangan entsteht über Braunstein die bekannte Violettfärbung des Permanganations.

Die Lösung (ca. 15 cm³) giesst man in ein Reagensglas. In ein zweites, gleich beschaffenes Reagensglas werden ca. 15 cm³ destilliertes Wasser gegeben und aus einer Stabpipette soviel 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, bis in beiden Gläsern gleiche Farbintensität herrscht.

Verbrauchte cm³ 0,01 n-$KMnO_4$ × 0,11 × 20 = mg Mn/*l* Kirsch.

Die Methode ist brauchbar für Mangangehalte unter 5 mg Mn/*l*. Bei grösseren Manganmengen ist von entsprechend weniger Kirsch auszugehen.

Die Methode wurde mit folgenden Beispielen überprüft:

Manganfreier Kirsch	gefunden
+ 0,3 mg/*l* Mn	0,3; 0,3 mg/*l* Mn
+ 0,5 »	0,4; 0,4 »
+ 0,8 »	0,9; 0,8 »
+ 1,5 »	1,4; 1,5 »
+ 2,0 »	1,9; 1,8 »
+ 2,5 »	2,8; 2,6 »
+ 4,0 »	3,9; 4,0 »
+ 5,0 »	4,7; 4,8 »
+ 7,0 »	6,6; 6,8*) »
+10,0 »	9,4; 9,8*) »

*) von 25 cm³ Kirsch ausgegangen.

Ein später erhobenes Destillat dieser Firma ergab folgendes Jodabsorptionsvermögen im Chloroformauszug der Birektifikatorfraktionen: 0,0; 0,0; 3,2; 13,3; 0,0; 0,0; 0,0; 0,0 mg Jod im Liter Kirsch 45 Vol.%. Nach dem grossen Analysengang waren entsprechend nur 7,5 mg/*l* Wachs mit einem Aequivalentgewicht von 1100 (aus der Jodaddition berechnet) ermittelt worden. *Diese Parallelität ist ein weiterer Beweis dafür, dass wir mit der Bestimmung des Jodabsorptionsvermögens im Chloroformauszug das Wachs des grossen Analysenganges miterfassen.*

IV. Präparative Arbeiten.

Ueber die beiden besonders interessierenden neuen Kirschwasserbestandteile, Bukett und Wachs, ist in früheren Arbeiten im wesentlichen folgendes mitgeteilt worden:

1. Bukett.

Die spezifischen Geruchsträger des Kirschwasserbukettes werden in der neutralen Gruppe des Analysenganges gefunden. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, dass es sich um Lactone, Aether oder Ester handle. Ohne zu einer abschliessenden Identifizierung gelangt zu sein, wurde das sogenannte Reinbukett durch ein aus der Verseifung zu berechnendes Aequivalentgewicht mit einem vorläufigen Wert von 250 bis 280 charakterisiert und eine Mindest-Reinbukettmenge von 20 mg/*l* angenommen. Das reinste bisher gewonnene Bukett zeigte ein Aequivalentgewicht von 260 bis 268.

Die Verseifungsprodukte ergaben neben Benzylalkohol eine weitere Alkoholkomponente (eventuell gemischt mit einem Neutralkörper) von starkem terpenartigem Geruch, die mit konzentrierter Schwefelsäure eine him-

beerrote Farbe ergab und unter der Quarzlampe grünlichblau fluoreszierte. Der Säureanteil bestand aus mindestens zwei Komponenten, einer farblosen, flüssigen und einer weissen, zur Kristallisation neigenden, die bei etwa 55° schmolz. Der Geruch war fettsäureartig.

Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte sich das Bukett im wesentlichen aus Fettsäureestern zusammensetzen.

2. Wachs.

Diese Komponente wurde als ein hochsiedendes Estergemisch (Sdp. > 170° im Hochvakuum), das mindestens einen ungesättigten Bestandteil aufweist, beschrieben. Es lässt sich durch ein Jodadditionsvermögen, entsprechend einem Aequivalentgewicht von 350 (± 30) charakterisieren. Das reinste Wachs lieferte folgende Aequivalentgewichte:

315 aus Verseifung,
333 aus Jodaddition,
345 aus Wasserstoffverbrauch.

