

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	32 (1941)
<b>Heft:</b>	1
<b>Artikel:</b>	Versuche zur colorimetrischen Bestimmung und Charakterisierung der ätherischen Oele in Spirituosen unter Vergleichung mit der Jodaddition im Chloroformextrakt nach Mohler und Hämmerle
<b>Autor:</b>	Fellenberg, Th. von / Barfuss, F. / Werder, J.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-983659">https://doi.org/10.5169/seals-983659</a>

### 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:** 06.01.2026

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

# VERSUCHE ZUR COLORIMETRISCHEN BESTIMMUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ÄTHERISCHEN OELE IN SPIRITUOSEN UNTER VERGLEICHUNG MIT DER JODADDITION IM CHLOROFORMEXTRAKT NACH MOHLER UND HÄMMERLE

Von Dr. *Th. von Fellenberg*, unter teilweiser Mitarbeit von *F. Barfuss*.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,  
Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Die vorliegende Arbeit bezweckte vor allem, wenn möglich ein Verfahren auszuarbeiten, um die ätherischen Oele der Spirituosen auf kolorimetrischem Wege zu bestimmen und zu charakterisieren. Da gleichzeitig durch *F. Barfuss* im Auftrag von Prof. Dr. *Werder* eine Nachprüfung des Jodadditionsverfahrens in Kirschwasser nach *Mohler* und *Hämmerle* vorgenommen und auch auf weitere Branntweine ausgedehnt wurde, nahm ich ferner eine Vergleichung der kolorimetrischen Bestimmung mit der Jodaddition vor, weil man von vornehmerein glaubte, annehmen zu können, dass es sich grösstenteils um dieselben Bestandteile handle, die nach beiden Methoden reagieren.

Die sog. Komarowskyreaktion auf höhere Alkohole, die rote bis violettrote Färbung, welche diese Alkohole, speziell Isobutyl- und Amylalkohol mit Salicylaldehyd und andern aromatischen Aldehyden in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure liefern, wird, wie ich<sup>1)</sup> bereits vor über 30 Jahren festgestellt habe, auch durch viele andere Körper in ähnlicher Weise hervorgerufen. Zusammenfassend wurde damals gesagt:

«Die Reaktion tritt ein

- a) Mit allen ungesättigten Verbindungen und solchen, welche beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter den gewählten Reaktionsbedingungen in ungesättigte übergehen. Ausnahme: Bei den ungesättigten Säuren scheinen diejenigen nicht zu reagieren, bei welchen die Carboxylgruppe der Doppelbindung benachbart ist.
- b) Mit Aldehyden.
- c) Mit Phenolen, wenn die para-Stelle frei ist.»

Unter die reagierenden Körper fallen auch die meisten ätherischen Oele. Da diese somit die Komarowskyreaktion bei der Bestimmung der höhern Alkohole stören, habe ich bereits damals vorgeschrieben, sie zusammen mit dem ebenfalls störenden und stets anwesenden Acetaldehyd durch Behandlung mit Silbernitrat und Natronlauge unschädlich zu machen.

Es hat sich nun allerdings gezeigt, dass nicht alle ätherischen Oele durch diese Behandlung zerstört werden; ein entsprechender Mehrbetrag bei der Bestimmung der höhern Alkohole lässt sich daher nach dem bisherigen Verfahren der Bestimmung dieser Körperklasse nicht vermeiden. Es war deshalb auch notwendig, beim Nachweis sehr kleiner Mengen höherer Alkohole neben grossen Mengen ätherischer Oele, wie sie etwa in Absinthimitationen vorliegen können, einen andern Weg einzuschlagen. Ich konnte feststellen<sup>2)</sup>, dass die ätherischen Oele bereits bei einer niedrigern Schwefelsäurekonzentration mit Salicylaldehyd reagieren, als die höhern Alkohole. Für die Bestimmung der höhern Alkohole verwendet man 2 Teile konzentrierte Schwefelsäure auf 1 Teil alkoholischer Lösung. Die ätherischen Oele geben zum Unterschied davon bereits mit demselben Volumen Schwefelsäure beträchtliche Färbungen. Verdünnt man nun die Flüssigkeit mit Wasser, absorbiert das Reaktionsprodukt an Tierkohle und destilliert den Alkohol ab, so ist dieser frei von ätherischen Oelen und kann zur Bestimmung der höhern Alkohole verwendet werden.

Bereits bei Anlass dieser Arbeit dachte ich (l. c. S. 302) an die Möglichkeit, die ätherischen Oele von den höhern Alkoholen auf Grund ihrer grösseren Reaktionsfähigkeit mit aromatischen Aldehyden und konzentrierter Schwefelsäure zu trennen. Eine Schwierigkeit, wegen welcher die Versuche damals nicht weiter fortgeführt wurden, lag in dem Umstand, dass der Acetaldehyd, welcher ja in jedem Trinkbranntwein vorkommt, auch schon bei niedriger Schwefelsäurekonzentration reagiert.

An eine genaue mengenmässige Erfassung der ätherischen Oele mit meiner Reaktion konnte nun allerdings schon aus dem Grunde nicht gedacht werden, weil die verschiedenen ätherischen Oele sehr verschieden starke Färbungen geben, es mag auch ätherische Oele geben, welche die Reaktion überhaupt nicht liefern. Anderseits mögen in den Trinkbranntweinen reagierende Stoffe vorkommen, von welchen es fraglich ist, ob man sie zu den ätherischen Oelen zu rechnen hat. Versteht man unter den ätherischen Oelen in höhern Pflanzen enthaltene flüchtige Körper, so scheiden allfällig bei der Gärung auf biologischem Wege entstehende Körper aus. Es scheinen aber bei der Gärung tatsächlich Stoffe zu entstehen, welche unsere Reaktion geben. Auch erinnere ich bei dieser Gelegenheit daran, dass *K. Täufel* und *H. Thaler*<sup>3)</sup> festgestellt haben, dass Ketone mit der Atomgruppierung -CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>2</sub>- bereits bei niedriger Schwefelsäurekonzentration (4 cc wässrige Suspension + 2 cc konz. Schwefelsäure) mit Salicylaldehyd himbeerrote Färbungen liefern.

Was wir also schliesslich bestimmen und in dieser Arbeit als ätherische Oele bezeichnen, sind flüchtige, mit aromatischen Aldehyden und Schwefelsäure reagierende Stoffe in Trinkbranntweinen unter Ausschluss der höhern Alkohole und wie wir sehen werden nach besonderer Abtrennung des Acetaldehyds. Diese Stoffe destillieren nur zum kleinen Teil mit starkem Alkohol über, die Hauptmenge destilliert erst mit Wasserdampf.

## 1. REAKTION DER ÄTHERISCHEN OELE IN ALKOHOLISCHER LÖSUNG

Die Reaktion wurde stets in 40% alkoholischer Lösung ausgeführt und zwar wurden anfangs stets 2 cc dieser Lösung mit 0,2 cc einer 1%igen Lösung von Salicylaldehyd oder p-Oxybenzaldehyd in 96%igem Alkohol und 2 cc reiner, konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion gebracht. Es sind dies Bedingungen, unter welchen die höhern Alkohole noch nicht reagieren, die ätherischen Oele aber schon Reaktionen geben, die nicht weit vom Maximum entfernt sind. Später wurde die Menge der reagierenden Stoffe aus bestimmten Gründen verdoppelt.

Aldehyd, speziell Acetaldehyd, welcher unter diesen Bedingungen mitreagiert, wird durch fraktionierte Destillation entfernt.

### a) Optimale Schwefelsäuremenge

Die verschiedenen ätherischen Oele geben das Maximum ihrer Farbreaktion nicht stets bei derselben Säurekonzentration. Sie sind auch verschieden empfindlich gegen einen etwas grössern oder kleinern Schwefelsäurezusatz. Um den Einfluss der Säurekonzentration zu studieren, muss das ätherische Oel frei von höhern Alkoholen sein, weil diese ja bei höherer Säurekonzentration mitreagieren.

Folgender Versuch zeigt die Reaktion eines auf 40% Alkohol eingestellten Destillates von frisch gepresstem Kirschsaft mit p-Oxybenzaldehyd und steigenden Mengen konzentrierter Schwefelsäure.

324 g Saft von schwarzen Kirschen wurde sorgfältig destilliert, bis 160 cc übergegangen waren. Dies Destillat wurde ein zweites Mal destilliert, bis 50 und diese ein drittes Mal, bis 9,2 cc überdestilliert waren. Die dritte Destillation war mit einem gut wirkenden Fraktionieraufsatze erhalten worden. Wie Kontrollen zeigten, enthielt sie bei nahezu 40 facher Konzentration so gut wie alles ätherische Oel des Kirschsaftes.

Es wurden nun je 2 cc Enddestillat, entsprechend ca. 80 cc Kirschsaft, mit 0,2 cc p-Oxybenzaldehyd und mit 2, 3 und 4 cc konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion gebracht und nach 1 Stunde im Stufenphotometer von Pulfrich in der 5 mm Cuvette bei 6 verschiedenen Farbfiltern kolorimetriert. Man fand folgende Extinktionswerte:

Filter							Mittel, auf gl.	Konzentr. ber.
	43	47	50	53	57	61	Mittel	
2 cc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,278	0,344	0,550	0,539	0,454	0,336	0,417	0,417
3 cc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,448	0,423	0,657	0,572	0,421	0,338	0,476	0,580
4 cc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,416	0,337	0,540	0,403	0,242	0,142	0,347	0,517

Je mehr Schwefelsäure verwendet wird, desto mehr zieht die Farbe nach Orange hin. Die Vergleichung mit dem 24stufigen Ostwaldschen<sup>4)</sup> Farbenkreis ergab:

Mit 2 cc Schwefelsäure: Farbton 10—11 (1.—2. Violett)

Mit 3 cc Schwefelsäure: Farbton 8—9 (2.—3. Rot)

Mit 4 cc Schwefelsäure: Farbton 6—7 (3. Orange bis 1. Rot)

Gemäss der Farbenverschiebung geben das violette, blaue und seegrüne Filter (S 43, 47 und 50) bei Vermehrung der Schwefelsäure höhere Werte, das laubgrüne, gelbe und orange Filter (S 53, 57 und 61) ähnliche Extinktionswerte wie mit 2 cc. Im Mittel erhält man mit 3 cc Schwefelsäure eine etwa um 14 % stärkere Extinktion als mit 2 cc.

Wir sehen aus diesen Versuchen, dass die optimale Schwefelsäuremenge bei dem ätherischen Oel der Kirschen über 2 und unter 4, am ehesten um 3 cc herum für 2,2 cc alkoholische Lösung liegt. Mit den in Wirklichkeit angewandten 2 cc befinden wir uns in der Nähe dieses Optimums. Mehr als 2 cc dürfen wir nicht nehmen, damit die höhern Alkohole nicht mitreagieren.

Es mag gleich an dieser Stelle erwähnt werden, dass das hier aus Kirschen herausdestillierte ätherische Oel sich bei den verschiedenen Farbfiltern wesentlich anders verhält als die reagierenden Stoffe des Kirschwassers, also als das, was wir in dieser Arbeit die ätherischen Oele des Kirschwassers nennen. Es ergibt sich dies durch Vergleichen unserer Zahlen mit denjenigen des Kirschwassers Nr. 1 auf Tabelle 3. Während wir beim ätherischen Oel der Kirschen das Maximum der Extinktion bei F 50 finden und die nächst höhern Filter einen allmählichen Abfall zeigen, liegt die maximale Extinktion des Kirschwassers bei F 57. Aus Kirschwasser erhält man zudem verhältnismässig bedeutend stärkere Reaktionen als aus den Kirschen direkt. Es sind somit bei der Gärung Stoffe entstanden, welche die Reaktion liefern.

### b) Folgt die Reaktion dem Beer'schen Gesetz?

Eine Hauptfrage bei diesen mit aromatischen Aldehyden und konzentrierter Schwefelsäure erzeugten Färbungen ist die, ob sie dem Beer'schen Gesetz folgen, ob doppelte Mengen des reagierenden Stoffes auch wirklich doppelt so starke Färbungen ergeben.

Alle diese Farbstoffe, ob sie nun durch höhere Alkohole, ätherische Oele oder irgendwelche ungesättigte Verbindungen hervorgerufen werden, dürften Oxoniumsalze sein, und als solche sind sie nur in saurer, vielfach nur in sehr stark saurer Lösung beständig. In allen Fällen sind der Farbton und die Farbstärke sehr vom Säuregrad abhängig. Bei den höhern Alkoholen kommt noch der Umstand hinzu, dass sich die Farbstoffe erst sekundär aus den Olefinen bilden dürften, die durch Wasserentziehung aus den Alkoholen entstehen. Dass hier eine genaue Parallelität zwischen höherem Alkohol und Farbstärke nicht besteht, ist schon aus der Tabelle 15 des schweizerischen Lebensmittelbuches ersichtlich. Folgende aus dieser Tabelle ausgezogene Zahlen veranschaulichen dies:

bei Fuseltyp 2 %		bei Fuseltyp 3 %	
höhere Alkohole	Farbstärke	höhere Alkohole	Farbstärke
1	1,1	1	1,2
2	2,0	2	2,06
4	3,66	4	4,0
8	6,06	8	6,8

Bei diesen mit dem Dubosq-Colorimeter gemessenen Färbungen nimmt die Farbstärke bei Erhöhung des Gehaltes relativ stets ab, obgleich der aromatische Aldehyd in sehr grossem Ueberschuss da ist.

Bei den ätherischen Oelen eines Kirschwassers, also diesmal nicht von Kirschsaft, wurden bei verschiedenen Verdünnungen folgende Extinktionen gefunden. Ich gebe die mit drei Farbfiltern in einem acetaldehydfreien Destillat gefundenen Zahlen wieder:

Filter	Verhältniszahlen				
	47	53	57	ber.	gef.
2 cc	0,552	0,889	0,889	2	1,84
1,5 cc	0,435	0,716	0,751	1,5	1,44
1 cc	0,301	0,506	0,572	1	1,00
0,5 cc	0,150	0,253	0,287	0,5	0,50

Bei den beiden niedrigsten Gehalten findet man einander entsprechende Werte, bei den höhern etwas zu niedrige, vielleicht, weil das Reagens, der p-Oxybenzaldehyd, hier nicht mehr ganz ausreicht. Die Werte folgen somit dem Beer'schen Gesetz nur bei den niedrigern Gehalten, übermäßig gross sind die Fehler aber auch bei den höhern Gehalten nicht.

In diesem Zusammenhang mag es interessieren, wie sich andere Oxoniumsalze, z. B. die Anthocyane, verhalten. Saft von schwarzen Kirschen wurde durch Alkoholfällung vom Pektin befreit und bei PH 1,3 in verschiedenen Verdünnungen mit 6 verschiedenen Farbfiltern kolorimetriert. Man fand:

Konz.	43	47	50	53	57	61
1,0	1,168	1,37	1,964	1,78	0,614	0,142
0,5	0,548	0,725	1,056	1,026	0,304	0,073
0,25	0,28	0,352	0,528	0,536	0,131	0,037
0,125	0,158	0,207	0,315	0,295	0,065	0,017

Auf Prozente umgerechnet, wobei der 2. Wert als Mass gelten soll, macht das :

	43	47	50	53	57	61	Mittel
ber.: 100	106,6	99,5	93,0	86,8	101,0	97,4	97,4
50	50	50	50	50	50	50	50
25	25,5	24,3	25,0	25,5	21,6	25,5	24,6
12,5	14,4	14,3	14,8	14,4	10,7	11,6	12,4

Hier folgen die Werte dem Beer'schen Gesetz ziemlich gut, wenn schon bei einzelnen Farbfiltern gewisse Abweichungen gefunden worden sind.

### c) Optimale Flüssigkeitsmenge

Bei der Bestimmung der höhern Alkohole (l. c.) hatte es sich gezeigt, dass verhältnismässig grosse Mengen an alkoholischer Flüssigkeit und an konzentrierter Schwefelsäure genommen werden müssen (10 cc Destillat + 20 cc konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), um die Reaktionswärme zusammenzuhalten. Kühlt sich die Reaktionsmischung zu rasch ab, so wird nur ein Bruchteil der sonst erhältlichen Färbung erzeugt. Eine beträchtliche und längere Zeit anhaltende Reaktionswärme mag besonders auch zur Spaltung der höhern Alkohole in Olefine erforderlich sein, da erst diese reagieren.

Bei den ätherischen Oelen ist eine analoge Spaltung nicht notwendig. Man nahm daher von vornehmerein an, dass man mit viel kleinern Flüssigkeitsmengen, also bei geringerer Reaktionswärme, bereits annähernd maximale Resultate erhalten. Die folgenden Versuche sollten nun zeigen, ob dies wirklich der Fall sei.

