Enzianbranntwein II : neue Gesichtspunkte bei der Untersuchung

Autor(en): **Högl, Otto / Flam, Alfred**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **33 (1942)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983198

Nutzungsbedingungen

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

Haftungsausschluss

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

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

http://www.e-periodica.ch

ENZIANBRANNTWEIN II

NEUE GESICHTSPUNKTE BEI DER UNTERSUCHUNG

Von *Otto Högl*, Bern, und *Alfred Flam*, Chur.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die Gewinnungsmethoden von Enzianbranntwein besprochen, wie sie in Graubünden noch heute in Kleinbetrieben üblich sind. Gleichzeitig wurde versucht, die grösste mögliche Alkohol-Ausbeute festzustellen, wobei auch mehrfach Wurzeln in kleinen Gärversuchen von uns selber verarbeitet wurden. Es standen demnach einige absolut authentische, ohne irgendwelche alkoholsteigernde Zusätze erhaltene Branntweine zur Verfügung, an denen eine eingehende Untersuchung erfolgen konnte. Die Kontrolle in den Brennereien lieferte eine Reihe von weiteren Branntweinen, deren Fabrikation zwar nicht in jedem Detail amtlich beaufsichtigt wurde, die aber dennoch, auf Grund eingehender Erhebungen, mit grosser Sicherheit als vollwertige, unverschnittene Ware anzusprechen waren. Da es sonst schwierig ist, viele Proben von Enzianbranntweinen zu erhalten, über deren Herkunft genaue Kenntnis besteht, lag es nahe, das vorliegende, relativ reiche Material für eine eingehende Ueberprüfung der geltenden Grenzzahlen und Mittelwerte heranzuziehen.

1. ALLGEMEINES ÜBER DIE UNTERSUCHUNG VON BRANNTWEIN

Wie bekannt, bietet die Branntwein-Untersuchung recht grosse Schwierigkeiten, handelt es sich doch darum, in einem Gemisch, welches vorwiegend aus Wasser und Alkohol besteht, geringe, zum Teil anscheinend bedeutungslose Beimengungen zu ermitteln, welche den Charakter des Branntweins bestimmen.

Ueber die Herkunft dieser Körper besteht heute teilweise gute Kenntnis. Es ist daher möglich, sich über die Wichtigkeit und Konstanz des Vorkommens sowohl im Ausgangsmaterial als auch im Endprodukt Rechenschaft zu geben. Eine solche kritische Betrachtung der analytischen Zahlenwerte kann für den weiteren systematischen Ausbau der Analysenmethoden von grossem Werte sein.

Analytisch von hervorragender Bedeutung sind relativ konstante Gehaltszahlen mit geringer Schwankungsbreite. Diese werden vor allem eine Beurteilung in bezug auf Echtheit gestatten. Einschränkend kann hier jedoch die Umständlichkeit der Bestimmung wirken. Sehr einfache, allgemein zugängliche Körper können andererseits leicht von einem unreellen Fabrikanten in richtiger Menge zugesetzt und so eine Spirituose «analysenfest» gemacht werden. Allzu geringe Gehaltszahlen werden immerhin stets den Verdacht auf Zusatz von Feinsprit erregen.

Durch Festlegung der in echten Spirituosen mindestens auftretenden Mengen wird man in dieser Weise zu den *Mindestzahlen* gelangen[2]).

Es wird aussichtslos sein, Substanzen, die schon im Ausgangsmaterial und insbesondere im Endprodukt in sehr stark wechselnder Menge vorkommen, zur Beurteilung betr. Echtheit heranzuziehen. Ist jedoch die Menge durch die Art der Gärung oder Destillation bedingt, so wird zwar kein Schluss auf die Reellität, dagegen ein solcher auf das Fabrikationsverfahren möglich sein. Insbesondere die unerwünschten Stoffe, die in übermässiger Menge den Geruch und den Geschmack nachteilig beeinflussen, wie etwa einzelne Säuren, Ester, Aldehyde, die durch fehlerhafte Gärführung oder ungenügende Fraktionierung bedingt sind, werden eine Begrenzung nach oben, eine *Maximalzahl* nahe legen. Diesen Zahlen kann daher in gewisser Hinsicht eine Beziehung zur *Qualität* zuerkannt werden.

Als unrichtige Herstellung ist schliesslich auch eine zu weitgehende Fraktionierung zu betrachten, die ja stets im Extrem zu reinem Alkohol führen kann, wobei die charakteristischen Beimengungen fast oder ganz verschwinden.