Die Verseifungszahl ergab noch zu grosse Schwankungen, als dass sie zur Berechnung des Aequivalentgewichtes dienen konnte. Das aus der Verseifung berechnete Aequivalentgewicht lag in der Regel niedriger als bei der Jodaddition, was für die Anwesenheit gesättigter verseifbarer Komponenten spricht. In Handelsprodukten wurden teilweise andere Verhältnisse gefunden.

Aus dem Wachs wurde, wie wir schon vor drei Jahren mitteilten (IV), nach dem Verseifen ein pentanlöslicher und ein pentanunlöslicher Säureanteil isoliert. Der pentanlösliche Anteil kristallisierte in weissen, bei etwa 32° schmelzenden Kristallen, welche den grössten Teil (etwa 90%) des Säuregemisches ausmachten. Die Säuren fluoreszierten hellviolett. Der Geruch erinnerte an Fettsäuren. Der kristalline Säureanteil verbrauchte bei der Hydrierung eine, einem Aequivalentgewicht von 275 entsprechende Menge Wasserstoff. Die hydrierte Säure roch ebenfalls fettsäureartig und schmolz bei 65° (unkorr.). Aus der bei der Mikrotitration verbrauchten Säure wurde ein Aequivalentgewicht von 274 berechnet (IV).

Schmelzpunkt und Aequivalentgewicht der hydrierten Säure sprechen für eine nicht ganz reine Stearinsäure (Aequivalentgewicht 284,29, Smp. 69°, korr.). Als Ausgangskomponenten kommen ungesättigte Säuren mit gleicher Anzahl C-Atome, also Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure, in Frage. Das Molgewicht aus der Hydrierung berechnet spricht für Oelsäure (Molgew. 282,7), wobei der seinerzeit festgestellte Schmelzpunkt von 32° noch der Abklärung bedarf.

Ein aus einem Kirschenmaischenrückstand gewonnenes Wachs zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen Kirschwachs. Es addierte wie dieses Jod, liess sich hydrieren und verseifen. Die entsprechenden Aequivalentgewichte betrugen: 397 (Jodaddition), 380 (Hydrierung), 250

(Verseifung). Die hydrierte Säure war weiss, kristallinisch und von fettsäureartigem Geruch (IV).

Auch aus Kirschen direkt liess sich u. a. neben einer in Alkohol schwer löslichen Komponente vom Smp. rund 55° ein ungesättigter Ester isolieren, der ähnliche Eigenschaften wie das Wachs aus dem Kirsch aufwies. Die Aequivalentgewichte betrugen: 436 (Jodaddition), 374 (Hydrierung), 390 (Verseifung). Auch hierüber war bereits in der im August 1936 abgeschlossenen Arbeit IV referiert worden.

Bei einem Problem wie dem vorliegenden befindet man sich in einem Dilemma. Aus lebensmittelpolizeilichen Gründen besteht kein Interesse, neue Bestandteile, welche die Grundlage für die bessere Beurteilung einer Ware bilden sollen, abschliessend zu identifizieren, weil man damit dem Fälscher den Weg zeigt, wie er seine Fälschungen einstellen muss, um sie einer verschärften Untersuchung gegenüber analysenfest zu machen. Man könnte sich also sehr wohl darauf beschränken, die neuen Kirschwasserbestandteile lediglich zu charakterisieren, sei es durch Farbenreaktion, Verseifungszahl, Jodaddition und dergleichen, wie dies bei der Fettanalyse noch vielfach üblich ist. Solche Methoden sind offiziell geworden, ohne dass der Bestandteil, auf den sich das Verfahren stützt, chemisch identifiziert worden wäre. Andererseits gewinnt ein Verfahren an Beweiskraft, wenn ein neuer analytisch zu erfassender Bestandteil möglichst weitgehend in seiner Struktur sichergestellt ist. Aus diesem Grunde haben wir die Frage nach der Identität der als «Wachs» und «Reinbukett» bezeichneten Komponenten nicht aus den Augen gelassen.

*3. Versuche von Herrn Dr. J. Zimmermann.**)

Herrn Dr. *Zimmermann* interessierten unsere Untersuchungen, weil er auf dem Gebiete der Terpene arbeitet und vermutete, einen Vertreter dieser Körperklasse im Kirsch bzw. in der Maische zu finden.

a) Aetherischer Kirschwasserextrakt.