Ein acetaldehydfreies Kirschdestillat wurde mit steigenden Mengen p-Oxybenzaldehyd und Schwefelsäure versetzt. Man fand folgende Extinktionen:

cc Destillat	cc 1% ig p-Oxybenzaldehyd	cc konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	Ext. mit Filter 47	Ext. mit Filter 57
2	0,2	2	0,231	0,369
4	0,4	4	0,324	0,562
6	0,6	6	0,312	0,565

Verdopplung der reagierenden Flüssigkeiten gibt eine Erhöhung um 50%, Verdreifachung gibt dasselbe Resultat wie Verdopplung.

Man machte entsprechende Versuche mit 2 und 6 cc Fuseltyp 2%, um zu prüfen, ob nicht etwa die höhern Alkohole bei der höhern Reaktionswärme mitreagieren. Mit 2 cc Fuseltyp war noch keine Färbung entstanden, wohl aber mit 6 cc eine ganz leichte. Man mass ihre Extinktion bei Filter 57 in der 20 mm Cuvette und fand 0,067, also auf die 5 mm Cuvette umgerechnet 0,017, eine nicht mehr in Betracht fallende Grösse. Die Erhöhung der Extinktion hat somit nichts mit der Anwesenheit von höhern Alkoholen zu tun.

Unser Versuch zeigt uns, dass die bisher verwendete Destillatmenge von 2 cc nicht ausreicht, um die maximale Färbung zu erzeugen, dass dazu schon die doppelte Menge notwendig ist. Auch hier ist die Reaktion von der Temperatur abhängig, aber nicht in so hohem Masse wie bei den höhern Alkoholen.

Man ging in der Folge dazu über, die Reaktion mit 4 cc Destillat, 0,4 cc Aldehyd und 4 cc Schwefelsäure auszuführen. Trotzdem werde ich gewisse Resultate, die mit der geringern Menge der reagierenden Stoffe erhalten worden sind, auch anführen, da ja ein genauer Parallelismus zwischen Gehalt und Farbstärke auch in diesem Fall gefunden worden ist.

#### d) Zeitdauer der Reaktion

Versuche, die ich nicht genau wiedergeben will, zeigten, dass man mit einer Stunde Wartezeit gut auskommt. In den nächsten Stunden nimmt die Reaktion noch etwas zu, um dann allmählich wieder abzunehmen. Bei den verschiedenen Farbfiltern ändert sich die Extinktion zeitlich nicht in gleicher Weise.

Folgender Versuch zeigt, dass die Extinktionen innert 45 Minuten und 2 Stunden nicht stark schwanken.

Minuten:	45	60	75	90	105	120				
Filter:	43	57	43	57	43	57	43	57	43	57
	0,228	0,361	0,231	0,364	0,222	0,376	0,225	0,388	0,230	0,372

Wenn wir nach 1 Stunde kolorimetrieren, so machen einige Minuten mehr oder weniger nicht mehr viel aus, diese Zeitspanne eignet sich also gut.

## 2. REAKTION DES ACETALDEHYDS

Den Acetaldehyd stellt man sich am besten durch Destillation von Aethylalkohol mit der berechneten Menge Bichromat und etwas Schwefelsäure her. So wurden 25 cc 40%iger Alkohol mit 2,28 cc 0,2 n-Bichromat und 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure weitgehend abdestilliert und das Destillat auf 25 cc ergänzt. 1 cc der Lösung enthielt 1 mg Acetaldehyd pro cc absoluten Alkohol.

Acetaldehyd verhält sich, wie bereits vor 30 Jahren (l. c.) festgestellt wurde, verschiedenen aromatischen Aldehyden gegenüber sehr verschieden. Mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure gibt er eine trübviolette Färbung, die sich im Farbton nicht sehr bedeutend von den höhern Alkoholen und den ätherischen Oelen unterscheidet. Mit p-Oxybenzaldehyd hingegen gibt er ein ausgesprochenes Gelb, in starker Konzentration ein Braun.

Die Extinktionen bei den verschiedenen Farbfiltern sind demgemäß sehr verschieden, je nachdem man Salicylaldehyd oder p-Oxybenzaldehyd verwendet, viel verschiedener als etwa bei verschiedenen ätherischen Oelen.

Je 0,8 mg Acetaldehyd gaben, mit den beiden genannten aromatischen Aldehyden in Reaktion gebracht, folgende Extinktionen in der 5 mm Cuvette:

	Salicylaldehyd						p-Oxybenzaldehyd					
Filter:	43	47	50	53	57	61	43	47	50	53	57	61
Ext.:	0,071	0,069	0,068	0,100	0,197	0,058	0,614	0,106	0,087	0,069	0,056	0,021

Bei Anwendung von Salicylaldehyd erhält man mit Filter 57 den höchsten Wert, bei Anwendung von p-Oxybenzaldehyd mit Filter 43. Dieser letztere Wert überragt alle übrigen ganz bedeutend.

Man könnte versucht sein, auf die Differenz der mit p-Oxybenzaldehyd mit den Filtern 43 und 57 eine Berechnungsmethode für den Acetaldehyd zu

gründen. Eine genaue Berechnung ist aber schwierig, weil bei den Branntweinen eben doch stets auch in gewisser Menge ätherische Oele schon in der ersten Fraktion vorhanden sind, die dabei störend wirken.

Die Reaktion des Acetaldehyds mit p-Oxybenzaldehyd folgt dem Beer'schen Gesetz nicht, wie aus Folgendem hervorgeht. Steigende Mengen Aldehyd wurden in Reaktion gebracht und mit Filter 43 kolorimetriert. Man fand:

mg Acetaldehyd	0,04	0,1	0,2	0,4	0,8
Extinktion	0,034	0,094	0,154	0,292	0,564

Wir finden bei steigendem Aldehydgehalt zwar gleichmässig, aber zu schwach ansteigende Extinktionswerte.

### 3. ABTRENNUNG DES ACETALDEHYDS DURCH FRAKTIONIERTE DESTILLATION

Die Abtrennung des Acetaldehyds lässt sich durch fraktionierte Destillation bewirken. Wird ein auf 40% Alkohol eingestellter Branntwein mit Birektifikator destilliert, so geht der Acetaldehyd quantitativ mit den ersten 10% über. Dabei gelangen bei den meisten Trinkbranntweinen nur geringe Mengen der ätherischen Oele mit in die erste Fraktion.

Um mit sehr kleinen Branntweinmengen arbeiten zu können, hatte ich mir einen aus zwei übereinanderliegenden Kugeln mit Tropfenfängern bestehenden Fraktionieraufsatzen konstruiert, der sich recht gut bewährte. 25 cc 40%iger Alkohol mit 10 mg Acetaldehyd, einer Menge, wie sie auch in einem verdorbenen Branntwein kaum je vorkommen dürfte, wurde aus einem 100 cc Kjedahlkolben mit dem genannten Aufsatz fraktioniert. Es wurden mehrere Fraktionen zu 1,25 cc = 5% aufgefangen und mit p-Oxybenzaldehyd und Schwefelsäure in Reaktion gebracht. Die 1. Fraktion zeigte eine tiefbraune Färbung, die 2. war hellgelb, in der 3. liess sich eben noch eine Spur einer Gelbfärbung erkennen.

Eine Zeit lang arbeitete ich mit diesem Aufsatz; als ich dann aber dazu überging, die Farbenreaktionen mit 4 statt mit 2 cc Destillat auszuführen und daher von 50 statt von 25 cc Branntwein ausgehen musste, ging ich definitiv zum Birektifikator über. Die genaue Beschreibung meines Fraktionieraufsatzen mag deshalb hier unterbleiben.

### 4. BESTIMMUNG DER ÄTHERISCHEN OELE DURCH JODADDITION

*G. Bonifazi*<sup>5)</sup> hat wohl als erster die Jodaddition von Kirschwasser zwecks Bestimmung der ätherischen Oele ausgeführt. Er behandelt den Rückstand der Birektifikatordestillation in alkoholischer Lösung und ferner die 4. und die 5. Fraktion im Chloroformauszug mit einer alkoholischen Jod-Mercurichloridlösung und addiert den Jodverbrauch der drei Fraktionen.

*Mohler* und *Hämmerle*<sup>6)</sup>, denen es besonders auch auf die Erfassung des den Ueberzug der Kirschen ausmachenden Wachses ankam, soweit dieses in das Destillat gelangt, verwenden Chloroformauszüge aller Birektifikatorfraktionen.

Unser Lebensmittelbuch schreibt für die Bestimmung der ätherischen Oele in Absinth und Absinthimitationen die der Hübl'schen Jodzahlbestimmung in Fetten nachgebildete Methode von *Sanglé-Ferrière* und *Cuinasse*<sup>7)</sup> in der Ausführung von *Morin*<sup>8)</sup> vor, wobei ein sehr grosser Jodüberschuss und eine Einwirkungsdauer von 3 Stunden verlangt werden. Diese Methode diente offenbar auch Bonifazi sowie Mohler und Hämmerle zum Vorbild.

Ich versuchte, die Methode im kleinen Maßstab bei den einzelnen Fraktionen direkt, also ohne Chloroformextraktion zu verwenden. Es erschien mir zunächst zweckmässig, die Bedingungen der Jodaddition der ätherischen Oele oder, allgemeiner gesagt, der ungesättigten Verbindungen bei Kirschwasser etwas nachzuprüfen.

#### a) Zeitlicher Verlauf der Jodaddition

Folgende Versuchsreihe zeigt, dass die Jodaddition bei Kirschwasser recht rasch verläuft und dass es unnötig ist, bis zur Titration so lange zu warten, wie das Lebensmittelbuch angibt.

Von einem beliebigen Kirschdestillat wurden je 4 cc in 20 cc fassenden, weithalsigen Stöpselflaschen mit 1 cc 0,113 n-Jod-Mercurichloridlösung im Dunkeln stehen gelassen und nach bestimmten Zeiten titriert. Blindversuche mit 40 % igem Alkohol wurden genau gleich ausgeführt. Man fand:

Zeitdauer in Minuten	5	10	20	40	60	90
Blindversuche, cc 0,01 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,13	1,13	1,14	1,14	1,13	1,13
Jodverbrauch des Kirsch, cc 0,01 n	0,22	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24

Nach 5—10 Minuten ist der maximale Jodverbrauch schon nahezu, nach 20 Minuten vollständig erreicht. Der Blindversuch hat mit einer Abweichung von 0,01 cc überall dasselbe ergeben.

In wässriger Lösung verbrauchte unsere Jodlösung 1,11 cc Tiosulfat, also nahezu denselben Betrag wie in 40 % igem Alkohol. Es ist somit nicht notwendig, dass Blindversuch und Hauptversuch auf das Prozent genau denselben Alkoholgehalt besitzen.

#### b) Einfluss des Tageslichtes auf die Jodaddition

Der soeben besprochene Versuch wurde nun auch am Tageslicht ausgeführt. Man erhielt dabei folgende Resultate, die besonders bei den Blindversuchen recht unregelmässig ausfielen:

Zeitdauer in Minuten	5	10	20	40	60	80
Blindversuche in cc 0,01 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,13	1,12	1,11	1,08	1,03	1,02
Jodverbrauch des Kirschs in cc 0,01 n	0,22	0,22	0,22	0,27	0,25	0,23

Am Tageslicht wird der Alkohol selbst durch die Jodlösung allmählich oxydiert. Die Vorschrift der Bestimmung der ätherischen Oele im Lebensmittelbuch ist somit dahin zu korrigieren, dass die Lösungen im Dunkeln aufbewahrt werden. Es ist dort aber noch eine weitere Korrektur anzubringen. Die Rücktitration des Jodüberschusses lässt sich in stark alkoholischer Lösung nicht gut durchführen. Die Stärke wird nicht violett, sondern schmutzig dunkelbraun gefärbt, der Umschlag ist unsicher. Es ist notwendig, die Lösungen vor der Titration mit Wasser so weit zu verdünnen, dass die Stärkereaktion schön violett wird.

#### c) Grösse des notwendigen Jodüberschusses

Um den notwendigen Jodüberschuss auszuprobieren, werden folgende Versuche gemacht: Je 4 cc des oben verwendeten Kirschdestillats werden mit steigenden Jodmengen versetzt und 1 Stunde stehen gelassen. Blindversuche mit 40%igem Alkohol wurden gleich behandelt. Man fand:

Jodüberschuss	2-fach	5-fach	13-fach	20-fach
Blindversuch in cc 0,01 n	0,43	1,11	3,37	5,00
Kirsch, cc 0,01 n	0,21	0,24	0,27	0,23

Ein doppelter Ueberschuss genügt noch nicht ganz, wohl aber ein 5-facher. Die Abweichungen beim 13- und 20-fachen Ueberschuss röhren von Titrationsfehlern her, die eben bei so grossem Ueberschuss nicht leicht zu vermeiden sind. Man arbeitete wie bei den beiden ersten Versuchen mit einer in  $1/100$  eingeteilten 1 cc-Pipette. Durch das mehrfache Nachfüllen traten dann kleine Fehler ein, die sich auf das Endresultat deutlich auswirken mussten.

#### d) Jodaddition in alkoholischer Lösung und im Chloroformauszug

Wie erwähnt, führten Bonifazi und auch Mohler und Häammerle die Bestimmung der Jodaddition im Chloroformauszug aus. Ich habe bei einer Versuchsreihe vergleichende Bestimmungen im Destillat direkt und im Chloroformauszug ausgeführt. Es handelt sich um einen Destillationsversuch mit Birektifikator, ähnlich dem im nächsten Abschnitt eingehend beschriebenen, wobei allerdings nicht ganz dieselben Fraktionen aufgefangen wurden. Ich wählte dieselbe Alkoholkonzentration wie Mohler und Häammerle.

200 cc Kirschwasser mit einem Alkoholgehalt von 37,5% wurde in 20 Fraktionen aufgeteilt. Die 5 ersten Fraktionen betrugen 2,5% der Ausgangsmenge, die 6. Fraktion 17,5%, die 8.—16. Fraktion wieder 2,5%, die 17. 10% und die drei letzten je 12,5%.

Die Fraktionen wurden alle, sei es durch Verdünnen mit Wasser oder durch Alkoholzusatz, zunächst auf 40% Alkohol gebracht. Ein Teil davon wurde direkt mit Jod behandelt, ein Teil weiter auf 15% Alkohol verdünnt und diese Lösung mit 15% Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung zur Bestimmung der Jodaddition benutzt.

Man fand folgende Werte, ausgedrückt in cc 0,01 n-Jodlösung pro Fraktion:

Fraktion	direkt cc 0,01 J	im CHCl cc 0,01 J	Fraktion	direkt cc 0,01 J	im CHCl cc 0,01 J
1.	1,79	0,44	11.	4,70	1,20
2.	1,33	0,14	12.	1,90	1,29
3.	1,40	0,11	13.	2,22	0,87
4.	1,48	0,24	14.	1,53	0,67
5.	1,60	0,29	15.	1,62	0,67
6.	1,98	0,24	16.	1,45	0,75
7.	2,13	0,38	17.	2,65	0,84
8.	3,28	0,36	18.	3,85	1,02
9.	4,00 (?)	0,60	19.	3,85	1,10
10.	10,30	3,10	20.	5,05	1,73

Das Verhältnis des direkt und des im Chloroformauszug bestimmten Jodverbrauchs ändert sich im Lauf der Destillation ziemlich erheblich, da es eben verschiedene Körper sind, die reagieren. Bei den späteren Fraktionen handelt es sich um Stoffe, die leichter in Chloroform übergehen als bei den ersten Fraktionen, da sie offenbar in Wasser und auch in 15%igem Alkohol schwerer löslich sind.

#### e) Berechnung des ätherischen Oels aus dem Jodverbrauch

Es wurde vergebens versucht, das ätherische Oel des Kirschwassers vom Aethylalkohol und den höhern Alkoholen zu trennen und in reinem Zustand zu isolieren, um seinen Jodverbrauch festzustellen. Die zur Verfügung stehende Menge Ausgangsmaterial war zu gering.

Um einen Begriff über die Größenordnung zu erhalten, können wir uns an die Angaben des Lebensmittelbuches zur Bestimmung der ätherischen Oele in Absinth halten. Demnach würde jeder cc 0,01 n-Jodlösung ungefähr 1 mg ätherischem Oel entsprechen. Auf wie unsicherer Grundlage diese Zahl aber beruht, ergibt sich aus der Arbeit von *Sanglé-Ferrière und Cuinasse*<sup>7)</sup>, welche dieser Berechnung zugrunde liegt. Diese Autoren fanden bei Untersuchung von 79 ätherischen Oelen, dass 1 g ätherisches Oel 0—3,52 g Jod aufnahm. Es ist angesichts dieser gewaltigen Unterschiede besser, von einer Umrechnung auf Gewichtsverhältnisse abzusehen.