Eine solche Beseitigung von Nebengemengteilen bei einem Genussmittel dieser Art, wo der degustative Wert gerade durch solche Beimischungen bestimmt ist, wird ebenfalls unzulässig sein.

Durch gesetzliche Festlegung von Mindest- und eventuell Höchstzahlen kann also schliesslich eine gewisse reelle und «normale» Herstellungsmethode festgelegt und durch die chemische Untersuchung erkannt werden.

Im Hinblick auf die folgende Arbeit sei nun jedoch eine Einteilung nach andern Gesichtspunkten vorgeschlagen. Ausgehend von der Voraussetzung, dass die Branntweine Genussmittel sind, deren Beurteilung auf der Intensität und Qualität des Aromas beruhen muss und erst in zweiter Linie eine Wertverminderung durch übermässige Mengen einzelner, z. B. gesundheitsschädlicher Bestandteile bedingt sein kann, müsste der Erfassung der Aromastoffe bei der Analyse eine überragende Rolle zukommen. Dies ist bisher nur in recht geringem Masse geschehen, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Im Sinne obiger Ueberlegungen wären die Branntwein-Bestandteile in 2 Gruppen einzureihen:

Die erste Gruppe umfasst Stoffe, die für die Aromabildung von geringer Bedeutung sind. Hierher gehören der Methylalkohol und die höheren Alkohole, die Aldehyde und Säuren, sofern sie in normaler, nicht übermässiger Konzen-

tration auftreten. Wird die Konzentration zu hoch, so bedeutet dies bei fast allen Stoffen dieser Gruppe einen Nachteil für die Ware. Ueber die Natur, Herkunft und Menge dieser Bestandteile sind wir im allgemeinen ziemlich gut unterrichtet. Sie ergaben bisher den wesentlichen Teil einer Branntwein-Analyse.

Die zweite Gruppe, die für den degustativen Wert der Spirituose von allergrösster Bedeutung ist, umfasst die eigentlichen Aromaträger. Nach unserer bisherigen Kenntnis gehören hierher höhere Ester, ätherische Oele, wachsartige Substanzen und verschiedenartige Stoffe spezieller Art, wie etwa Benzaldehydcyanhydrin bei Steinobst-Branntweinen. Die Herkunft dieser Stoffe ist als bekannt anzunehmen: sie werden grösstenteils schon im Ausgangsmaterial vorgebildet vorliegen. Die Gärung erzeugt sie nicht. Sie setzt sie eventuell frei, gestaltet sie manchmal um, während die Destillation der Anreicherung und Reinigung dient.

Obwohl also in diesem Sinne die Herkunft kein Rätsel ist, erscheint die Natur und Zusammensetzung der Körper, im Gegensatz zur ersten Gruppe, noch wenig geklärt. Da es sich wohl stets um recht komplizierte Gemische handelt, ist eine Isolierung der einzelnen Bestandteile angesichts der geringen vorkommenden Mengen wohl auch recht schwierig.

Trotzdem muss versucht werden, gerade diese Gruppe von Stoffen analytisch zu erfassen. Einerseits wird ja der Wert eines Branntweins vorwiegend durch diese Stoffe bedingt. Sind sie in zu geringer Menge vertreten, was z. B., abgesehen von Fälschungen, durch minderwertiges, unreifes oder überreifes Ausgangsmaterial oder die Art der Destillation bedingt sein kann, so wird eine Beanstandung der Ware gerechtfertigt sein: gerade die wertvollsten Eigenschaften sind eben nicht vorhanden.

Andererseits dürfte den Mengen an solchen Aromastoffen bei unverdorbener, vollreifer Ware eine gewisse Konstanz zukommen. Ein künstlicher Zusatz des echten Aromas wird, bei der Kompliziertheit der Materie, nicht in Frage kommen, während ein Ersatz durch ähnlich chemisch reagierende Stoffe durch die äusserste Empfindlichkeit des Geruchs- und Geschmackssinns erschwert wird. Körper dieser Art, wie ätherische Oele, Wachse usw., die sich chemisch ähnlich verhalten, dürften kaum je gegenüber den Sinnen indifferent sein.

Bisher stand uns zur Erkennung dieser Stoffe fast nur die Sinnenprüfung zur Verfügung. Wie bekannt, ist diese nur für einen hervorragenden Kenner ein sicheres Kriterium. Jedem, der sich mit Degustation zu befassen hat, ist bekannt, wie stark die Sinne täuschen können.