Aus 4 Litern Kirsch (nicht authentisch) wurde durch Extraktion mit Aether ein Extrakt von 300 cm^3 erhalten, der im Vakuum bei niedriger Temperatur soweit als möglich eingedampft wurde. Der wässrig-ölige Rückstand wurde in wenig Aether aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wurde die alkalische Lösung angesäuert, die abgeschiedenen sauren Produkte mit Aether aufgenommen und dieser mit verdünnter Karbonatlösung gewaschen. Die ätherische Lösung enthielt wenige Tropfen eines Phenols, das nach dem Geruch Eugenol oder Isoeugenol sein konnte. Die Karbonatlösung gab nach dem Ansäuern ein Gemisch von flüssigen und festen Fettsäuren.

Die ätherische Lösung der Neutralprodukte wurde vom Aether befreit, der Rückstand mit 0,5 cm^3 alkoholischer Kalilauge $1^1/_2$ Stunden gekocht,

*) Herrn Dr. *J. Zimmermann*, Zürich, danken wir für das grosse Interesse, das er durch seine Versuche unserer Arbeit entgegentrachte, auch an dieser Stelle bestens.

worauf der Alkohol im Vakuum abdestilliert wurde. Da nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser eine klare Lösung resultierte, wurde diese mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether durchgeschüttelt und dem Aether durch partielles Ausschütteln mit verdünnter Lauge die sauren Bestandteile entzogen.

Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieben einige Tropfen eines Neutralproduktes, vermutlich Geraniol oder Terpineol.

Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung und Ausschütteln mit Aether wurde dieser mit Karbonatlösung behandelt. Im Aetherrückstand verblieb eine Spur des oben genannten Phenols.

Die Karbonatlösung wurde angesäuert, die abgeschiedenen Fettsäuren abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren zeigte die Säure einen Schmelzpunkt von 61°. Der Mischschmelzpunkt mit authentischer Palmitinsäure ergab keine Depression.

b) Kirschenmaische.

Maische (nicht authentisch) wurde durch Abgiessen und Abpressen getrennt in flüssige und feste Teile. Beide wurden so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser nur schwach gelb gefärbt war. Die vereinigten Aetherauszüge wurden durch Abdestillieren auf ein kleineres Volumen gebracht und wiederholt mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Aus der alkalischen Lösung schied sich ein schwerlösliches Natriumsalz ab, das abfiltriert wurde. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol, wurde das Salz in viel Aether aufgeschlemmt und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt.

Die freie Säure schmolz unter Zersetzung bei 273°. Sie wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung verwandelt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methylalkohol in schönen langen Nadeln erhalten, die bei 290° (unkorr.) schmolzen. Der Schmelzpunkt spricht für Acetylursolsäure.

Die ätherische Lösung mit den Neutralprodukten wurde vom Aether befreit und der Rückstand mit 0,5 cm^3 Kalilauge zwei Stunden gekocht. Beim Erkalten schieden sich Paraffinkohlenwasserstoffe ab, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und wiederholt aus wenig Petroläther und viel absolutem Alkohol umkristallisiert wurden. Es wurde hierbei eine Fraktion erhalten, die in schönen flachen Nadeln kristallisierte und die bei 64° schmolz.

Die alkoholisch-alkalische Lösung wurde nach Abtrennen der Paraffinkohlenwasserstoffe weitgehend eingedampft, mit viel Wasser verdünnt, das überschüssige Alkali mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Aethers wurde der Rückstand in viel Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich noch etwas Paraffine ab, welche filtriert wurden. Die beim Stehen des etwas eingeengten Filtrats sich abscheidenden Paraffine wurden ebenfalls abfiltriert, bis sich schliesslich Nadeln abschieden, welche bis zum konstanten Schmelz-

punkt von 136—138° umkristallisiert wurden. Diese Kristalle wurden als Sitosterine erkannt, deren Acetate, die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten wurden, bei 121—123° schmolzen.