### 5. FRAKTIONIERUNG EINES KIRSCHWASSERS MIT DEM BIREKTIFIKATOR

Es kam mir bei diesem Versuch darauf an, den Kirsch weitgehend in Fraktionen zu zerlegen, um zu prüfen, wie weit sich eine Trennung und Charakterisierung der einzelnen Aromastoffe mittels der Farbenreaktion und des Jodverbrauchs durchführen lasse.

Man ging wieder von 200 cc 37,5%igem Kirsch aus (Nr. 1 der Tab. 2), entsprechend 75 cc Alkohol, und fing folgende Fraktionen auf:

Fraktion 1—23, je 2,5%  
Fraktion 24, 5%  
Fraktion 25—27, je 12,5%

Die letzten 3 Fraktionen entsprechen der 6., 7. und 8. Fraktion von Mohler und Hämerle. Ich benützte nun allerdings diese letzte Fraktion nicht als solche, sondern destillierte sie aus einem kleinen Kölbchen ohne Fraktioniervorrichtung möglichst vollständig über, um sie von allfälligen Extraktivstoffen aus dem Kirsch selbst und aus den Korken des Fraktionierapparates zu befreien. Dies war notwendig, weil ich die Bestimmungen nicht im Chloroformauszug, sondern direkt in der Flüssigkeit ausführte.

Bei der Fraktionierung wurde die Siedetemperatur genau beobachtet. In mehreren Fraktionen wurde der Alkoholgehalt mit Hilfe eines kleinen Phyknometers bestimmt, in den übrigen berechnet.

Die Fraktionen 1—16 waren klar, also bis zu einem Alkoholgehalt von 84%. Die 17. Fraktion mit 34,6% Alkohol ist trüb und klärt sich auch, nachdem sie auf 40% Alkohol gebracht worden ist, nicht vollständig. Die späteren, sozusagen alkoholfreien Fraktionen enthalten alle in geringer Menge suspenzierte, ölige Tröpfchen, die sich an der Oberfläche ansammeln.

Die alkoholreichen Fraktionen wurden durch Verdünnen mit Wasser, die alkoholfreien durch Zusatz von Alkohol auf 40% gebracht. Dabei klärten sich letztere ausser Fraktion 26, die noch etwas trüb blieb.

Die Farbenreaktion wurde in der Regel mit 2 cc dieser 40%igen Lösungen unter Zusatz von 0,2 cc 1%iger alkoholischer Salicylaldehyd- oder p-Oxybenzaldehydlösung und 2 cc konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeführt ausser bei Fraktion 16 und 17, wo nur 0,5 cc verwendet und mit 40%igem Alkohol auf 2 cc verdünnt wurden.

Für die Jodaddition wurden meist 3 cc, bei Fraktion 16 und 17 0,5 cc Lösung, entsprechend verdünnt, mit 1 cc etwas über 0,01 n-Jodlösung in Reaktion gebracht.

Die Farbmessung erfolgte wie gewohnt nach 1 Stunde im Stufenphotometer von Pulfrich in der 5 mm Cuvette gegen einen entsprechenden Blindversuch. Man las die Extinktionen mit den Farbfiltern 43 bis 61 ab. Da die Filter 43 und 57 das hauptsächlichste Interesse beanspruchen, werden der Platzersparnis halber nur die mit ihnen erhaltenen Extinktionswerte angeführt.

Die folgende Tabelle gibt die Extinktionswerte und die Jodaddition auf die ganzen Fraktionen berechnet wieder, ebenso die Alkoholgehalte und Alkoholmengen der Destillate und den Alkoholgehalt des jeweilen nach Uebergehen einer Fraktion verbleibenden Rückstandes.

Tab. 1. Extinktion und Jodaddition der einzelnen Fraktionen eines Kirschs

Fraktion	mit Salizylaldehyd		mit p-Oxybenzaldehyd		Jod- addition cc 0,01n	Alkoholgehalt	
	Filter 43	Filter 57	Filter 43	Filter 57		des Destillats	des Rück- standes
1.	1,13	3,12	5,51	2,45	0,96	92 %	4,6 cc
2.	0,63	1,68	1,86	1,00	0,27	92 %	4,6 cc
3.	0,53	1,54	0,94	0,61	0,19	92 %	4,6 cc
4.	0,43	0,85	0,91	0,96	0,27	92 %	4,6 cc
5.	0,50	0,72	0,55	0,45	0,27	92 %	4,6 cc
6.	0,52	0,76	0,60	0,75	0,46	92 %	4,6 cc
7.	0,56	0,69	0,47	0,62	0,38	92 %	4,6 cc
8.	0,63	0,65	0,37	0,56	0,35	92 %	4,6 cc
9.	0,41	0,69	0,36	0,43	0,35	92 %	4,6 cc
10.	0,20	0,61	0,34	0,37	0,38	92 %	4,6 cc
11.	0,29	0,62	0,59	0,60	0,50	92 %	4,6 cc
12.	0,28	0,57	0,30	0,33	0,54	92 %	4,6 cc
13.	0,34	0,82	0,71	0,89	0,81	92 %	4,6 cc
14.	0,37	0,87	0,78	0,83	1,21	92 %	4,6 cc
15.	0,62	1,04	1,20	1,28	1,96	92 %	4,6 cc
16.	5,85	8,00	6,43	8,46	10,30	84,0 %	4,2 cc
17.	3,54	3,72	4,47	5,52	7,40	34,6 %	1,7 cc
18.	0,74	0,84	0,77	0,98	1,06	2,9 %	0,1 cc
19.	0,63	0,99	0,75	0,67	0,32	0 %	0 %
20.	0,39	0,49	0,60	0,29	0,20		
21.	0,33	0,43	0,38	0,23	0,14		
22.	0,27	0,28	0,34	0,23	0,17		
23.	0,33	0,35	0,34	0,19	0,11		
24.	0,43	0,47	0,64	0,36	0,24		
25.	1,17	2,05	2,12	0,53	0,51		
26.	2,50	1,80	1,17	0,87	0,85		
27.	1,24	1,09	1,70	0,62	0,50		

Wir haben bei der Farbenreaktion ein 1. Maximum in der 1. Fraktion, ganz besonders beim Arbeiten mit p-Oxybenzaldehyd. Wie bereits erwähnt, röhrt es in erster Linie vom Acetaldehyd her, welcher sich hier über die 3—4 ersten Fraktionen erstreckt. Ein 2. Maximum, und zwar ein sehr starkes, weisen die 16. und 17. Fraktion auf, und zwar sowohl bei den Farbenreaktionen, als auch bei der Jodaddition, während der Alkoholgehalt hier anfängt, rapid abzunehmen und bald darauf ganz zu fehlen.

Da die ätherischen Oele in der Regel in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich bis unlöslich sind, folgen sie, solange genügend Alkohol da ist, den Gesetzen der fraktionierten Destillation. Weil ihr Siedepunkt weit über dem des Alkohols zu liegen pflegt, bleiben sie bei der Fraktionierung zunächst zum grössten Teil zurück. Sobald aber die Alkoholkonzentration so klein wird, dass sich die ätherischen Oele nicht mehr im Alkohol lösen, beginnt eine Wasserdampfdestillation. Das ätherische Oel entwickelt seinen besondern Dampfdruck, der sich zum Dampfdruck des Wassers bzw. des verdünnten Alkohols addiert, und beide Komponenten gehen in bestimmtem Mengenverhältnis miteinander über.

Natürlich schliesst das nicht aus, dass ausser dem Acetaldehyd noch weitere Stoffe mit niederm Siedepunkt vorhanden sind, welche unsere Farbenreaktion liefern.

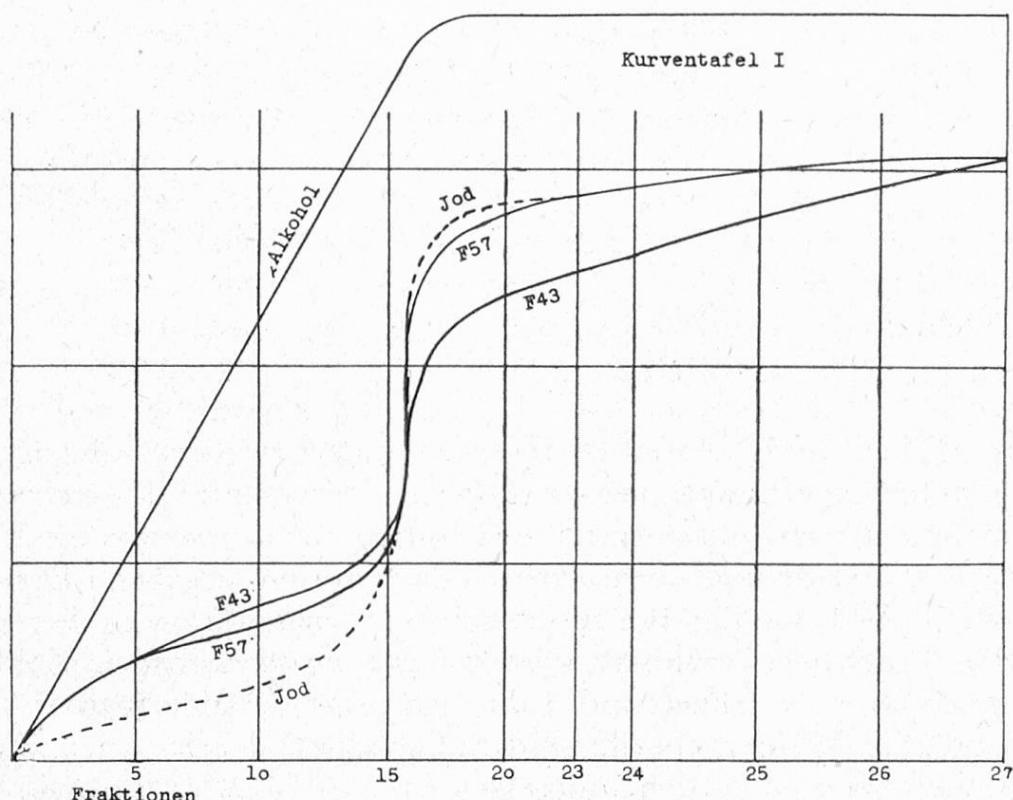
Nachdem die 15. Fraktion übergegangen ist, hat der Rückstand nur noch einen Alkoholgehalt von 4,8 %. Die 16. Fraktion, die nun übergeht, hat zu Beginn einen Alkoholgehalt von 92, zum Schluss von 34,6, durchschnittlich von 84 %. Hier geht nun die Hauptmenge eines ätherischen Oeles, welches gleichzeitig eine starke Farbenreaktion gibt und viel Jod addiert, über. Es ist auffallend, dass diese Fraktion noch nicht trüb ist; nach dem soeben Gesagten hätte man erwarten sollen, dass das ätherische Oel in dem Alkohol von gegebener Konzentration unlöslich sei und sich somit im Destillat ausscheiden müsse. Nun ist aber erst die nächste Fraktion, welche ebenfalls eine starke Reaktion gibt, trüb. Es verhält sich nun offenbar so, dass das ätherische Oel nicht gleich zu Beginn, sondern erst gegen Schluss der 16. Fraktion, sobald der Alkoholgehalt genügend erniedrigt ist, übergeht und sich nur deshalb nicht ausscheidet, weil es sich in dem zu Beginn der Fraktion übergegangenen Alkohol wieder löst.

Wie wir bereits im vorhergehenden Abschnitt aus dem Verhältnis der Gesamtjodaddition zu der Jodaddition im Chloroformauszug schliessen konnten, haben wir es in den verschiedenen Fraktionen mit verschieden reagierenden Stoffen zu tun, die sich allerdings nicht scharf trennen lassen. Besonders deutlich tritt dies zutage, wenn wir die mit Farbfilter 43 erhaltenen Werte durch die mit Filter 57 erhaltenen dividieren und die Quotienten der verschiedenen Fraktionen miteinander vergleichen. Wir finden dann folgende Quotienten:

Fraktion:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Salicylaldehyd:	0,36	0,38	0,35	0,51	0,70	0,68	0,81
p-Oxybenzaldehyd:	2,26	1,86	1,54	0,95	1,22	0,80	0,76
8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
0,97	0,60	0,32	0,47	0,49	0,42	0,43	0,60
0,66	0,84	0,92	0,98	0,91	0,80	0,95	0,94
18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.
0,88	0,64	0,80	0,77	0,97	0,94	0,92	0,57
0,79	1,12	2,07	1,65	1,48	1,79	1,77	4,00
							1,35
							2,76

Die 3—4 ersten Fraktionen, welche den Acetaldehyd enthalten, sind charakterisiert durch ungefähr gleichbleibende Quotienten bei der Salicylaldehydreaktion und stark sinkende Quotienten bei der p-Oxybenzaldehydreaktion. Bei der 8. und später wieder bei der 17. und 18. Fraktion und ein letztes Mal bei der 26. Fraktion wird der Salicylaldehydquotient grösser als der p-Oxybenzaldehydquotient. Ein besonders starkes Ueberwiegen des p-Oxybenzaldehydquotienten haben wir meist bei den letzten Fraktionen, von der 20. Fraktion an.

Es geht aus unserer Versuchsreihe deutlich hervor, dass eine ganze Reihe reagierender Stoffe vorhanden ist, welche sich auch bei sehr sorgfältiger Fraktionierung nicht scharf von einander trennen lassen.



Unsere Kurventafel I zeigt, dass die reagierenden Stoffe sich, abgesehen vom Acetaldehyd, in drei Hauptgruppen einteilen lassen. Die Hauptmenge, welche mit der 16. und 17. Fraktion übergeht, ist wesentlich verschieden von dem, was vorher (mit hochprozentigem Alkohol) und von dem, was nachher (mit Wasser) übergeht. Der Unterschied in der Zusammensetzung zeigt sich auch in der Farbe der Reaktionsprodukte, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass sich diese mit der Konzentration etwas ändert.

Unsere Farbenreaktionen mit Salicylaldehyd sind von der 1.—13. Fraktion rot und werden dann blauviolett und schliesslich schmutzigrot. Mit p-Oxybenzaldehyd erhält man wegen des Acetaldehyds bei den ersten Fraktionen gelbliche, dann graublaue Töne.

Der Acetaldehydgehalt unseres Kirschs lässt sich aus der Differenz der mit den beiden Filtern 34 und 57 erhaltenen Werte mit einer gewissen Annäherung bestimmen. Wir haben in Abschnitt 2 gesehen, dass 0,8 mg Acetaldehyd mit p-Oxybenzaldehyd bei den Filtern 43 und 57 Extinktionen von 0,614 und 0,056 gibt. Die Differenz beträgt 0,558 oder pro mg Acetaldehyd 0,70.

Wir haben nach Tab. 1 bei den ersten drei Fraktionen die Filterdifferenzen 3,16, 0,86 und 0,33. Bei der 4. Fraktion findet man einen schwach positiven Wert; diese Fraktion dürfte schon nahezu acetaldehydfrei sein.

Die Differenzen entsprechen Acetaldehydgehalten von 4,52, 1,23 und 0,47 mg, im ganzen 6,22 mg auf die verwendeten 75 cc absoluten Alkohol oder 83 mg Acetaldehyd pro 1 absoluten Alkohol.

Wenn wir nun von den mit p-Oxybenzaldehyd erhaltenen Werten die für die beiden Farbfilter berechneten Acetaldehydbeträge abziehen, bleiben uns für die drei ersten Fraktionen folgende Differenzen für die ätherischen Oele:

Fraktion		1		2		3	
Filter		43	57	43	57	43	57
Gesamtextinktion		5,51	2,45	1,86	1,00	0,94	0,61
Für Acetaldehyd ber.		3,47	0,36	0,94	0,09	0,36	0,03
Differenzen für ätherische Oele		2,04	2,09	0,92	0,91	0,58	0,58

Unter Mitbenützung dieser Differenzen statt der direkt abgelesenen Extinktionen stellen wir nun Kurven auf (siehe Kurventafel I), welche uns die Gesamtzunahme der Extinktionen mit den beiden Farbfiltern für die Reaktionen mit p-Oxybenzaldehyd und ebenso der Jodadsorption angeben. Diese Kurven sind also durch Addition der Werte jeder folgenden Fraktion zu denen der vorhergehenden Fraktionen erhalten worden. Die entsprechenden Zahlenreihen, die nach der Tab. 1 berechnet sind, führe ich nicht besonders an. Ebenso verzichte ich auf die Wiedergabe der mit Salicylaldehyd erhaltenen Zahlen und Kurven, da sie nichts wesentlich anderes sagen.