Gelingt es, mit chemischen Methoden *sichere* Beurteilungsnormen zu finden, so werden dieselben betreffend Objektivität und Exaktheit der Degustation stets weit überlegen sein.

So geht denn auch das Streben der recht zahlreichen Schweizer Forscher der letzten Jahre auf diesem Gebiet ganz offensichtlich darauf aus, diesen Kom-

plex der Gruppe 2 chemisch exakter als bisher zu erfassen. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, sei auf die Arbeiten von Fellenberg[3]), Bonifazi[4]), Mohler[5]) [6]) [7]) [8]) [9]), Waser und Mosca[10]) hingewiesen.

2. DIE „STATISTISCHE" DEGUSTATION

Wie oben erwähnt, stand uns bisher als Methode zur Erfassung der Aromastoffe sozusagen nur die Sinnenprüfung zur Verfügung. Zur Beurteilung der Qualität und Reinheit von Spirituosen wird ihr wohl auch in Zukunft grosse Bedeutung zukommen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, sie daher exakter und zuverlässiger zu gestalten. Es sei in dieser Hinsicht auf die Arbeit von Vegezzi und Haller[11]) verwiesen, welche in gründlicher Weise das Thema behandelt und einige Neuerungen vorgeschlagen haben. Ebenso verweisen wir auf die Untersuchungen von Wüstenfeld[12]).

Eine wesentliche Erleichterung wird bei der Degustation erreicht, wenn nicht eine Spirituose für sich zu begutachten, sondern mit einem Typmuster zu vergleichen ist. Insbesondere wird die Intensität des Aromas leichter zu klassieren sein, d. h. es wird uns gelingen, den fraglichen Branntwein gegenüber einem Vergleichstyp als schwächer oder stärker einzuordnen.

Die Erfahrung zeigt jedoch, dass speziell bei Enzianbranntwein selbst bei solchen Vergleichen bald Schwierigkeiten auftreten.

Das Aroma dieses Branntweins ist derart intensiv, dass die Geruchsempfindung bald nachlässt.

Nach wenigen Zügen ist die Nase derart von Geruchsstoffen belegt, dass eine Unterscheidung selbst starker Verschiedenheiten unmöglich wird. Eine *Verdünnung* liegt daher nahe.

Wir machten die besten Erfahrungen mit einer ca. 30-fachen Verdünnung, d. h. es wurde bei 50%iger Ware ein etwa 1,66 Vol.% betragender Alkoholgehalt eingestellt. Je nach der Gradation der Spirituose ist mehr oder weniger zu verdünnen, um immer gleiche Bedingungen beim Vergleich zu erreichen.

Die Verdünnung erfolgt am einfachsten mit Trinkwasser von Zimmertemperatur (20°). Eine Erwärmung auf 30° erschien uns nicht notwendig.

Differenzen in der Geruchs-Intensität liessen sich nun sehr deutlich erkennen.

Um jedoch auch hier noch den je nach Disposition verschiedenen Sinneneindruck auf eine Norm zu bringen und möglichst die subjektive Beeinflussung auszuschalten, sozusagen einen Mittelwert der Geruchsempfindung zu erhalten, liessen wir jeweilen die beliebig gestellten Gläser durch möglichst viele Personen nach dem Geruchseindruck ordnen.

Mit Vorteil werden hierbei 3—5 Proben auf genau gleichen Alkoholgehalt (1,66 Vol.%) verdünnt, wobei verschieden starke Typmuster mit der fraglichen Spirituose zu vergleichen sind.

Nach der Einordnung durch jede Person werden die Nummern der Gläser, die bei der Prüfung selber verdeckt sein müssen, notiert.

Es ergibt sich dabei eine Art kleine Statistik, welche sehr gut die Geruchsstärke erkennen lässt.

Als Beispiel möge folgende Tabelle dienen:

Tabelle 1

Versuchsperson	Enziangeruch				
	stark				schwach
A	3	5	2	4	1
B	3	5	4	2	1
C	5	3	2	4	1
D	3	5	2	1	4
E	5	3	2	4	1

1 zu begutachtende Probe
2 zu begutachtende Probe
3 zu begutachtende Probe
4 Typmuster Enzian 70 % echt, 30 % Feinsprit
5 Typmuster Enzian echt, gute Mittelqualität

Die Uebersicht ergibt klar, dass Probe 3 dem echten Branntwein (Typmuster 5) mindestens ebenbürtig ist oder noch bessere Qualität aufweist.