Die Untersuchungen von Herrn Dr. *Zimmermann* wurden hier abgebrochen, weil im Zentralblatt vom 19. Oktober 1938 eine Arbeit von *Markley* und *Mitarbeiter* über die Zusammensetzung der Kutikula von Kirschen referiert wurde. Aus diesem Grunde verzichtete Herr Dr. *Zimmermann* auf eine nähere Charakterisierung der von ihm aus Kirschenmaische isolierten Paraffinkohlenwasserstoffe, Sitosterine und eine Triterpensäure (Ursolsäure) durch CH-Bestimmungen und Mischschmelzpunkte.

4. Arbeiten von K. S. Markley und Ch. E. Sando.

Die oben erwähnte, im Oktober 1938 referierte Arbeit war bereits im Juli 1937 unter dem Titel «The wax like constituents of the cuticle of the cherry, Prunus avium, L.»[20]) erschienen, also vor Inangriffnahme der Versuche von Herrn Dr. *Zimmermann*, jedoch erst nach unseren Veröffentlichungen über «Kirschwachs». Unsere Arbeiten waren offenbar der Aufmerksamkeit der beiden Autoren entgangen.

Sie verarbeiteten 49,9 kg frische Kirschen (Bing cherries), die ausgepresst, mit Wasser gewaschen und nochmals ausgepresst wurden, sodass im wesentlichen die Häute zurückblieben (1,2 kg). Der sorgfältig getrocknete Rückstand wurde mit Petroläther und Aether extrahiert und 9,8 bzw. 1,6 g Extrakt erhalten.

Der gelbgrün gefärbte Petrolätherextrakt (9,8 g) wurde mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verseift und das Unverseifbare durch Aetherextraktion von der Seifenlösung getrennt. Das Unverseifbare betrug 2, die Säuren betrugen 7 g. Im wässrigen Filtrat wurden geringe Mengen Glycerin festgestellt.

Die Fettsäuren zeigten eine Jodzahl von 72. Sie wurden über die Bleisalze in 2 g feste und 2 g flüssige Säuren getrennt. Die festen Säuren erwiesen sich als ein ternäres Gemisch von Palmitin-, Stearinsäure und einem geringen Anteil einer Säure mit mehr als 18 C-Atomen.

Die flüssigen Säuren erwiesen sich als ein Gemisch von Linol- und Oelsäure. Der Anteil an letzterer wurde aus der Jodzahl zu 82,5% berechnet.

Im Unverseifbaren (2 g) wurde Nonakosan, $C_{29}H_{60}$, im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen von grösserer Kettenlänge nachgewiesen.

Im Aetherextrakt wurde ein Sitosterin (d-Glucosidyl-sitosterin, Smp. 265/66°) und Ursolsäure (Smp. 281/82°) festgestellt.

5. Diskussion der Arbeiten Markley und Zimmermann in Verbindung mit unsern Ergebnissen.

Die Arbeiten von *Markley* und *Zimmermann* haben wir nicht deshalb referiert, um irgendwelche Prioritätsansprüche gegenüber *Markley* und *Sando* anzumelden, sondern weil auch diese präparativen Arbeiten zeigen, dass

[20]) J. Biol. Chem. **119**, 641 (1937).

wir mit dem als «Wachs» isolierten Anteil offenbar einen Kirschenbestandteil erfasst und damit den gesuchten Weg gefunden haben. In Arbeit III und IV bewiesen wir durch Untersuchungen an Kirschenmaischen und frischen Kirschen, dass das Wachs aus den Kirschen stammt. Dafür spricht nun auch besonders die Arbeit von *Markley*. Wertvoll ist für uns vor allem der Nachweis von Oelsäure und der verwandten Linolsäure in der Kirschenkutikula. Damit wird unser Befund, dass in der hydrierten Wachssäure Stearinsäure vorliegt, erhärtet.

6. Weitere Versuche.

a) Gewinnung einer neuen Substanz aus Kirschwachs.

Ca. 30 mg Wachsrückstände, die beim grossen Analysengang angefallen waren, wurden in wenig Methylalkohol gelöst und der Kristallisation überlassen. Die entstandenen Kristalle wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und mehrmals mikro-umkristallisiert. Schliesslich wurden 2 mg einer rosettenartig kristallisierenden Substanz gewonnen, welche bei ca. 200° schmolz.