Die Kurven für Filter 43 und 57 fallen zu Anfang und zu Ende praktisch zusammen. Es gehen somit zu Beginn der Destillation solche ätherische Oele über, welche mit den beiden Farbfiltern ungefähr dieselbe Extinktion zeigen.

Mit der ersten Fraktion erhalten wir, auch nach Abzug des Acetaldehyds, eine stärkere Farbenreaktion und auch einen grösseren Jodverbrauch als mit den folgenden Fraktionen. Es dürfte sich hier wie gesagt um Körper mit ziemlich niedrigem Siedepunkt handeln, welche gleich anfangs in erhöhtem Masse überdestillieren.

Etwa von der 6. Fraktion an zeigt sich eine gewisse Erhöhung der mit Filter 57 erhaltenen Extinktion gegenüber der mit Filter 43. Sie hält bis zur 18. Fraktion an. Von da an, also in wässriger Lösung, gehen Stoffe über, welche mit Filter 43 höhere Extinktionswerte geben.

Die Jodaddition zeigt im ganzen einen ähnlichen Verlauf wie die Farbenreaktion, so dass man den Eindruck bekommt, dass es im wesentlichen dieselben Verbindungen sind, die in beiden Fällen reagieren. Sie reagieren aber nicht genau in gleichem Masse, die Jodaddition ist speziell in dem Gebiet, wo der Alkohol zu fehlen beginnt, verhältnismässig stärker.

Als Schlussfolgerung aus unserm Versuch können wir zusammenfassend folgendes sagen:

Es lassen sich sowohl durch die Farbenreaktion, als auch durch Jodaddition mehrere Gruppen von ätherischen Oelen unterscheiden. Die erste Gruppe beginnt gleich zu Anfang mit dem sehr konzentrierten Alkohol überzugehen und verlangsamt dann ihre Destillationsgeschwindigkeit. Eine zweite Gruppe, die Hauptgruppe, drängt sich hauptsächlich auf das kurze Destillationsintervall zusammen, wo die Alkoholkonzentration abnimmt und gleich Null wird. Die dritte Gruppe destilliert mit Wasserdampf ganz allmählich über.

Die drei Gruppen zeigen nicht dasselbe Verhältnis zwischen Farbreaktion und Jodaddition und, wie wir im vorhergehenden Abschnitt gesehen haben, auch nicht zwischen Gesamtjodaddition und Jodaddition im Chloroformauszug.

## 6. METHODIK DER UNTERSUCHUNG

Wir haben im vorhergehenden Abschnitt gesehen, dass sich im Destillationsverlauf drei verschiedene Phasen unterscheiden lassen. In der 1. Phase destilliert hochprozentiger Alkohol und mit ihm nur wenig ätherisches Oel, in der 2. Phase klingt der Alkohol ab, und dabei geht die Hauptmenge des ätherischen Oels über, in der 3. Phase kommt nur noch Wasser und mit ihm gewisse flüchtige Stoffe, welche die Farbenreaktion auf ätherische Oele nur schwach geben, sich aber durch eine etwas höhere Jodaddition von den vorhergehenden Körperklassen unterscheiden.

In der ersten Phase kann noch eine Unterteilung gemacht werden. Im ersten Abschnitt destilliert der Acetaldehyd über, der zweite Abschnitt ist frei davon.

Im Sinne einer möglichsten Vereinfachung der Fraktionierung halte ich es nun für vollständig ausreichend, folgende Abschnitte aufzufangen:

1. Fraktion, hochprozentiger Alkohol, aller Acetaldehyd, wenig ätherische Oele.
2. Fraktion, ebenfalls hochprozentiger Alkohol, wenig ätherische Oele.
3. Fraktion, Rest des Alkohols, erste Anteile des wasserfreien Destillats, Hauptmenge der ätherischen Oele.
4. Fraktion, wasserfreies Destillat bis zum Schluss, kaum mehr ätherisches Oel, «Wachs» nach Mohler.

Da ich von einer Anzahl der zu untersuchenden Branntweine nur recht geringe Mengen zur Verfügung hatte, suchte ich die Materialmenge in der Vor-

schrift möglichst zu reduzieren. Es lässt sich so natürlich auch rascher arbeiten. Ich will damit nicht sagen, dass es nicht vorteilhaft wäre, gewisse Bestimmungen, wie die Jodaddition und die Bestimmung der Ester mit grösseren Mengen vorzunehmen.

Ich fraktioniere nicht mehr wie bisher 37,5%igen Alkohol, sondern 40%igen, um rechnerisch möglichst einfache Verhältnisse zu haben. Mit den Destillaten ein und derselben Fraktionierung werden nicht nur die Farbenreaktion und die Jodaddition bestimmt, sondern auch Säure- und Estergehalt. Auf die Bedeutung der höhern Ester, d. h. der Ester, welche nicht, wie Aethylacetat, mit der 1. Fraktion übergehen, sondern erst mit derjenigen Fraktion, bei welcher der Alkohol am Ausgehen ist, haben zu gleicher Zeit Bonifazi (l. c.) und ich<sup>9</sup>) hingewiesen. Ob ihre Bestimmung wirklich Anhaltspunkte für die Beurteilung bietet, sollten diese Untersuchungen zeigen. Der Analysengang ist folgender:

Man bringt soviel Branntwein, wie 20 cc Alkohol entspricht ( $\frac{2000}{\% \text{ Alkohol}}$ ) in einen weithalsigen 100 cc-Stehkolben und titriert mit 0,1 n-NaOH und Phenolphthalein. Die verbrauchten cc mal 5 geben cc n-Säure im 1 Alkohol.

Man verdünnt die titrierte Flüssigkeit auf genau 50 cc und fraktioniert sie mit Birektifikator, indem man 3 Fraktionen zu 7,5, 10 und 10 cc in 10 cc-Präzisionsmesszylinderchen auffängt. Man legt nun einen 25 cc-Messzylinder vor, um die etwa nachfliessenden Tropfen aufzunehmen, lässt abkühlen und giesst den Destillationsrückstand in ein 50 cc fassendes Rundkölbchen. Nachdem man die im Birektifikator gefangen Tropfen nachgeblasen und den Stehkolben mit 0,5 cc Wasser nachgespült hat, destilliert man rasch ohne Fraktionierung die ganze Flüssigkeit, ca. 23 cc, in den 25 cc-Messzylinder über, so dass ein nahezu trockener Rückstand bleibt. Man erhält so die 4. Fraktion. Der Rückstand wird mit so viel n-Schwefelsäure versetzt, wie der titrierten Säure entspricht und das Volumen auf 2 cc ergänzt. Man destilliert, wieder eben bis zur Trockne, in eins der 25 cc fassenden Stöpselflächchen über, die zur Jodadditionsbestimmung dienen (siehe unten), versetzt den Rückstand mit 0,5 Wasser und destilliert auch diese in gleicher Weise über. Man erhält so die Hauptmenge der flüchtigen Säuren als 5. Fraktion. Sie wird nicht für die Farbenreaktion, sondern in ihrer Gesamtheit zur Bestimmung der Jodaddition benutzt.

*Farbenreaktion.* Man führt sie nicht mehr mit Salicylaldehyd, sondern nur noch mit p-Oxybenzaldehyd aus. Reagentien: 1%ige alkoholische Lösung von p-Oxybenzaldehyd, redestillierter 96%iger Alkohol, reine konzentrierte Schwefelsäure.

Die Reaktion wird, wie erwähnt, in 40% alkoholischer Lösung ausgeführt und zwar mit 4 cc. Folgende Tabelle zeigt den Alkoholgehalt der einzelnen Fraktionen, die Menge, die verwendet werden muss und die Zusätze an Alkohol und Wasser, um zusammen 4 cc 40%igen Alkohol zu erhalten.

Vol. der Fraktionen	ungefährer Alkoholgehalt	verwendete cc Destillat	zuzusetzender Alkohol u. Wasser cc Alkohol, 96 %	cc Wasser
1. 7,5	94,2	1,7	—	2,3
2. 10	94,2	1,7	—	2,3
3. 10	35,5	2,0	0,93	1,07
4. 23	0	2,3	1,7	—
5. 2,5	0	2,5	1,7	—
Blindversuch	0	—	1,7	2,3

Die Reaktionen werden in Reagensgläsern von 20 mm Durchmesser (ca. 50 cc Inhalt) angesetzt. Man pipettiert die angegebenen Mengen Destillat, Alkohol und Wasser zusammen, fügt 0,4 cc p-Oxybenzaldehydlösung zu, lässt 4 cc konzentrierte Schwefelsäure der Wandung entlang zufließen, schwenkt um und lässt 1 Stunde stehen. Nun kolorimetriert man im Stufenphotometer von Pulf-rich bei den gewünschten Farbfiltern, in der Regel bei F 43 und 57. Man benutzt für die 1., 2. und 4. Fraktion zweckmäßig die 20 mm-Cuvette, für die 3. Fraktion die 5 mm-Cuvette. Man rechnet die Werte zunächst auf die 10 mm-Cuvette um. Eine weitere Umrechnung auf die ganzen Fraktionen wird vorgenommen, indem man die Resultate mit folgenden Faktoren multipliziert: 1. Fr. 4,4, 2. Fr. 5,9, 3. Fr. 5, 4. Fr. 10.

Man erhält so die Extinktion in 10 mm dicker Schicht, bezogen auf 20 cc Alkohol oder auf 50 cc 40 %igen Alkohol.

*Jodaddition.* Reagentien: Vorratslösungen: ca. 0,05n-alkoholische Jodlösung (etwa 0,65 %), 0,8 %ige alkoholische Mercurichloridlösung. Vor Gebrauch werden gleiche Teile beider Lösungen gemischt und die Mischung mit Alkohol auf das Doppelte verdünnt. Man erhält so eine etwas mehr als 0,01 n-Jodlösung.

Ferner werden benötigt 1 %ige KJ-Lösung, 0,01n-Thiosulfat, Stärkelösung.

Dieselben Mengen der Fraktionen 1—4, die für die Farbenreaktion verwendet worden sind, werden mit den dort angegebenen Alkohol- und Wassermengen in 25 cc-Stöpselgläschchen gebracht, so dass man auch hier überall 4 cc 40 % Alkohol enthaltende Lösungen hat. Die 5. Fraktion wird ganz verwendet unter Zusatz derselben Menge Alkohol wie beim Blindversuch. Der Blindversuch wird wie oben angegeben angesetzt. Man fügt überall 1 cc Jodlösung zu, stellt die Gläschchen ins Dunkle und lässt sie etwa 1 Stunde stehen. Nun setzt man überall 4 cc KJ-Lösung und 2 Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit Thiosulfat zurück. Die Umrechnung auf die ganze Fraktion erfolgt gleich wie bei der Farbenreaktion.

Man erhält so die Jodaddition in cc 0,01n-Lösung, bezogen auf 20 cc Alkohol bzw. auf 50 cc 40 %igen Alkohol.

*Ester.* Man verwendet von der 1. Fraktion 3 cc + 3 cc 0,1n-NaOH  
 2. Fraktion 5 cc + 2 cc 0,1n-NaOH  
 3. Fraktion 5 cc + 2 cc 0,1n-NaOH

Man erhitzt die Mischungen 30 Minuten an Steigrohr zum schwachen Sieden, kühlt ab und titriert mit 0,1n-HCl zurück.

Die Berechnung erfolgt in cc n pro 1 Alkohol auf die ganzen Fraktionen durch Multiplikation der 1. Fr. mit 12,5, der 2. und 3. Fr. mit 10.

Die Methode der Jodaddition nach Mohler und Häammerle soll hier nicht ausführlich wiedergegeben werden, da ich später bei dem Vorschlag einer Modifizierung dieser Methode auf die wesentlichen Punkte zu sprechen kommen werde. Die Bestimmungen nach dieser Methode sind hauptsächlich durch F. Barfuss ausgeführt worden.

## 7. ZUSAMMENSTELLUNG DER NACH VERSCHIEDENEN METHODEN ERHALTENEN RESULTATE

Die Tabelle 2 (S. 34—37) gibt die bei Kirsch, Zwetschgenwasser und ver einzelten andern Branntweinen erhaltenen Resultate wieder. Sie beginnt mit dem Methylalkoholgehalt, bringt dann die Jodaddition im Chloroformauszug nach Mohler und Häammerle und anschliessend die Farbenreaktion, die direkte Jodaddition sowie Säure- und Estergehalt, letzteren in den 3 Hauptfraktionen.

Die direkten Jodadditionszahlen sind mit denjenigen von Mohler und Häammerle nicht ohne weiteres vergleichbar, weil sie in den Fraktionen selbst und nicht in deren Chloroformextrakten bestimmt worden sind, und auch, weil anders fraktioniert und weil die Zahlen als 0,01n-Jodlösung und nicht als mg Jod angegeben sind.

Betrachten wir zunächst den *Methylalkohol*. Unsere Kirschwasser sind so zusammengestellt, dass zuerst die methylalkoholreichen und nachher die methylalkoholärmern kommen. Nach Mohler und Häammerle enthält ein echtes Kirschwasser mindestens 6 Vol% Methylalkohol, auf den Gesamtalkohol bezogen, in Uebereinstimmung mit dem Wert, den ich seinerzeit<sup>10)</sup> bei einem einzelnen untersuchten Kirsch gefunden hatte.

Wenn wir dies Kriterium anwenden, so können wir die Proben Nr. 1—7 als echt, Nr. 11—17 mit nur 1,4—4,5 Vol% Methylalkohol als verfälscht ansehen, während 8—10 besonders zu betrachten sind. Es besteht auch sonst kein Zweifel, dass die erstgenannten Kirsche authentisch sind. Die 3 ersten sind von zuverlässiger Seite in den letzten Jahren gekauft, Nr. 4 ist von der Eidg. Alkoholverwaltung selbst hergestellt worden, Nr. 5—7, drei teils sehr alte Branntweine, sind mir in den betreffenden Jahren von ein und demselben durchaus zuverlässigen Hersteller geschenkt worden. Die Proben 11—16, alles gefälschte Ware, sind von bernischen Lebensmittelexperten erhoben und uns vom bernischen Kantonschemiker, Herrn Dr. von Weber, freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

Die Proben 8—10 habe ich im Jahre 1929 selbst hergestellt. Da es nahe liegt, in Gegenden, wo Kirschmus durch Einkochen des Kirschsaftes hergestellt wird, den Rückstand zur Kirschfabrikation zu verwenden, wollte ich mir damals

darüber Rechenschaft geben, in welcher Weise sich Kirschwasser aus dem Saft einerseits, aus den Pressrückständen anderseits von dem aus ganzen Kirschen gewonnenen Produkt unterscheidet. Man ging bei der Herstellung so vor:

8 kg abgestielte Kirschen, rotbraune Wistelacher, wurden als Ganzes vergoren. Ferner wurden 14 kg derselben Kirschen durch Zerdrücken und Auspressen von Hand in Saft und Rückstand getrennt, wobei man 5,5 kg Saft und 8,5 kg Rückstand erhielt. Jede Partie wurde besonders vergoren. Man destillierte am 30. Januar folgenden Jahres und erhielt Ausbeuten von 6,25, 5,8 und 3,15% Alkohol. Der Rohbrand wurde ohne Rektifikationsaufsatz ein zweites Mal so weit destilliert, dass möglichst genau Destillate mit 50% Alkohol erhalten wurden. Während der Kirsch aus ganzen Kirschen im Geschmack normal war, erwiesen sich die beiden andern als verdorben, speziell der aus dem Rückstand hergestellte war stark essigstichig und enthielt 261,5 cc n flüchtige Säure im 1 Alkohol.

Wie zu erwarten war, ist der aus Saft hergestellte Kirsch Nr. 9 recht methylalkoholarm, da dieser Alkohol ja hier nur aus dem gelösten Pektin entstehen konnte, und dieses macht nur einen Bruchteil des Gesampektins aus. Umgekehrt steigt der Methylalkoholgehalt bei dem aus Pressrückständen herstellten Kirsch auf das anderthalbfache des aus ganzen Kirschen bereiteten an gemäss dem darin angereicherten Protopektin. Es ist dies der höchste Gehalt, den wir bei Kernobstbranntweinen gefunden haben; er wird aber nahezu erreicht durch den Kirsch Nr. 4 und das Zwetschgenwasser Nr. 18, die beide von der Eidg. Alkoholverwaltung hergestellt worden sind.