Probe 2 ist deutlich schwächer als 5, sie wurde jedoch fast durchwegs besser bewertet als ein Verschnitt mit 30 % Feinsprit. Probe 1 schliesslich kam, ausser in einem Fall, stets an den Schluss zu stehen. Es dürfte sich um einen typischen Verschnitt mit ca. 50 % Feinsprit oder mehr handeln.

Eine solche Uebersicht gibt gute Sicherheit und schaltet die individuellen Nachteile der Sinnenprüfung weitgehend aus. Selbstverständlich können aber insofern Fehler vorkommen, als auch bei reellem Branntwein starke Unterschiede im Aroma auftreten. Ein aromareicher, schwach verschnittener Branntwein kann dabei besser abschneiden als ein von Natur aus schwaches Produkt. Durch richtige Wahl der Typmuster kann aber doch eine Mindestqualität festgelegt werden, welche unbedingt erreicht sein muss. Es ist klar, dass ein Fehlbrand, auch wenn echt, beanstandet werden muss, wenn der Charakter der Spirituose zu wenig entwickelt ist.

Wir möchten betonen, dass speziell bei Enzian, wo das charakteristische Aroma sehr stark dominiert und Nebengerüche weniger in Frage kommen, das Ergebnis solcher «statistischer Degustationen» sowohl mit den späteren Erhebungen, als auch mit der chemischen Untersuchung sehr gut im Einklang stand.

Als grosser Vorteil der Methode ist der geringe Substanzverbrauch zu nennen. 1 ccm, verdünnt mit 29 ccm Wasser, genügt für die Prüfung. Typmuster können daher für sehr viele Vergleichsproben benützt werden.

Zusammenfassend kann die *«statistische Degustationsmethode»* folgendermassen beschrieben werden:

> *Die zu untersuchende Probe wird unter Beobachtung der normalen Vorsichtsmassregeln (s. Vegezzi und Haller[11]) im numerierten Glase so verdünnt, dass der Alkoholgehalt 1,66 Vol.% beträgt. Bei 50%iger Ware sind auf 1 ccm Branntwein 29 ccm Wasser von ca. 20° zuzusetzen. In genau gleicher Weise werden Typmuster echter und in bekannter Proportion verschnittener Enzianbranntweine hergestellt. Durch vorsichtiges Umschwenken wird gut gemischt und etwa 15 Minuten offen stehen gelassen. Nach Bedeckung der Nummern (am Glas-Fuss) durch Papierschilder lässt man möglichst viele Personen mit normalem Geruchssinn die Gläser nach der Intensität des Geruchs ordnen, worauf die Reihenfolge jeweilen zu notieren ist.*

Auch bei andern Branntweinen, vor allem bei Kirsch, haben wir die Methode benützt. Die Verdünnung darf hierbei nur etwa 1 : 10 betragen. Da bei dieser Spirituose nicht nur die Intensität, sondern auch die Art des Geruches von grosser Bedeutung ist, sind die Ergebnisse schwieriger auszuwerten. Immerhin waren auch in solchen Fällen die Ergebnisse wesentlich besser als mit unverdünnter Ware.

Dass ausser der Geruchsprobe in verdünntem Zustande auch eine normale Degustation bezüglich Geruch und Geschmack an der unverdünnten Ware zu erfolgen hat, braucht wohl nicht besonders betont zu werden.

3. DIE CHEMISCHE UNTERSUCHUNG DES ENZIANBRANNTWEINS

So wertvoll die Sinnenprüfung bei der Branntwein-Analyse sein wird, kann von ihr doch nicht mehr als eine gute Orientierung erwartet werden. Wie oben erwähnt, werden exakte Zahlenwerte nur auf chemischem Wege erreichbar sein. Wenden wir uns nun hier speziell dem Enzianbranntwein zu!

Wie bekannt, zeichnet sich der echte «Jenzner» durch ein sehr intensives, durchdringendes Aroma aus, welches weit stärker ist als dasjenige der meisten andern Branntweine[13]). Es sollte daher vermutet werden, dass auch die Analyse uns besonders hohe, charakteristische Zahlen liefern werde. Betrachten wir die Grenzwerte im Schweiz. L. B., 4. Auflage, so zeigt es sich, dass dies nur sehr bedingt zutrifft.