Einige der erhaltenen Kristalle wurden in 3 Tropfen Chloroform gelöst und mit 3 Tropfen Acetanhydrid versetzt. Auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure trat Rotfärbung auf, die allmählich in Blau überging (*Liebermann-Burchard*-Reaktion).

1,03 mg Substanz wurden im Mikrokölbchen mit einigen mg frisch geschmolzenem Natriumacetat und 0,5 cm^3 Acetanhydrid während zwei Stunden gekocht. Nach 12stündigem Stehen wurde in Wasser aufgenommen, die Acetylverbindung durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und schliesslich aus heissem Methylalkohol kristallisieren gelassen: weisse Säulchen vom Schmelzpunkt 191°. Die *Liebermann-Burchard*-Reaktion verlief auch hier positiv.

Die positive *Liebermann-Burchard*-Reaktion und die Acetylierbarkeit deuten darauf hin, dass es sich bei der neuen, aus Wachs isolierten Verbindung um einen sterinartigen Körper handelt. Das ist nicht verwunderlich, nachdem aus Kirschenhäuten und aus Kirschenmaische Sterine bereits isoliert worden sind. Die angegebenen Schmelzpunkte sind mit Vorbehalt wiedergegeben, da die sehr kleinen Substanzmengen keine Prüfung auf das Vorliegen einer einheitlichen Substanz erlaubten.

b) Nachweis von Eugenol bzw. Isoeugenol in der Bukettfraktion.

25 mg der die Bukettstoffe nebst dem Benzylalkohol enthaltenden Fraktion wurden nach der Verseifung in Hexan aufgenommen und während einer Stunde ozonisiert. Beim Verdunsten des Hexans schieden sich feine Nadeln ab, die nochmals aus Hexan umkristallisiert wurden. Das erhaltene Produkt zeigte Vanillingeruch und schmolz bei 80°. Der Mischschmelzpunkt mit Vanillin ergab keine Depression.

Das bei der Ozonisierung gefasste Vanillin beweist das primäre Vorliegen von Eugenol oder Isoeugenol. (Bei der Verseifung mit Alkali wird Eugenol in Isoeugenol übergeführt). Damit ist eine der jodverbrauchenden, in den ersten bis mittleren Fraktionen übergehenden Substanzen identifiziert.

c) Absorptionsspektren von Wachsen.

Schliesslich geben wir die Spektren von zwei Wachsen bekannt, nämlich eines natürlichen und eines von uns synthetisierten Wachses (Fig. 3). Eine Aehnlichkeit ist unverkennbar. Aus lebensmittelpolizeilichen Gründen nehmen wir davon Umgang, näher auf diese Frage einzutreten. Es ist jederzeit möglich, die Identität des synthetischen Wachses auf Grund des bekanntgegebenen Spektrums zu belegen.