Interessant ist auch der gewaltige Unterschied im Gesamtblausäuregehalt der 3 selbst herstellten Proben. Er beträgt 60,1 mg im 1 Alkohol bei dem Kirsch aus ganzen Kirschen, 2,0 bei dem aus Saft und 77,0 bei dem aus Trestern.<sup>11)</sup>

Der Branntwein Nr. 17 wurde mir vor einigen Jahren von der Eidg. Alkoholverwaltung mit folgender Angabe freundlichst zur Verfügung gestellt: «Branntwein aus abgebrannten und gezuckerten Kirschmaische-Rückständen, die gezuckert und neuerdings der Gärung ausgesetzt wurden.» Der Methylalkoholgehalt beträgt hier 2,0 cm<sup>3</sup> im 1 Alkohol, mehr als eigentlich erwartet werden sollte. Es wäre zu erwarten gewesen, dass der Methylalkohol bereits bei der ersten Gärung vollständig aus dem Pektin abgespalten und bei der Destillation restlos in das Destillat übergegangen wäre. Statt dessen findet sich überraschenderweise doch noch ein gewisser Rest in dem Nachprodukt.

Bei den Zwetschgenbranntweinen sind wir bezüglich der Echtheit der untersuchten Proben in einer schwierigen Lage. Ganz sicher sind nur die beiden Proben der Eidg. Alkoholverwaltung, Nr. 18 mit 11,0 und der Mirabellenbranntwein Nr. 24 mit 9,5 Vol% Methylalkohol. Die übrigen 5 Proben erweckten zwar nach der Degustation auch keinen Verdacht, auch schnitten wenigstens 3 davon bei der Jodadditionsbestimmung und der Farbenreaktion gut ab, ihr Methyl-

Tab. 2. Zusammenstellung

	CH <sub>3</sub> OH Vol.-%	Jodaddition im CHCl <sub>3</sub> -auszug nach Mohler und Hämerle mg J pro 1 Branntwein von 45 Vol-% Alkohol										
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	2-5	6-8	1-8
<b>Kirschwasser</b>												
1. Als echt gekauft	7,5	6,4	2,5	15,0	32,2	3,9	3,2	4,3	6,4	53,6	13,8	73,8
2. Als echt gekauft	6,0	2,6	0,5	7,2	32,2	6,2	3,7	4,3	15,9	46,1	23,9	72,7
3. Als echt gekauft	6,5	5,3	3,8	6,5	22,6	4,2	3,8	4,2	5,3	37,1	12,1	50,5
4. Edt, Eidg. Alk. Verw.	10,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5. Edt, Kt. Luzern, 1908	6,3	1,3	0	-4,4	22,0	4,9	3,6	1,8	5,1	22,5	10,5	34,3
6. Edt, Kt. Bern, 1919	6,9	5,5	1,8	13,6	11,4	1,3	3,4	2,3	3,6	28,1	9,3	42,9
7. Edt, Kt. Bern, 1922	6,7	0	3,1	5,1	18,0	3,1	3,8	3,8	3,4	29,3	11,0	40,3
8. Selbst hergestellt, ganze Kirschen	7,8	1,1	0,6	3,8	25,8	2,6	2,2	3,2	13,6	32,8	19,0	52,9
9. Selbst hergestellt, Saft	2,8	1,7	0,3	3,8	19,6	2,9	1,3	1,9	6,9	26,6	10,1	38,4
10. Selbst hergestellt, Pressrückstand	11,8	0,6	1,9	2,2	34,1	4,2	3,7	2,2	15,4	42,4	21,3	64,3
11. Gefälscht	4,5	3,0	2,9	7,9	14,5	2,2	3,3	2,3	5,5	27,5	11,0	41,5
12. Gefälscht	2,5	3,2	1,5	8,3	5,6	1,8	1,5	0,9	4,7	17,2	4,2	24,5
13. Gefälscht	2,0	2,9	1,4	6,7	6,3	1,8	1,0	1,0	2,3	16,2	4,3	23,5
14. Gefälscht	4,0	0,6	0	2,8	8,4	2,0	2,4	1,0	4,6	13,2	8,0	21,9
15. Gefälscht	1,4	2,2	0	2,5	4,4	1,5	1,9	1,5	3,2	8,4	6,6	17,3
16. Gefälscht	2,4	2,8	0,8	3,4	5,3	0,5	0,8	0	1,4	10,0	2,2	15,0
17. Aus Rückständen, Eidg. Alk. Verw.	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

der Branntweinanalysen

Filter	Farbenreaktion					Jodaddition, direkt cc 0,01n-J pro Fraktion						Säure cc n im 1 Alkohol	E s t e r		
	1.	2.	3.	4.		1.	2.	3.	4.	5.	Summe		1.	2.	3.
43	2,95	0,96	6,92	0,77	0,70	1,18	6,2	0,8	0,2	9,08	23,8	28,0	6,8	12,2	
57	1,45	1,43	9,34	0,83											
43	3,51	1,37	4,25	0	0,53	0,59	2,70	0,70	0,40	4,92	41,8	26,4	1,6	9,1	
57	2,49	2,93	6,82	0											
43	3,13	1,86	3,22	0,92	0,35	1,00	2,45	0,40	0,11	4,31	57,3	23,5	3,0	7,5	
57	1,78	3,40	7,35	0,55											
43	2,70	1,02	3,57	0,73	0,32	0,65	2,75	0,20	0,21	4,13	10,0	11,9	1,4	4,1	
57	2,20	2,42	6,90	0,70											
43	2,80	0,38	4,38	0,50	0,40	0,18	2,10	0,31	0,06	3,05	15,4	12,6	0,8	7,2	
57	1,64	1,15	11,47	0,49											
43	3,10	0,53	4,39	1,15	0,35	0,47	2,20	0,70	0,20	3,92	25,0	9,0	0,9	6,3	
57	1,85	0,88	6,97	0,84											
43	1,88	0,87	1,90	0	0,71	0,83	1,85	0,30	0,08	3,77	9,0	2,67	0,36	1,0	
57	1,44	2,75	4,95	0											
43	9,41	1,10	4,66	0,86	0,31	0,18	1,7	0,7	0,18	3,07	32,0	11,5	1,8	9,9	
57	3,70	2,49	9,56	0,95											
43	11,6	3,15	3,12	2,01	0,22	0,12	1,52	0,50	0,22	2,58	14,6	5,0	0,6	4,0	
57	2,79	4,92	8,40	1,44											
43	9,95	1,94	5,07	1,54	0,31	0,06	1,9	0,3	0,36	2,93	261,5	63,1	3,1	8,3	
57	5,17	4,35	13,06	1,50											
43	10,8	1,77	5,70	2,05	0,35	0,89	2,95	0,30	0,22	4,71	31,3	27,1	1,0	8,4	
57	6,9	2,70	9,45	1,00											
43	1,21	0,83	0,78	1,57	0,31	1,24	0,85	0,40	0,10	2,90	18,0	24,8	1,8	5,5	
57	0,90	2,03	1,34	2,67											
43	2,75	3,77	2,50	0,52	0,27	0,35	0,45	0	—	1,07	13,5	30,0	2,8	4,85	
57	3,56	14,0	8,90	0,60											
43	5,1	0,62	6,10	0,80	0,44	0,47	2,15	0,30	0,25	3,61	11,5	20,6	1,4	5,5	
57	3,25	2,11	16,3	0,70											
43	9,40	4,35	1,60	0	0,26	0,71	1,0	0,10	0,08	2,15	14,1	1,30	0,70	3,5	
57	24,6	27,4	7,22	0											
43	3,12	0,87	1,05	0,40	0,35	0,30	1,50	0,20	0,11	2,46	18,4	31,3	2,4	5,6	
57	2,65	4,15	4,08	0,45											
43	4,45	0,71	3,50	0,78	0,13	0,06	0,85	0,30	0,18	1,52	1,9	4,3	0,5	3,5	
57	2,57	2,07	11,0	0,57											

	CH <sub>3</sub> OH Vol. <sup>0/00</sup>	Jodaddition im CHCl <sub>3</sub> -auszug nach Mohler und Häammerle mg J pro 1 Branntwein von 45 Vol <sup>0/0</sup> Alkohol										
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	2-5	6-8	1-8
<b>Zwetschgenwasser</b> (incl. Mirabellenbranntwein)												
18. Edt, Eidg. Alk. Verw.	11,0	2,7	1,7	11,6	26,7	3,3	4,0	2,6	7,5	43,3	14,1	59,9
19. Fraglich	3,0	16,1	1,3	11,6	13,7	1,9	0,9	1,3	7,0	28,5	9,1	53,7
20. Fraglich	3,0	15,0	2,0	2,8	16,8	2,9	2,8	2,0	7,1	24,5	11,9	51,4
21. Fraglich	3,0	18,7	2,4	4,8	15,5	2,3	2,5	2,0	2,7	25,4	7,2	50,9
22. Fraglich	4,0	3,8	1,5	5,0	11,9	1,7	1,5	1,1	6,2	20,2	8,9	32,9
23. Fraglich	2,0	3,1	1,9	3,2	10,3	8,3	-0,3	-0,6	8,9	15,9	8,0	34,8
24. Mirabellen, echt Alk. Verw.	9,5	2,5	2,7	11,8	44,7	6,4	5,0	3,3	5,6	65,6	13,8	81,9
<b>Cognac</b>												
25. vom Zollamt Bern	1,5	2,2	2,5	2,4	8,8	2,0	2,2	2,2	14,6	15,7	18,9	36,8
26. vom Zollamt Bern	1,0	1,7	0,8	1,0	7,6	2,3	1,9	2,2	11,2	11,7	15,2	28,5
27. vom Zollamt Bern	1,5	2,3	1,0	0,4	5,8	0,8	0,8	1,0	—	8,0	1,8	(12,1)
28. Weindrusenbr'w. edt, Alk. Verw.	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29. Weintresterbr'w. edt, Alk. Verw.	18,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30. Rum, Martinique, industriel, 1938	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31. Rum, Martinique, agricole, 1938	0,28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32. Enzian, edt, Alk. Verw.	60,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33. Wacholder, Alk. Verw.	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Farbenreaktion					Jodaddition, direkt cc 0,01n-J pro Fraktion							Säure	E s t e r		
Filter	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	5.	Summe		1.	2.	3.	
43	17,7	2,00	9,2	1,45	0,40	0,59	4,70	0,50	0,65	5,84	23,0	21,0	0,5	2,6	
57	4,84	5,25	20,1	0,92											
43	3,65	1,31	7,25	0,45	0,12	0,62	2,75	0,40	—	3,89	14,5	14,8	1,6	3,1	
57	3,63	5,08	22,0	0,50											
43	4,55	0,63	4,10	1,05	0,31	0,30	1,60	0,10	—	2,31	6,3	12,6	1,0	2,8	
57	2,74	2,24	14,4	0,94											
43	3,24	1,21	30,5	0,45	0,58	0,35	2,70	0	0,13	3,76	11,5	25,0	2,2	4,0	
57	3,05	4,41	55,5	0,40											
43	1,59	0,83	2,77	0	0,04	0,18	1,62	0,1	—	1,94	3,0	8,0	1,1	2,7	
57	0,97	2,12	6,30	0											
43	3,65	0,90	3,24	0,25	0,35	0,41	1,70	0,40	0,08	2,94	14,0	20,6	2,2	2,9	
57	2,10	4,60	15,2	0,25											
43	7,65	2,35	12,9	1,55	0,22	0,77	7,90	-1,1	0,10	7,89	30,8	3,9	1,9	3,0	
57	4,90	3,96	19,5	1,25											
43	3,02	1,18	3,45	0,72	0,31	0,30	1,20	0,50	—	2,31	—	10,6	0,08	4,1	
57	2,27	5,50	13,8	0,55											
43	3,67	0,83	6,79	0,30	0,31	0,23	1,05	0,40	—	1,94	—	7,3	0,8	4,9	
57	2,57	4,25	24,5	0,46											
43	4,80	0,75	2,25	0,83	0,35	0,28	0,55	0,50	—	1,68	—	9,3	0,7	2,2	
57	2,00	3,23	6,30	0,56											
43	3,62	2,48	13,4	0,76	1,03	2,35	8,25	0,40	0,83	12,96	46,5	17,8	1,0	8,7	
57	3,50	5,61	27,2	0,81											
43	12,6	2,75	11,6	0,65	0,62	0,89	7,3	0,30	0,49	9,60	55,0	21,5	1,6	5,6	
57	9,7	8,3	26,1	0,59											
43	4,95	0,86	8,40	0,50	0,26	0,24	1,20	0,40	0,58	2,68	4,0	2,3	1,0	1,1	
57	3,72	4,27	36,2	0,50											
43	7,27	0,35	5,95	6,15	0,40	1,80	1,80	2,80	—	6,80	28,2	70,5	2,1	1,6	
57	2,13	0,50	6,05	2,31											
43	19,4	8,3	13,8	3,75	4,00	3,60	15,5	1,2	0,47	24,77	4,7	1,25	0	1,2	
57	11,7	19,5	5,47	2,88											
43	1,62	0,42	6,70	1,73	0,51	0,77	6,0	0,70	—	7,98	0,25	1,5	1,4	1,8	
57	1,38	0,61	8,60	1,84											

alkoholgehalt ist aber bei allen 5 Proben so niedrig, nur 2—4 Vol%, dass es einstweilen nicht möglich ist, zur Frage der Echtheit Stellung zu nehmen.

Dasselbe ist von den drei Cognacproben zu sagen. Immerhin scheint es sich um gute Mittelware zu handeln, speziell bei Nr. 25 und 20. Die übrigen Branntweine sind alle echt. Drusen, Trester, Enzian, Wacholder sind von der Eidg. Alkoholverwaltung selbst hergestellt worden, die beiden Rhum verdanke ich einem Produzenten, Herrn Guillaume von der Insel Martinique. Sie sind mir vom Ursprungsland zugeschickt worden.

Gehen wir nun zur Besprechung der *Jodaddition im Chloroformextrakt* nach Mohler und Hä默le über. Es werden dadurch ungesättigte Verbindungen bestimmt, wobei die Autoren grosses Gewicht auf den als «Wachs» bezeichneten Bestandteil legen, der sich speziell in der letzten Fraktion, also im Destillationsrückstand, anreichert. Zur Beurteilung dienen folgende Merkmale: Bei authentischen Kirschwässern fällt der gesamte Jodverbrauch in keinem Fall unter 45 mg Jod im 1 45%iger Kirsch. Ferner beträgt die Summe der Fraktionen 2—5 ein Mehrfaches der Summe der Fraktionen 6—8.

Bei den nach dem Methylalkoholgehalt als gefälscht erkannten Proben Nr. 11—16 beträgt nun diese Summe tatsächlich überall weniger als 45, meist sogar beträchtlich weniger. Auch der aus Rückständen hergestellte Branntwein Nr. 17 erweist sich hierin als unecht. Wir finden also bei den verfälschten Proben volle Uebereinstimmung zwischen dem Methylalkoholgehalt und der Jodaddition.

Von den ersten sieben echten Kirschwässern genügen drei der Anforderung nicht, drei genügen ihr und bei dem einen konnte die Bestimmung wegen Materialmangel nicht ausgeführt werden. Die drei Kirschwässer, welche der Anforderung nicht genügen, sind meine drei alten Destillate. Seit 18 bis 32 Jahren sind sie in angebrochenen Flaschen in einem Esszimmerschrank aufbewahrt worden. Da kann es natürlich nicht verwundern, wenn dabei die ungesättigten Verbindungen um einen gewissen Betrag abgenommen haben. Bei dem 32-jährigen Produkt dürfte diese Abnahme ungefähr 50% betragen. Da so alte Kirschwässer nicht im Handel anzutreffen sind, sprechen unsere Zahlen nicht gegen die Richtigkeit der von den Autoren der Methode aufgestellten Grenzzahl; wir halten diese im Gegenteil für richtig gewählt.

Von den drei selbst herstellten Kirschwässern liegen die Zahlen des aus ganzen Kirschen und des aus den Pressrückständen erhaltenen Destillats über dem Grenzwert, bei dem Kirsch aus Saft liegt der Wert niedriger.

Was nun das zweite Merkmal anbetrifft, dass die Summe der 2.—5. Fraktion ein Mehrfaches der Summe der 6.—8. Fraktion betragen soll, so wird man unter «Mehrfaßes» wohl mindestens das Doppelte verstehen müssen. Bei unsren echten Kirschwässern wird diese Bedingung von Nr. 2 nicht ganz erfüllt und auch nicht von zwei der selbst herstellten Kirschwässer, Nr. 8 aus ganzen Kirschen und Nr. 10 aus Pressrückstand. Das sind nun alles Branntweine, welche in der Restfraktion hohe Werte aufweisen, die also reich sind an Wachs.