Enzian Branntwein Schweiz. L. B. 4. Aufl. S. 325

Aldehyd (Vol. ‰)	Säure (gr/l abs. Alk.)	Ester (gr/l abs. Alk.)	Höhere Alkoh. (Vol. ‰ abs. Alk.)	Methyl-Alkoh. (Vol. ‰ abs. Alk.)
1—4	0,1 – 1,0	0,4 – 3,0	2,6—3,6	18—30

Einzig der Methylalkoholgehalt steigt höher als bei den meisten andern Branntweinen. Angesichts der grossen Menge Gerüstsubstanzen der Enzianwurzel ist diese Höhe nicht erstaunlich. Gerade der Methylalkohol gehört jedoch typisch zu der Gruppe 1 (S. 87) und beeinflusst das Aroma mit Sicherheit nicht.

Vielleicht mit Ausnahme eines Teils der Ester sind aber auch alle andern Zahlen in die Gruppe 1 einzureihen[14]). Die auffällige Intensität des Enzian-Aromas wird durch eine «normale» Untersuchung daher nicht erfasst und kann es auch nicht werden. Es musste also versucht werden, die Lücke zu schliessen.

In diesem Sinne versuchten wir zunächst, uns einige Klarheit über die Art der Aromaträger zu verschaffen. Kleine Mengen Enzianbranntwein wurden mit verschiedenen Reagentien vermischt und die Aenderung des Aromas rein durch die Sinnenprüfung beobachtet. Zur Anwendung gelangte

1. Schwefelsäure, verdünnt ca. 5 %
2. Natronlauge, verdünnt ca. 5 %
3. Natriumbisulfit ca. 15 %
4. Wasserstoffsuperoxyd ca. 3 %
5. Petroläther, niedrig siedend
6. Chloroform

Das Enzian-Aroma erwies sich bei der Behandlung mit den verschiedenen Chemikalien als relativ resistent. Schwefelsäure bewirkte praktisch keine Aenderung, dasselbe war von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumbisulfit zu sagen.

Natronlauge wirkte deutlich ein. Der Geruch wurde jedoch kaum schwächer, er verschob sich aber und war bei alkal. Reaktion stark erdig-wurzelig. Obwohl eine Ausfällung der Aldehyde als bräunliches Harz eintrat und wohl auch die Ester verseift wurden, hatte dies auf das Aroma wenig Einfluss: nach Ansäuern trat der Geruch in ähnlicher Stärke und fast früherer Art wieder auf.

Ester und Aldehyde konnten, entsprechend den Versuchen 2, 3 und 4, nicht die Hauptträger des Aromas sein, wenn auch die Verschiebung des Geruches auf eine Beteiligung der Ester in gewissem Masse deuten könnte.

Weitaus die stärkste Wirkung wurde durch Petroläther und Chloroform erzielt: Die extrahierte Lösung roch, nach Verschwinden des Geruches von Petroläther resp. Chloroform, kaum mehr nach Enzian. Der Versuch, das Aroma durch ein nicht riechendes Lösungsmittel, wie etwa fettes oder Paraffinöl, zu entfernen, war weniger erfolgreich.

Am ehesten war an einen Neutralkörper zu denken, der durch Säure und verdünnte Lauge wenig beeinflusst, durch organische Lösungsmittel jedoch leicht aufgenommen wurde. Es konnte ein ätherisches Oel, ein terpenartiger Körper sein.

A. Die Jodzahl der Enzianbranntweine

Aetherische Oele und Terpene weisen meist eine hohe Jodabsorption auf. Waren solche Stoffe die Träger des Enzian-Aromas, so musste dieser Branntwein, angesichts der Stärke des Geruches, eine höhere Jodzahl aufweisen als andere Spirituosen. Es wurde versucht, die Jodabsorption des unveränderten Branntweins zu ermitteln. Schon die ersten Versuche zeigten, dass dieselbe, verglichen z. B. mit Kirsch, Weintrester usw., ganz beträchtlich höher war. Es schien eine den Enzian-Branntwein charakterisierende Zahl vorzuliegen.

Zunächst war jedoch die Reproduzierbarkeit keine gute. Es mussten die Absorptionsbedingungen genau festgelegt werden.