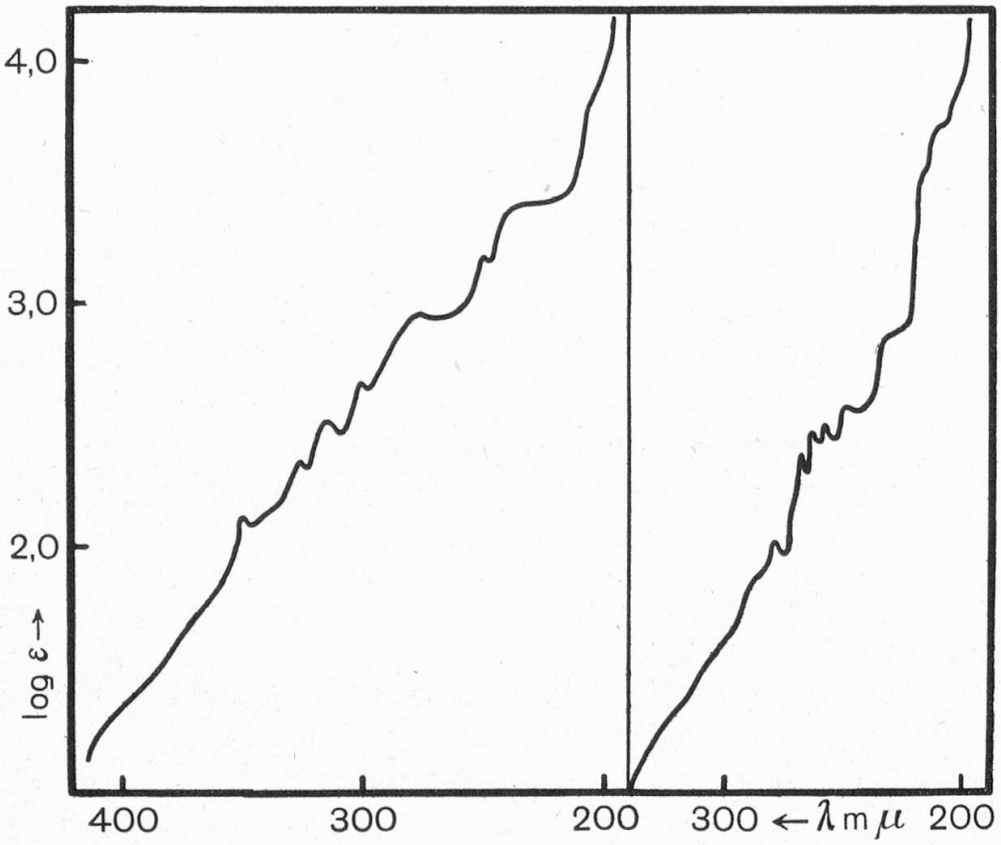


Fig. 3.
Absorptionsspektren von Wachsen.
links: natürliches Wachs, rechts: synthetisches Wachs.

Zur Zeit sind Versuche mit wachsfrei hergestellten Kirschwässern im Gange. Wir werden in der VII. Mitteilung über Kirschwasser, die als Fortsetzung unserer bisherigen Arbeiten in der Z. U. L. erscheinen wird, hierauf und auf weitere präparative und analytische Versuche eintreten.

V. Zusammenfassung und Vorschläge für eine erweiterte Analyse des Kirschwassers.

Die vorstehende Arbeit lässt sich dahin zusammenfassen:

1. Es wird die Einführung eines Vergleichstyps (aus echten Kirschwässern) zu Degustationszwecken empfohlen.

2. Es wird ein ausführlicher Analysengang zur Bestimmung von Wachs, Benzylalkohol und Destillat (Reinbukett, Benzylalkohol und Spuren höherer Alkohole) mitgeteilt.

Bei echten Kirschwässern erreichen Wachs, Benzylalkohol und Destillat in der Regel folgende Minimalwerte:

Wachs	30 mg/*l*
Benzylalkohol	20 mg/*l*
Destillat	100 mg/*l*

3. Es wird ein Verfahren zur Bestimmung des Jodverbrauches im Chloroformauszug der Mickofraktion sowie eine Vorprüfung hierzu mitgeteilt.

Bei echten Kirschwässern liegt der Jodverbrauch in der Regel nicht unter 45 mg Jod/*l* Kirsch 45 Vol.%.

Der Jodverbrauch steigt bis zur 4. Fraktion an, fällt dann, um zur Fraktion 8 wiederum anzusteigen. Die Summe des Jodverbrauches der Fraktionen 2 bis 5 ist ein Mehrfaches der Summe des Jodverbrauches der Fraktionen 6 bis 8.

Der Jodverbrauch ist annähernd proportional dem Gehalt an echtem Kirschwasser und fällt mit dem Spritzusatz bzw. mit dem Zuckerzusatz zur Maische.

4. Es wird ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung des Benzylalkohols mitgeteilt.

5. Der Methylalkoholgehalt echter Kirschwässer liegt in der Regel bei 6 Vol.‰, auf absoluten Alkohol berechnet, und höher*). Er fällt mit dem Spritzusatz zum Branntwein bzw. mit dem Zuckerzusatz zur Maische.

6. Das Verhältnis von Methylalkohol zu höheren Alkoholen liegt in der Regel nicht unter 2. Durch Zusatz von höheren Alkoholen wird es kleiner.

7. Es wird ein Verfahren zum Nachweis von Mangan, das als künstliches Alterungsmittel verbotenerweise verwendet wird, mitgeteilt.