Bei meinen eigenen Produkten achtete ich sehr darauf, dass nicht die geringste Fraktionierung auftrat, indem der Rohbrand so weit getrieben wurde, bis das Thermometer den Siedepunkt des Wassers erreichte und der Feinbrand so weit, dass nach Berechnung gerade ein Kirsch mit 50% Alkohol herauskam. Bei Nr. 2 ist ohne Zweifel auch jede Fraktionierung vermieden worden, während in der Regel doch wohl eine solche in bescheidenem Mass stattfindet. Ist dies aber der Fall, so gehen diese schwerflüchtigen Stoffe nur noch in sehr geringer Menge über. Bei hochprozentigen Destillaten, wo also der Nachlauf nicht mit aufgefangen worden ist, kann man von vornehmerein mit einem verhältnismässig niedrigen Wert in der 8. Fraktion rechnen. So enthält unser Kirsch Nr. 1 65% Alkohol und verbraucht nur 6,4 mg J in der 8. Fraktion.

Dass die Wachsbestandteile wirklich aus den Häuten stammen, ergibt sich u. a. in schöner Weise aus den von mir selbst hergestellten Kirschbranntweinen. Bei dem aus Saft gewonnenen Kirsch Nr. 9 tritt die 8. Fraktion gegenüber dem aus ganzen Kirschen gewonnenen stark zurück, bei dem aus Trestern gewonnenen, Nr. 10, ist er erhöht.

Bei den als gefälscht erkannten Kirschwässern macht die Summe der 2.—5. Fraktion in 2 Fällen, bei Nr. 14 und 15, nicht die Hälfte der Summe der 6.—8. Fraktion aus, bei Nr. 15 wird sogar nicht einmal der Betrag dieser Summe erreicht.

Bei den Zwetschgenwässern haben wir in 3 Fällen in der 1. Fraktion überraschend hohe Werte. Es ist schwer, zu sagen, wo das herkommt. Man könnte daran denken, dass die Maischen vielleicht geschwefelt worden seien. Da müsste ja allfällig vorhandene überschüssige schweflige Säure in die 1. Fraktion gelangen, sie würde aber wohl kaum vom Chloroform aufgenommen.

Bei den Proben Nr. 22 und 23 ist die Summe der 1.—8. Fraktion auffallend niedrig; hier dürfte Streckung mit Sprit vorliegen. Die übrigen Proben geben, soweit dieses geringe Material ein Urteil zulässt, keinen Anlass zu Verdacht. Die Grenzzahl für die Summe aller Fraktionen dürfte bei Zwetschgenwasser eher höher anzusetzen sein als bei Kirsch.

Cognac liefert niedrige Werte, soweit nach den vorliegenden 3 Proben ein Schluss erlaubt ist. Am höchsten ist hier die 8. Fraktion. Das mag nun aber mit dem Extrakt zusammenhängen. Bei extrakthaltigen Branntweinen darf die 8. Fraktion unseres Erachtens nicht berücksichtigt werden, da man sonst Gefahr läuft, Dinge mitzubestimmen, die nichts mit dem ursprünglichen Destillat zu tun haben.

Bei den übrigen Branntweinen steht die Bestimmung nach Mohler und Hämerle aus.

Wenden wir uns nun der *Farbenreaktion* zu. Ich erinnere daran, dass in der 1. Fraktion die mit Filter 43 erhaltenen Extinktionen stark vom Acetaldehyd abhängig sind. Je mehr Acetaldehyd da ist, desto grösser ist die Differenz, die mit den beiden Filtern erhalten wird.

Bei den echten Kirschwässern Nr. 1—7 macht diese Differenz nirgends mehr als 1,5 aus, bei den selbst im Kleinen hergestellten Proben Nr. 8—10 hingegen 5,7, 8,8 und 4,8. Unter den gefälschten Kirschwässern finden wir noch in einem Fall eine grössere Differenz, bei Nr. 11. In zwei Fällen sind hingegen die Differenzen negativ, bei Nr. 13 macht sie —0,81, bei Nr. 15 gar —14,8 aus. Es ist klar, dass diese Anomalie durch einen Zusatz gewisser Essensen bewirkt worden sein muss.

Unter den Zwetschgenwässern finden wir zwei, bei welchen die Differenz der mit den beiden Farbfiltern erhaltenen Extinktionen mehr als 1,5 ausmacht. Es sind dies die beiden von der Eidg. Alkoholverwaltung, vielleicht auch in etwas kleinem Maßstab hergestellten Proben Nr. 18 und 24. Besonders Nr. 18 erweist sich als sehr aldehydreich.

Wir müssen in unserer Reihe schon bis zum Rhum Nr. 31 und zum Enzian Nr. 32 weiterschreiten, um wieder auf besonders aldehydreiche Proben zu stossen.

Die 4. Fraktion bietet im allgemeinen nichts von Interesse. Sie gibt überall sowohl mit F 43, als mit F 57 sehr geringe Extinktionen, ausser bei dem soeben erwähnten Rhum und Enzian. Wo der Wert Null in der Tabelle angegeben ist, ist die Messung unterlassen worden, da sich die Proben von Auge nicht deutlich vom Blindversuch unterschieden. Die Messung hätte aber wohl trotzdem in den meisten Fällen noch gewisse geringe Beträge ergeben, da sich verschiedene vorhandene Farbtöne kompensieren und nur mit den Farbfiltern auseinandergehalten werden können.

Am wichtigsten ist die 3. Fraktion, welche die mit verdünntem Alkohol und mit Wasserdampf flüchtigen Körper, die ätherischen Oele im engern Sinne, enthält.

Die 2., noch alkoholreiche Fraktion gibt demgegenüber normalerweise nur schwache Färbungen. Das Verhältnis der beiden Fraktionen, der Quotient  $\frac{3. \text{ Fr.}}{2. \text{ Fr.}}$  schwankt ausserordentlich, gleichviel, ob wir die Messungen mit F 43 oder F 57 berücksichtigen. Er beträgt für das erstere Filter bei den echten Kirschwässern Nr. 1—10, wobei also die selbst hergestellten aus Saft und Pressrückstand mit inbegriffen sind, 1,7—10,0. Unter den gefälschten Kirschwässern finden wir hingegen 4 Proben, Nr. 12, 13, 15 und 16, bei welchen der Quotient nicht nur unter 1,7, sondern wo er sogar negativ ist, in geringstem Masse bei Nr. 16 (—0,98), in sehr starkem Masse bei Nr. 12 (—0,66), Nr. 13 (—0,64) und besonders bei Nr. 15 (—0,27). Im letztern Fall ist also die Reaktion in der 2. Fraktion, mit F 57 gemessen, nahezu 4 mal stärker als in der 3. Fraktion, die reagierenden Körper gehen schon mit starkem Alkohol über.

Nr. 13 und 15 haben wir schon auf Grund des Ueberwiegens der Extinktion in der 1. Fraktion mit F 57 gegenüber F 43 als mit Essenz versetzt bezeichnet, nach der Vergleichung der 2. und 3. Fraktion schliessen sich ihnen die analog verfälschten Proben 12 und 16 an.

Wenn wir nun noch die Fraktion 3 für sich betrachten, so finden wir bei den echten Kirschwässern mit F 57 Werte von 5,0—11,5, auf 1 Stelle abgerundet. Von den gefälschten Kirschwässern erreichen 2 Proben die untere Grenze nicht, Nr. 12 mit 1,34 und Nr. 16 mit 4,08, also zwei Branntweine, die ohnedies aus andern Gründen zu beanstanden sind.

Von den 6 nach dem Ergebnis der Methylalkoholbestimmung und der Jodaddition im Chloroformauszug als gefälscht erkannten Kirschwässern haben wir somit 4 durch die Farbenreaktionen ebenfalls als gefälscht erkannt, während uns zwei Proben, Nr. 11 und 14, entgangen sind.

Bei den Zwetschgenwässern können wir uns kurz fassen. Der Quotient  $\frac{3. \text{ Fr.}}{2. \text{ Fr.}}$  ist bei Nr. 23 etwas niedrig; in einem Fall, bei Nr. 21, ist er hingegen

derart hoch (12,5, mit F 43 gar 25,2), dass man daraus Verdacht auf irgend einen Zusatz schöpfen könnte. Die 3. Fraktion gibt mit F 57 Extinktionen zwischen 6,3 und 55,5; wenn wir von Nr. 22 absehen, ist der niedrigste Wert 14,4. Das bestärkt den schon früher geäusserten Verdacht, Nr. 23 könnte gefälscht sein.

Die Farbenreaktion weist bei den echten Branntweinen grössere Unterschiede auf als die Jodaddition im Chloroformextrakt, was natürlich für die Beurteilung nicht vorteilhaft ist. Anderseits treten bei ihr gewisse Anomalien in bezug auf die verschiedenen Fraktionen deutlicher hervor. Bei Nachweis zugesetzter Essenzen dürfte die Farbenreaktion in manchen Fällen deutlichere Resultate ergeben als die Jodaddition, obschon sie für die allgemeine Analyse weniger leisten dürfte.

Auf die letzten Branntweine der Tabelle kommen wir etwas später zu sprechen und wenden uns nun den Resultaten der *direkten Jodaddition* zu. Unsere Werte sind mit den im Chloroformauszug gefundenen nicht ohne weiteres zu vergleichen. Wir müssen sie dazu schon mit 28,6 multiplizieren, um sie auf mg Jod pro 100 cc 45%igen Alkohol umzurechnen. Rechnen wir die Summe aller Fraktionen so um, so finden wir in der Regel mehrmals so hohe Werte als im

Chloroformauszug. Wenn wir die Quotienten  $\frac{J \text{ direkt}}{J \text{ im CHCl}_3\text{-auszug}}$  berechnen, ergeben sich folgende Zahlen:

Nr.	1.	2.	3.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Quotienten	2,76	1,98	2,44	2,54	2,62	2,69	1,67	1,93	1,31	3,25	3,29
13.	14.	15.	16.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.
1,34	4,75	3,55	4,67	2,78	0,82	2,09	1,28	2,13	1,68	2,75	1,80
											1,90

Bei den 7 ersten echten Kirschwässern ausser bei Nr. 2 finden wir Werte zwischen 2,5 und 2,8, bei den 3 selbst hergestellten und bei Nr. 2 aber Werte unter 2. Es sind dies die Kirschwässer bei denen die Jodaddition in Chloroform-

extraktion der 8. Fraktion besonders hohe Werte ergeben hatte, wo also viel Wachs vorhanden ist. Dieses wirkt sich in einer Erniedrigung des Quotienten aus, weil es offenbar ziemlich quantitativ in das Chloroform übergeht. Bei den gefälschten Kirschwässern, Nr. 11—16, haben wir in einem Fall (Nr. 13) einen besonders niedrigen, in allen andern Fällen besonders hohe, wir können sagen abnorm hohe Quotienten, wenn wir die Norm als zwischen 2,5 und 2,8 liegend betrachten. Ob wir dazu berechtigt sind, steht nach den noch zu wenig zahlreichen Bestimmungen nicht fest. Sollte es sich aber bestätigen, so hätten wir ein weiteres Merkmal für die Echtheit in dem Verhältnis der gesamten ungesättigten Verbindungen zu denjenigen im Chloroformauszug.

Bei den Zwetschgenwässern haben wir in einigen Fällen recht niedrige Quotienten, ebenso bei Cognac. Wir wollen bei dem geringen vorliegenden Material darüber keine Worte verlieren.

Dass der Hauptwert bei der direkten Jodaddition auf die 3. Fraktion zu legen ist, ist selbstverständlich. Die 5. Fraktion, welche die ungesättigten flüchtigen Säuren, aber jedenfalls nicht in ihrer Gesamtheit, enthält, wurde mehr versuchsweise bestimmt; es hat sich nun gezeigt, dass sie wenig Interesse bietet.

Wenn wir für die Summe aller Fraktionen eine Grenzzahl festsetzen wollten, so müsste sie für Kirschwasser bei 3 liegen. Wir sehen dann, dass wieder die gleichen 4 gefälschten Kirschwässer, welche auf Grund der Farbenreaktion zu beanstanden waren, auch hier unter die Grenzzahl fallen; aber auch der Branntwein Nr. 17, der aus Rückständen der Kirschfabrikation gewonnen worden ist, liegt weit unter dieser Grenzzahl, während wir ihn nach dem Ausfall der Farbenreaktion nicht hatten beanstanden können.

Im ganzen genommen bietet die direkte Jodaddition keine Vorteile gegenüber der im Chloroformextrakt, ausser etwa in der Arbeitsersparnis. Ich möchte sie deshalb jener gegenüber durchaus nicht in den Vordergrund rücken. Bei den kleinen verwendeten Materialmengen sind auch die Versuchsfehler grösser.

Die *Säure*, die überall ausser bei den Cognacs bestimmt worden ist, zeigt bei dem verdorbenen, aus Pressrückständen selbst hergestellten Kirsch Nr. 10 den enormen Wert von 261 cc n oder 15,6 g Essigsäure auf den 1 Alkohol bezogen. Auch einige andere Proben geben etwas hohe Werte, woraus aber für die Beurteilung keine andern Schlüsse gezogen werden können, als dass die Gärung nicht ganz rein verlief.

Die Bestimmung des *Estergehaltes* zeigt in der 1. Fraktion sehr wechselnde Mengen von Aethylacetat, in der 2. Fraktion in der Regel sehr niedrige Werte und in der 3. wieder bedeutend höhere, indem hier mit niedrigprozentigem Alkohol und mit Wasserdampf flüchtige Ester höherer Säuren übergehen. Diese 3. Fraktion bietet indessen nicht, wie erwartet worden war, genügend charakteristische Merkmale zur Unterscheidung echter und gefälschter Trinkbranntweine.

Wir haben nun noch die Branntweine Nr. 28—33 unserer Tabelle 2 zu besprechen.

Der Methylalkoholgehalt ist bekanntlich bei Tresterbranntwein sehr hoch. Bei unserm Tresterbranntwein Nr. 29 erreicht er den Wert von 18,5 Vol%o. Noch bedeutend höher ist er bei Enzian, 60 Vol%o oder  $\frac{1}{17}$  des Gesamtalkohols. Bei den beiden Rhumproben ist der Methylalkoholgehalt auf 2 Dezimalen angegeben, weil der Auftraggeber, Herr Guillaume, ein besonderes Gewicht darauf legte, ob und wieviel Alkohol in diesen Produkten vorhanden sei. Es mag nicht ohne Interesse sein, die ganzen Analysen hier wiederzugeben, da wir in unserem Lande nicht oft Gelegenheit haben, authentische Rhumproben zu untersuchen.

Der als Rhum industriel bezeichnete Rhum ist in einem Grossbetrieb, offenbar unter reinlicher Gärung hergestellt, der als Rhum agricole bezeichnete in einem Kleinbetrieb mit primitiven Einrichtungen.

Die Analyse ergab:

	Rhum industriel	Rhum agricole
Farbe	farblos	tief braun
Spez. Gewicht	0,9058	0,9164
Alkohol	50,43 Vol%o	47,43 Vol%o
Extrakt	0,10 g im l	12,90 g im l
Asche	0,03 g im l	0,06 g im l
Säure im Destillat als Essigsäure	0,09 g pro 1 Alkohol	1,69 g pro 1 Alkohol
Ester als Aethylacetat	0,40 g pro 1 Alkohol	6,00 g pro 1 Alkohol
Höhere Alkohole	8,4 Vol%o auf Alk. bez.	0,64 Vol%o a. Alk. bez.
Methylalkohol	0,14 Vol%o auf Alk. bez.	0,28 Vol%o a. Alk. bez.

Die Unterschiede der beiden Proben sind so weitgehend, dass man nicht denken sollte, dass beide aus demselben Ausgangsmaterial im gleichen Lande gewonnen worden sind. Auffallend ist der hohe Estergehalt des Rum agricole gegenüber dem niedrigen des Rhum industriel bei gleichzeitiger starker Vermehrung der Säure, ferner sein 13 mal niedrigerer Gehalt an höhern Alkoholen, während sich der Methylalkoholgehalt nicht stark unterscheidet. Der Rhum agricole ist offenbar nicht durch Hefe, sondern durch den Bacillus Butylicus vergoren worden, welcher Normalbutylalkohol bildet, wie dies auch schon bei Jamaikarhum festgestellt worden ist.<sup>12)</sup> Da Normalbutylalkohol nur eine ganz schwache Komarowsky-Reaktion liefert, erhält man nach der gebräuchlichen Methode einen entsprechend niedrigen Wert für die höhern Alkohole, während in Wirklichkeit das Vielfache davon da ist.

Bei unserer Farbenreaktion unterscheiden sich die beiden Rhumproben ebenfalls sehr. Der Rhum industriel gibt in der 3. Fraktion sehr hohe Werte, besonders mit F 57, in den andern Fraktionen ähnlich niedrige wie etwa Kirsch oder Zwetschgenwasser. Der Rhum agricole gibt merkwürdigerweise in der 4. Fraktion mit F 43 einen etwas höhern Wert als in der 3. Ferner sind die Extinktionen mit den beiden Farbfiltern bei der 3. Fraktion nahezu gleich, wie wir das bei keinem andern Branntwein sehen, in der 4. Fraktion sind sie aber

sehr verschieden, mit F 43 um 2,6 mal höher als mit F 57, während man sonst meist bei dieser Fraktion mit beiden Filtern ähnliche Werte findet.