8. Es werden einige präparative Versuche mitgeteilt, wie Nachweis von Sterinen, von Eugenol (bzw. Isoeugenol), einer hydrierten Fettsäure als Stearinsäure und Darstellung eines synthetischen Wachses (durch Spektrum belegt).

9. Es wird auf im Gange befindliche Versuche, z. B. die Herstellung eines wachsfreien Kirsches und Nachweis von sogenannten Warmverschnitten hingewiesen.

10. Auf Grund unseres Erfahrungsmaterials empfehlen wir, die Handelsanalyse durch Bestimmung

des Methylalkohols,
des Verhältnisses von Methylalkohol zu höheren Alkoholen,
der Vorprüfung auf den Jodverbrauch des Chloroformauszuges,
des Jodverbrauches des Chloroformauszuges der Mickofraktionen (evtl.),
der fremden Bestandteile in der Asche (Mangan),

zu erweitern.

*) Beim Zwetschgenwasser ist er nach unseren bisherigen Erfahrungen ungefähr zweimal höher als beim Kirschwasser; s. a. *Zimmermann* und *Malsch*, Z. U. L. **73**, 165 (1937). Wir haben sogar schon Werte von 20 Vol. ‰ beobachtet.

Im Interesse der Probenmaterialersparnis wurde in über 100 Parallelversuchen festgestellt, dass man mit der üblichen Handelsanalyse übereinstimmende Werte erhält, wenn man zur Bestimmung von Extrakt, Säure im Destillat und Estern statt von 50—100 cm^3 nur von 25 cm^3 Branntwein ausgeht.

Entsprechend verwenden wir zur Bestimmung der höheren Alkohole und des Methylalkohols $\frac{300}{a}$ cm^3, statt $\frac{600}{a}$ cm^3 (a = Vol.% Alkohol) Branntwein. In diesem Fall ist jedoch eine Mikroapparatur erforderlich, die in Anlehnung an den Apparat von *Bürgi* hergestellt wurde[21]). Eine weitere Verbesserung dieser Apparatur stellt ein nach unseren Angaben konstruierter Mikrobrenner[22]) dar, der das bei dieser Operation erforderliche Kochen unter Rückfluss und Abdestillieren der hier vorliegenden kleineren Flüssigkeitsmengen ohne Schwierigkeit und ohne stete Aufsicht ermöglicht.

Den Aldehyden dürfte infolge ihrer erst sekundären Entstehung aus Nichtkirschenbestandteilen bei der Beurteilung keine Bedeutung beikommen, ebensowenig dem Furfurol, dessen Gehalt vom Säuregrad der Maische abzuhängen scheint.

Bei der oben skizzierten erweiterten Handelsanalyse kommt man mit 200 bis 250 cm^3 Kirsch aus.

11. Spezifischer als die Bestimmung des Jodverbrauches im Chloroformauszug ist die Ermittlung und Identifizierung des im grossen Analysengang anfallenden Wachses, das durch sein scheinbares Molekulargewicht identifiziert wird. Ferner empfiehlt sich, in Fällen, wo die Fälscher sich auf die erweiterte Handelsanalyse (inklusive Methylalkohol, Verhältnis von diesem zu höheren Alkoholen und Jodabsorptionsvermögen des Chloroformauszuges) eingestellt haben könnten, die Bestimmung von Benzylalkohol und Reinbukett bzw. Destillatmenge aus Reinbukett und Benzylalkohol und Spuren höherer Alkohole.

12. Ein Kirschwasser kann verfälscht sein, selbst wenn es einzelne Minimalanforderungen erfüllt. In Zweifelsfällen ist daher das gesamte Analysenbild entscheidend.

Für experimentelle Mitarbeit danken wir Frau Dr. *H. Lohr*, Fräulein *H. Volkart* sowie den Herren Dr. *J. Hartnagel*, *J. Sorge* und *E. Keller*.

---

[21]) *H. Mohler* und *W. Hämmerle*, Z. U. L. **70**, 335 (1935). In dieser Arbeit ist der Apparat abgebildet.

[22]) Modell «Städt. Laboratorium», beziehbar durch *J. Culatti*, Limmatstr. 281, Zürich 5.