Die direkte Jodaddition gibt nun bei Rhum agricole die höhern Werte, und zwar sind die Zahlen in der 2. und 3. Fraktion gleich, in der 4. bedeutend höher, ein Verhalten, das wir auch sonst nirgends finden. Die Ester bestehen in beiden Fällen vorwiegend aus Aethylacetat; die höhern Ester der 3. Fraktion sind ganz gering.

Enzian zeichnet sich in bemerkenswerter Weise aus. Schon mit den beiden ersten Fraktionen gehen viele Stoffe über, die die Farbenreaktion geben. In der 1. Fraktion hat man sonst ausser bei dem verfälschten Kirsch Nr. 15 nirgends einen so hohen Wert mit F 43. In der zweiten Fraktion gibt F 57 einen mehr als doppelt so hohen Wert wie F 43, während in der 3. Fraktion umgekehrt F 43 einen 2,5 mal höhern gibt als F 57. Inwieweit diese Verhältnisse für diese Branntweinsorte charakteristisch sind, müssten weitere Untersuchungen zeigen.

Bei Wacholder haben wir überraschend geringe Farbenreaktionen für ein an ätherischen Oelen so reiches Getränk. Die Hauptbestandteile des Wacholderöles dürften die Farbenreaktion überhaupt nicht liefern. Bei den Estern ist zu bemerken, dass die 2. Fraktion hier einen höhern Wert liefert als die 3.

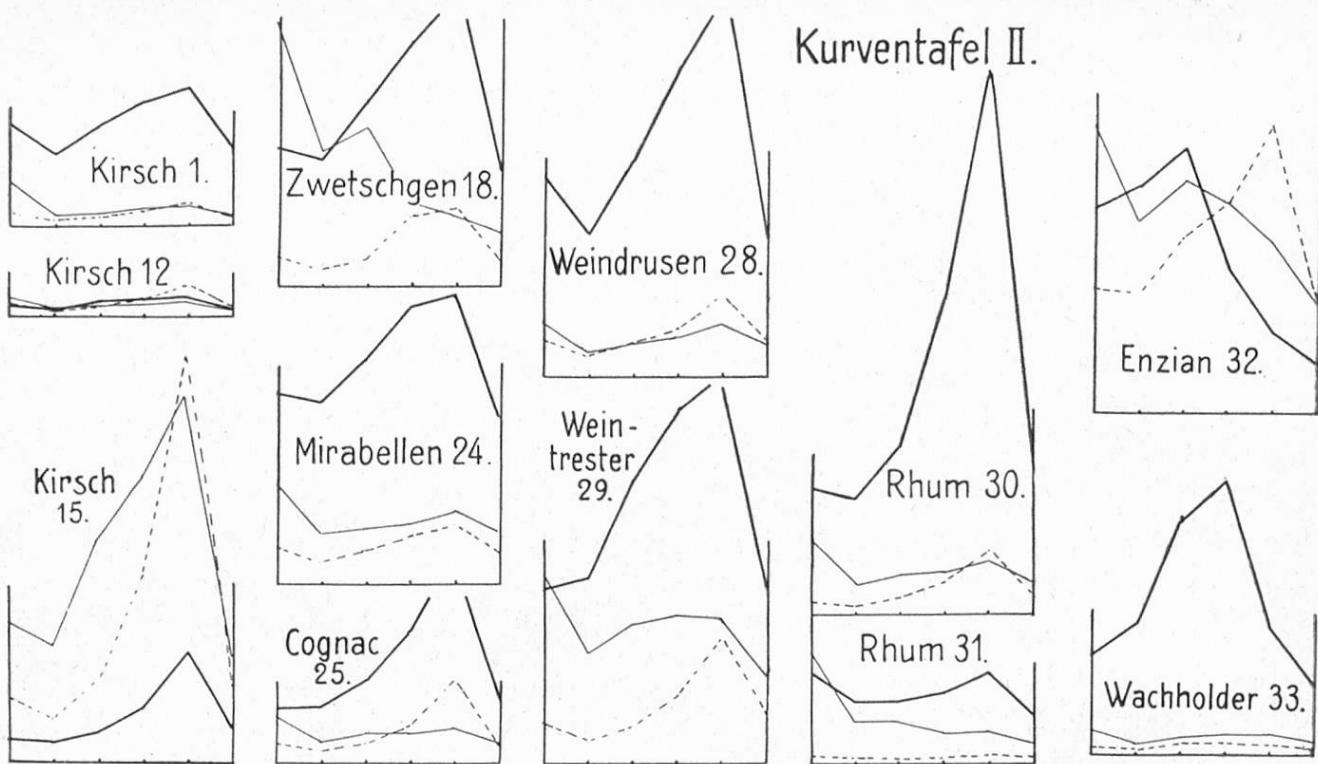
Der Platzersparnis wegen haben wir bei unsren Farbmessungen stets nur die Extinktionen mit Filter 43 und 57 wiedergegeben. Es sollen nun doch bei einigen charakteristischen Beispielen noch die mit 6 verschiedenen Filtern erhaltenen Werte und die entsprechenden Kurvenbilder folgen, da nur sie einen Ueberblick über die ganzen Extinktionsverhältnisse geben.

Bei jedem Kurvenbild sind von links nach rechts die mit den Farbfiltern 43, 47, 50, 53, 57, 61 erhaltenen Extinktionen eingetragen, wobei die dünne Linie die 1. Fraktion, die gestrichelte die 2. und die dicke die 3. Fraktion bedeutet.

*Tab. 3. Extinktionen der p-Oxybenzaldehydreaktion bei verschied. Farbfiltern*

	Filter	43	47	50	53	57	61
Kirsch, Nr. 1, echt	1. Fr.	2,95	0,89	0,96	1,19	1,45	0,88
	2. Fr.	0,96	0,41	0,62	0,96	1,43	0,74
	3. Fr.	6,92	4,76	6,80	8,36	9,34	5,66
	4. Fr.	0,77	0,77	1,03	1,10	0,83	0,70
Kirsch, Nr. 12, gespritet	1. Fr.	1,21	0,48	0,74	0,87	0,90	0,51
	2. Fr.	0,83	0,40	0,68	1,16	2,03	0,70
	3. Fr.	0,78	0,69	1,05	1,21	1,34	0,69
	4. Fr.	1,57	1,38	2,10	2,42	2,67	1,39
Kirsch, Nr. 15, mit Essenzzusatz	1. Fr.	9,40	7,85	14,8	19,2	24,6	7,05
	2. Fr.	4,35	2,97	5,55	12,5	27,4	5,1
	3. Fr.	1,60	1,32	1,99	3,62	7,22	2,20
	4. Fr.	farblos					

	Filter	43	47	50	53	57	61
Zwetschgenwasser, Nr. 18, echt	1. Fr.	17,7	9,24	10,7	5,84	4,84	3,66
	2. Fr.	2,00	1,13	1,88	4,71	5,25	1,93
	3. Fr.	9,20	8,50	12,6	16,5	20,1	7,93
	4. Fr.	1,45	1,30	1,28	1,08	0,92	0,92
Mirabellenbranntwein, Nr. 24, echt	1. Fr.	7,65	3,37	3,76	4,05	4,90	3,54
	2. Fr.	2,35	1,46	2,33	3,18	3,96	2,07
	3. Fr.	12,9	12,2	15,2	18,8	19,5	11,2
	4. Fr.	1,55	1,00	1,13	1,30	1,25	0,88
Cognac, Nr. 25, wahrscheinlich normal	1. Fr.	3,02	1,38	1,95	1,98	2,27	1,37
	2. Fr.	1,18	0,74	1,16	2,45	5,50	1,24
	3. Fr.	3,45	3,85	5,60	8,80	13,8	4,27
	4. Fr.	0,72	0,75	0,68	0,70	0,55	0,60
Weindrusen, Nr. 28, echt	1. Fr.	3,62	1,64	2,17	2,68	3,50	2,14
	2. Fr.	2,48	1,48	2,20	3,32	5,51	2,27
	3. Fr.	13,4	9,5	14,6	20,6	27,2	9,24
	4. Fr.	0,76	0,76	0,93	0,93	0,81	0,50
Weintrester, Nr. 29, echt	1. Fr.	12,6	7,30	9,35	10,0	9,70	5,90
	2. Fr.	2,75	1,63	2,38	4,52	8,30	3,15
	3. Fr.	11,6	12,3	19,0	23,8	26,1	11,8
	4. Fr.	0,65	0,52	0,59	0,60	0,59	0,50
Rhum, Martinique, Nr. 30, industriel, echt	1. Fr.	4,95	2,02	2,90	2,95	3,72	2,21
	2. Fr.	0,86	0,53	1,06	2,08	4,27	1,18
	3. Fr.	8,40	7,76	11,3	21,4	36,2	8,60
	4. Fr.	0,50	0,40	0,50	0,55	0,50	0,35
Rhum, Martinique, Nr. 31, agricole, echt	1. Fr.	7,27	2,80	2,79	2,05	2,13	1,35
	2. Fr.	0,35	0,17	0,25	0,28	0,50	0,31
	3. Fr.	5,95	4,12	4,10	4,85	6,05	3,32
	4. Fr.	6,15	3,55	2,90	2,63	2,31	1,88
Enzian, Nr. 32, echt	1. Fr.	19,4	13,0	15,6	14,1	11,7	7,30
	2. Fr.	8,30	8,00	11,7	14,1	19,5	7,85
	3. Fr.	13,8	15,2	17,7	9,70	5,47	3,50
	4. Fr.	3,75	4,20	4,35	3,22	2,88	2,05
Wacholder, Nr. 33, echt	1. Fr.	1,62	0,93	1,13	1,36	1,38	0,88
	2. Fr.	0,42	0,42	0,70	0,73	0,61	0,41
	3. Fr.	6,70	8,85	15,6	18,5	8,60	4,70
	4. Fr.	1,73	1,95	2,75	2,40	1,84	1,18



Unsere Kurventafel II zeigt uns eine Vielheit von verschiedenen Kurven. Wir sehen die gewaltigen Unterschiede zwischen dem echten Kirsch und den beiden verfälschten Produkten. Bei beiden verfälschten sind die Kurven der 3. Fraktion viel niedriger als bei dem echten, die Kurven der 1. und 2. Fraktion relativ, bei Nr. 15 auch absolut ausserordentlich viel höher.

Weindrusen unterscheidet sich von Cognac durch eine starke Erhöhung in der 3. Fraktion, Trester durch eine Erhöhung in der 3. und auch in der 1. Fraktion, während die 2. Fraktion bei den 3 Branntweinen sehr ähnliche Kurven gibt.

Die beiden Rhumproben unterscheiden sich in allen drei Fraktionen ausserordentlich. Enzian und Wacholder weisen ihre Maxima nicht bei Filter 57, dem vorletzten Filter, auf, wie die vorher besprochenen Branntweine, sondern schon früher, bei Enzian sogar in jeder Fraktion bei einem andern Filter.

Man kann nun allerdings einen Branntwein, dessen Kurvenbilder von den vorliegenden abweichen, nicht etwa ohne weiteres als gefälscht betrachten. Man müsste zuvor noch sehr viel Material untersuchen und mehr in die Ursachen der Abweichungen, die auch bei echter Ware vorkommen können, eindringen, bevor sehr weitgehende Schlüsse für die Beurteilung gezogen werden könnten. Die vorliegenden Resultate sollen auch mehr nur darauf hinweisen, dass hier noch interessante Resultate zu erwarten sein könnten. Für die Beurteilung speziell von Kirschwasser leistet zur Zeit die Jodaddition nach Mohler und Häammerle wohl sicherere Resultate, besonders weil die Abweichungen bei echter Ware geringer sind als bei der Farbenreaktion. Es wäre aber unseres Erachtens wünschenswert, wenn die Methode noch etwas vereinfacht würde. Dazu möchte ich einige Vorschläge machen.

## 8. ABÄNDERUNGSVORSCHLÄGE ZU DER METHODE DER JODADDITION IM CHLOROFORMAUSZUG NACH MOHLER UND HÄMMERLE

Da man zur Beurteilung schliesslich nur die Summen der Fraktionen 1—8, 2—5 und 6—8 benutzt, scheint es uns unnötig, 8 einzelne Fraktionen aufzufangen; man kommt mit weniger aus. Die 3. und 4. Fraktion gehören zusammen, da gegen Ende der 3. Fraktion der Zeitpunkt kommt, wo der Alkoholgehalt sehr niedrig wird und nun die Hauptmenge der ungesättigten Körper übergeht. Es mag deshalb von zufälligen Kleinigkeiten in der Destillationsführung abhängen, ob gewisse ungesättigte Stoffe mehr in die 3. oder in die 4. Fraktion gelangen.

Folgende Zahlen mögen dies erläutern. Man führte die Bestimmung zweimal hintereinander vorschriftsgemäss mit dem Kirsch Nr. 1 der Tab. 2 durch. Bei einem 3. Versuch wurde der Kirsch zur Hälfte mit 37,5%igem Alkohol verdünnt und ebenso destilliert. Man erhielt folgende Resultate, als mg J im 1 Kirsch von 45 Vol-% Alkohol ausgedrückt:

	1.	2.	3.	Verdopplung
1. Fr.	6,35	6,10	—	—
2. Fr.	2,54	1,8	1,78	3,56
3. Fr.	15,0	17,5	11,7	23,40
4. Fr.	32,2	34,8	13,2	26,40
5. Fr.	3,9	3,8	0,89	1,78
6. Fr.	3,2	2,4	1,78	3,56
7. Fr.	4,3	2,8	2,92	5,84
8. Fr.	6,3	5,7	3,81	7,62
Summe	73,79	74,9	36,08	72,16

Die beiden ersten Versuche stimmen, was die Summen anbetrifft, recht befriedigend überein. Um sie mit dem 3. Versuch zu vergleichen, müssen wir die Beträge der 1. Fraktion abziehen, weil diese beim 3. Versuch fehlt. Wir haben dann 67,4 und 68,8 gegenüber 72,1. Auch hier ist die Differenz nicht bedeutend. Die Vergleichung der einzelnen Fraktionen zeigt im allgemeinen auch keine weitgehenden Differenzen, ausser bei Fraktion 3 und 4. Hier haben wir beim

	Fr. 3	Fr. 4	Summe
1. Versuch	15,0	32,2	47,2
2. Versuch	17,5	34,8	52,3
3. Versuch	23,4	26,4	49,8 (verdoppelt)

Die Summen der beiden Fraktionen stimmen bei den 3 Versuchen noch befriedigend überein, die Einzelfraktionen hingegen durchaus nicht; bei dem verdünnten Kirsch finden wir in der 3. und 4. Fraktion nahezu gleiche Werte, statt in der 4. Fraktion ungefähr doppelt so viel zu finden wie in der 3.

Ich benütze nun für die Jodaddition im Chloroformauszug dieselbe Art der Fraktionierung wie für die Farbenreaktion. Eine weitere kleine Vereinheit-

lichung besteht darin, dass ich die drei alkoholhaltigen Fraktionen mit Wasser derart verdünne, dass sie ungefähr auf denselben Alkoholgehalt, auf ungefähr 22%, herabgesetzt werden. Die Filtration der Chloroformauszüge unterlasse ich, da sie stets mit Verlusten verbunden ist. Ich halte sie auch nicht für notwendig. Die Restfraktion verwende ich einfach als solche, statt die etwas komplizierteren Massnahmen Mohlers anzuwenden. Bei der Titration setze ich nicht 10%ige, sondern die doppelte Menge 5%ige KJ-lösung zu, um das Reaktionsprodukt gleich etwas zu verdünnen, da der Farbenumschlag dann deutlicher wird.

Bei der Darstellung der Resultate hat die Umrechnung auf mg Jod in Anlehnung an die Hübl'sche Jodzahl meines Erachtens keine Berechtigung; ich halte es für zweckmässiger, die Zahlen auf cc 0,1n Jod pro 1 Alkohol umzurechnen. Theoretisch wäre ja die Angabe in cc n-Lösung wohl noch richtiger; man erhält aber so gar zu kleine Zahlen. Die Vorschrift lautet:

### *Vereinfachte Jodaddition im Chloroformextrakt*

Reagentien: Ca. 0,02 n-Jod-Mercurichloridlösung; hergestellt durch Mischen gleicher Teile 0,5%iger alkoholischer Jodlösung und 0,6%iger alkoholischer Mercurichloridlösung; 0,01 n-Thiosulfatlösung, 5%ige KJ-lösung, gesättigte Kochsalzlösung.

Man verdünnt  $\frac{2000}{a}$  cc Branntwein, wobei a = Vol% Alkohol, in einem

weithalsigen 100 cc-Stehkolben mit Wasser auf 50 cc und destilliert mit einem Birektifikatoraufsatz 3 Fraktionen zu 7,5, 10 und 10 cc ab, wobei pro Minute ungefähr 1 cc übergehen soll. Jede Fraktion wird in einem kleinen Scheide-trichter mit Wasser verdünnt und zwar nach folgendem Schema:

Fraktion	1.	2.	3.	4. (Rest)
Vol. der Fraktion	7,5	10	10	ca. 22,5
Wasserzusatz, cc	24	33	10	0

Man setzt noch je 0,5 cc gesättigte Kochsalzlösung zu und schüttelt mit je 5 cc Chloroform aus. Die Chloroformauszüge lässt man in Reagensgläser fliessen und giesst sie dann in gleich grosse Stöpselflaschen von derselben Form, am besten in solche von 100 cc. Dabei bleibt meist ein Tröpfchen wässriger Flüssigkeit am Reagensglas hängen. In ein weiteres Fläschchen gibt man als Blind-versuch 5 cc Chloroform.

Man setzt zu den Chloroformlösungen je 5 cc Jod-Mercurichloridlösung, stellt die Fläschchen ins Dunkle und lässt sie anderthalb Stunden stehen. Nun fügt man überall 10 cc KJ-lösung zu und titriert den Jodüberschuss unter Zusatz von Stärke mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zurück. Die Differenz gibt den Verbrauch an 0,01 n-Jod pro Fraktion auf im ganzen 20 cc Alkohol.

Durch Multiplikation des Jodverbrauchs mit 5 erhält man cc 0,1n Jod pro 1 Alkohol. Sollen die Werte mit denen nach Mohler und Hämerle verglichen,

also in mg J pro 1 45%igem Alkohol ausgedrückt werden, so sind die gefundenen cc 0,01 n-Jod mit  $22,5 \times 1,27$  zu multiplizieren.

Zunächst suchte ich mir Rechenschaft darüber zu geben, wie sich ein und derselbe Kirsch bei dieser Fraktionierung bei verschiedenem Gehalt an ungesättigten Verbindungen verhält.

Der Kirsch Nr. 1 wurde einerseits als solcher, anderseits in Verdünnung mit demselben Volumen reinem 40%igem Alkohol (durch Birektifikation gewonnen) verarbeitet. Man fand:

Fraktion	1.	2.	3.	4. (Rest)
Kirsch Nr. 1, direkt	0,25	0,15	2,10	0,60
Kirsch Nr. 1, mit Alkohol verdünnt	0,17	0,05	1,08	0,44
Resultat verdoppelt	0,37	0,10	2,16	0,88
Differenz	+ 0,12	- 0,05	+ 0,06	+ 0,28

Der verdünnte Kirsch gibt in den meisten Fraktionen etwas höhere Werte als der unverschnittene. Die Differenzen sind erträglich und müssen wohl als Versuchsfehler betrachtet werden.

Die folgende Tabelle gibt nun die bei unsren Kirschwässern erhaltenen Resultate wieder. Zur Vergleichung mit den Resultaten nach Mohler und Hämerle ist auch die Umrechnung auf mg J pro 1 45%igen Alkohol angegeben.

Tab. 3. Jodaddition im Chloroformauszug von Kirschwässern nach der modifizierten Methode

Nr.	cc 0,1n Jod pro 1 Alkohol						mg J pro 1 Alk. von 45Vol%						Nach Mohler	Diff.
	1.	2.	3.	4.	2.+3.	1.-4.	1.	2.	3.	4.	2.+3.	1.-4.	1.-8.	
1.	1,25	0,75	10,5	2,20	11,25	14,70	7,1	4,3	60,0	12,6	64,3	84,0	73,8	10,2
2.	0,2	0,25	9,55	5,4	9,8	15,4	1,1	1,4	54,5	30,8	55,9	87,8	72,7	15,1
3.	0,95	0,35	6,25	2,4	6,6	9,95	5,4	2,0	35,7	13,8	37,7	56,8	50,5	6,3
5.	0,50	0,1	4,25	2,75	4,35	7,60	2,9	0,6	24,3	15,7	24,9	43,5	34,3	9,2
6.	1,1	0,15	5,35	1,05	5,5	7,65	6,3	0,9	30,5	5,9	31,4	43,6	42,9	0,7
7.	0,1	0	6,45	1,5	6,45	8,05	0,6	0	36,5	8,6	36,5	45,7	40,3	5,4
8.	0,2	0	6,40	3,5	6,40	10,10	1,1	0	36,5	20,0	37,6	57,6	52,9	4,7
9.	0,55	0,15	5,5	1,95	5,65	8,15	3,1	0,9	31,4	11,1	32,3	46,5	38,4	8,1
10.	0,4	0,3	7,0	3,4	7,3	11,0	2,3	1,7	40,2	19,5	41,9	63,7	64,3	-0,6
11.	0,75	0,6	4,75	1,25	5,35	7,35	4,3	3,4	27,0	7,1	30,4	41,8	41,5	0,3
12.	0,25	0,05	2,75	0,9	2,8	3,95	1,4	0,3	15,6	5,1	15,9	22,4	24,5	-2,1
13.	0,5	0,25	2,3	0,25	2,55	3,3	2,9	1,4	13,2	1,4	14,6	18,9	23,5	4,6
14.	0,4	0,3	3,35	0,85	3,65	4,9	2,3	1,7	19,0	4,9	20,7	27,9	21,9	6,0
15.	0,45	0,1	2,3	0,25	2,4	3,1	2,6	0,6	13,2	1,4	13,8	17,8	17,3	0,5
16.	0,45	0,15	2,7	0,5	2,85	3,8	2,6	0,9	15,4	2,9	16,3	21,8	15,0	6,8

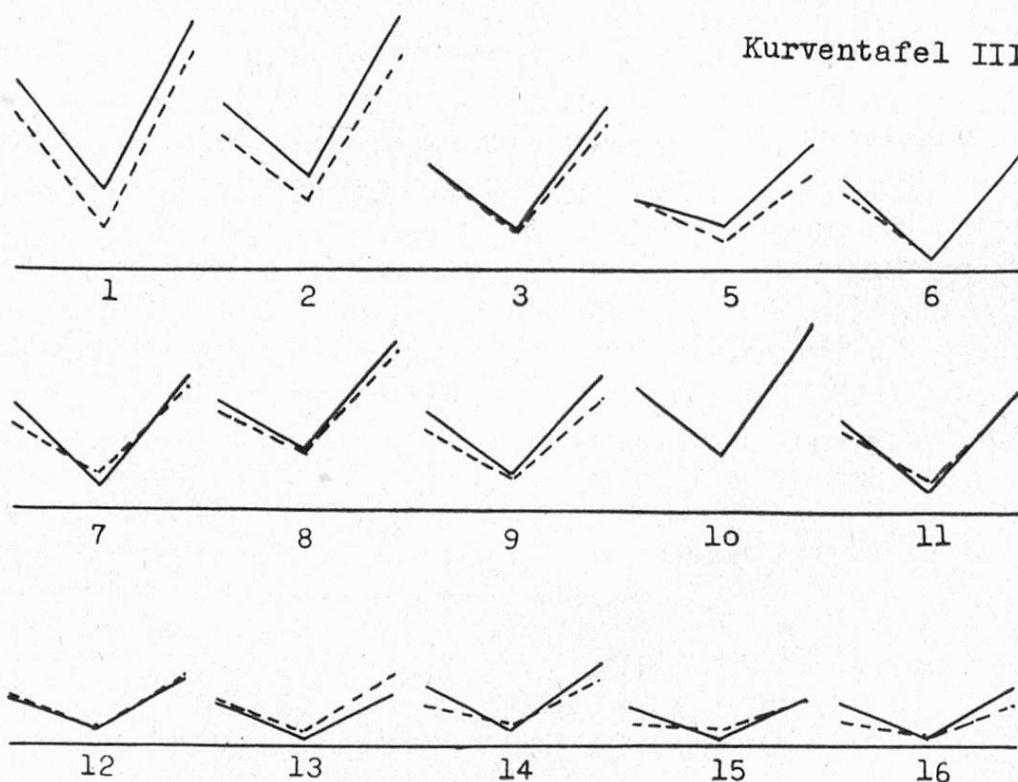
Die Summe aller Fraktionen ist meist etwas höher als nach Mohler und Häammerle, offenbar, weil die Filtration des Chloroformauszugs unterblieben ist.

Wenn wir den Destillationsverlauf vergleichen wollen, müssen wir uns ver-gegenwärtigen, dass die 1. Fraktionen einander ungefähr entsprechen und dass die folgenden Summen einander ebenfalls ungefähr entsprechen:

Nach Mohler und Häammerle      Modifikation

Fr. 2—5	=	2—3
Fr. 6—8	=	4
Fr. 1—8	=	1—4

Kurventafel III



Wir bilden nun aus den 3 Summen Kurven (siehe Kurventafel III), wobei die gestrichelten Kurven den Zahlen nach Mohler und Häammerle, die ausgezogenen den Zahlen nach der modifizierten Destillation entsprechen.

Bei den höhern Werten liegen die Kurven nach dem modifizierten Ver-fahren im allgemeinen höher, bei Nr. 10—12 fallen die Kurven nahezu zusam-men, bei Nr. 14 und 15 liegt der 2. Punkt höher, der 1., z. T. auch der 3. Punkt tiefer. Bei den letzterwähnten Proben sind somit die ungesättigten Verbindungen bei meiner Destillationsweise stärker in der 4. Fraktion angereichert, als sie es nach der Destillationsweise nach Mohler und Häammerle in der 6.—8. sind.

Ob diese Unterschiede nun genau in der Weise zu Recht bestehen, ist un-sicher, da die einen Analysen im Oktober und November 1940 durch Barfuss, die andern im Februar 1941 durch mich ausgeführt worden sind. Jedenfalls

scheint nichts dagegen zu sprechen, dass die Arbeitsweise nach Mohler und Hä默le durch die hier vorgeschlagene einfachere ersetzt werden darf.

Die Berechnung in cc 0,1n Jod pro 1 Alkohol ergibt 5,715 mal niedrigere Werte als die Berechnung als mg Jod pro 1 45%igen Kirsch. Man müsste demnach die Grenzzahl von 45 mg auf 7,87 cc 0,1n herabsetzen. Als runden Wert kann man die Grenzzahl 8 cc wählen. Das besagt:

Wenn die Summe der 4 Fraktionen den Wert von 8 cc 0,1n Jod pro 1 Alkohol nicht erreicht, kann der betreffende Kirsch im allgemeinen als verfälscht betrachtet werden. Eine Ausnahme bilden, wie erwähnt, die sehr alten Destillate.

Es wurde zu Anfang dieser Arbeit die Frage aufgeworfen, ob die Farbenreaktion wohl dieselben Verbindungen betreffe wie die Jodaddition. In beiden Fällen haben wir in der 3. Fraktion die höchsten Werte; ein einigermassen genauer Parallelismus ist hingegen nicht vorhanden, da in beiden Fällen eine ganze Anzahl Verbindungen reagieren. Wenn nun schon die direkte Jodierung nicht in genauem Verhältnis zu der Farbenreaktion steht, so ist dies noch weniger der Fall bei der Jodierung im Chloroformextrakt, die ja eine gewisse Auslese bedeutet.

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Methode der Jodaddition im Chloroformauszug nach Mohler und Hä默le wird bei Kirsch und einigen andern Trinkbranntweinen nachgeprüft. Sie liefert nach unserm Dafürhalten gute Resultate und kann empfohlen werden. Es wäre immerhin wünschenswert, die Destillation zu vereinfachen durch Auffangen von nur 4 Fraktionen. Es wird ein entsprechender Vorschlag gemacht.

2. Die Resultate der Jodaddition stimmen bei Kirsch gut mit denjenigen der Methylalkoholbestimmung überein.

3. Wenn schon einige sehr alte Destillate, wie sie im Handel kaum je vorkommen dürften, niedrigere Gehalte an ungesättigten Verbindungen aufwiesen, so gibt das keine Veranlassung, die von den Autoren vorgeschlagenen Grenzzahlen zu ändern.

4. Ein stärkeres Ansteigen in der 8. Fraktion, wie es nur in einzelnen Fällen auftritt, hängt mit der Herstellung des Kirschwassers (Destillation ohne jede Fraktionierung) zusammen.

5. Bei Zwetschgenwasser dürften die Grenzzahlen eher höher anzusetzen sein als bei Kirsch. Das vorliegende Material genügt indessen zu einer genauen Präzisierung der Anforderungen nicht.

6. Vereinzelte Untersuchungen anderer Trinkbranntweine machen es wahrscheinlich, dass das Verfahren auch auf andere Destillate gut anwendbar ist.

7. Es wird eine auf ätherischen Oelen und eventuellen andern ungesättigten Verbindungen beruhende Farbenreaktion beschrieben, welche der Reaktion der höhern Alkohole nach Komarowsky ähnlich ist, aber mit p-Oxybenzaldehyd

und mit geringem Schwefelsäurezusatz ausgeführt wird. Die Reaktion wird in Birektifikatorfraktionen ausgeführt, die so gewählt sind, dass die 1. Fraktion neben hochprozentigem Alkohol allen Acetaldehyd, der eine ähnliche Reaktion liefert, enthält, während die 2. Fraktion ebenfalls hochprozentigen Alkohol, die 3. niedrigprozentigen Alkohol enthält und die 4. davon frei ist. Mit der 3. Fraktion, mit Beginn der Wasserdampfdestillation, geht normalerweise die Hauptmenge der ätherischen Oele über, bei gewissen gefälschten Produkten hingegen schon vorher.

Die Extinktion der einzelnen Fraktionen, im Stufenphotometer von Pulfrich unter Benützung bestimmter Farbfilter gemessen, kann zur Aufdeckung von Verfälschungen dienen. Bei Kirsch und Zwetschgenwasser bietet die Methode bei Verschnitten vor derjenigen von Mohler und Hämmerle keine besondern Vorzüge, bei Zusatz von Essenzen hingegen dürfte sie deutlichere Anhaltspunkte geben. Bei gewissen andern Branntweinen, besonders wohl bei Enzian, verdiente sie noch weiter ausgearbeitet zu werden.

8. Mit denselben Fraktionen, welche zur Ausführung der Farbenreaktion dienten, wurde auch die gesamte Jodaddition (im Gegensatz zu der oben besprochenen Addition im Chloroformauszug) bestimmt. Sie liefert bei echten Kirschwassern, soweit die Untersuchungen reichen, ungefähr 2,5—2,8 mal höhere Werte als diejenige im Chloroformauszug, während das Verhältnis bei gefälschtem Kirsch oft ein ganz anderes ist.

9. In den 3 ersten Fraktionen wurden auch die Ester bestimmt. Während die 1. Fraktion, welche das gesamte Aethylacetat enthält, sehr hohe Werte zu geben pflegt, gibt die 2. Fraktion sehr niedrige, die 3. hingegen wieder höhere, indem hier Ester höherer Säuren, welche erst mit Wasserdampf übergehen, bestimmt werden. Diese Trennung der Ester gibt bei Kirschwasser im allgemeinen keine genügenden Anhaltspunkte für die Beurteilung.

Es ist uns schliesslich eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Veggezzi, Laboratoriumschef der Eidg. Alkoholverwaltung, und Herrn Kantonschemiker Dr. von Weber für das uns überlassene Material unsern besten Dank auszusprechen.

### Literurnachweis

- <sup>1)</sup> Diese Mitt. 1, 311, 1910.
- <sup>2)</sup> Diese Mitt. 27, 292, 1936.
- <sup>3)</sup> K. Täufel und H. Thaler, Z. U. L. 69, 401, 1935.
- <sup>4)</sup> Wilh. Ostwald, Die Farbenfibel, Leipzig 1930.
- <sup>5)</sup> G. Bonifazi, Diese Mitt. 22, 21, 1931.
- <sup>6)</sup> H. Mohler und W. Hämmerle, Diese Mitt. 30, 297, 1939.
- <sup>7)</sup> Sanglé-Ferrière und Cuinasse, Ann. chim. anal. 8, 127, 1903.
- <sup>8)</sup> E. Morin, Ann. chim. anal. 20, 49, 1915.
- <sup>9)</sup> Diese Mitt. 22, 1, 1931.
- <sup>10)</sup> Diese Mitt. 4, 137, 1913.
- <sup>11)</sup> Diese Mitt. 21, 50, 1930.
- <sup>12)</sup> Diese Mitt. 1, 352, 1910.