Das Verfahren zur Bestimmung der ätherischen Oele in Absinth n. Sanglé-Ferrière und Cuniasse, das zunächst nach starker Verdünnung der Reagens-Lösungen Anwendung finden sollte, befriedigte nicht. Es traten Trübungen auf, welche die Titration störten. Bessere Werte ergaben sich bei Verwendung von Jodmonobromidlösung in Eisessig, d. h. der Lösung für die Jodzahl-Bestimmung bei Fetten und Oelen n. Hanus[15]). Auch hier musste stark verdünnt werden. Die Reproduzierbarkeit der Werte liess jedoch auch bei dieser Lösung zu wünschen übrig. Es mussten daher die äusseren Faktoren genau untersucht werden, welche einen Einfluss auf die Genauigkeit ausüben konnten.

a) Zeit

Der zeitliche Verlauf der Jodierung wird für 3 verschiedene Enzian-Branntweine durch beifolgende graphische Darstellung veranschaulicht:

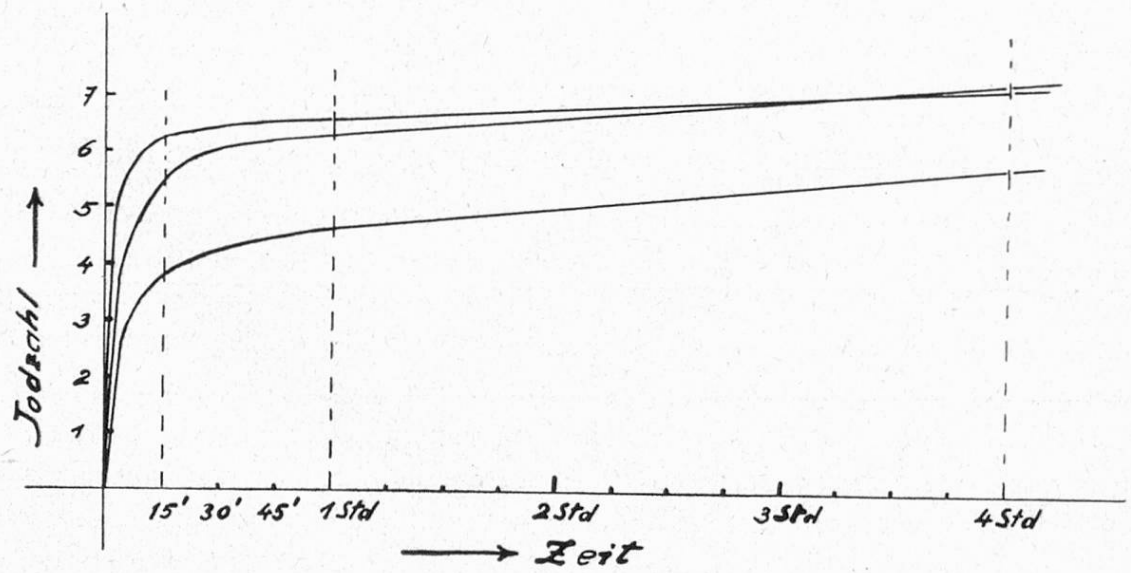

Tabelle 2

Zeit	15'	60'	240'
Enzian 1 (echt)	6,3	6,6	7,2 cc n/100 Jodlösung
Enzian 2 (80 % echt)	5,45	6,3	7,3 cc n/100 Jodlösung
Enzian 3 (50 % echt)	3,8	4,65	5,8 cc n/100 Jodlösung

Wird der Wert für Enzian echt (1) = 100 gesetzt, so ergeben sich folgende Zahlen für die Verschnitte:

Tabelle 3

Zeit	15'	60'	240'
Enzian 1 (echt)	100	100	100
Enzian 2 (80 % echt)	87,3	96	102
Enzian 3 (50 % echt)	61	70	82

Die graphische Darstellung zeigt deutlich, dass bereits nach 15' Jodierung der grössere Teil der jodierbaren Substanzen abgesättigt ist, Hier zeigen sich auch die Qualitätsunterschiede am deutlichsten. Wird die Einwirkungszeit verlängert, so verwischen sich die Differenzen ganz wesentlich.

Trotzdem konnten wir uns für nur 15' Jodierungszeit nicht entschliessen, weil die momentanen Verhältnisse zu stark zur Wirkung kommen; die Reproduzierbarkeit ist nach 1 Stunde besser, der Wert also sicherer.

b) Temperatur

So gut wie der Zeit musste auch der Temperatur ein Einfluss zukommen. Bei einer Einwirkungsdauer von 60 Minuten ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 4

	Nr. 11	Nr. 12	Jodzahl von Nr. 11 und 12 in %
5° C	4,1 cc n/100	5,92 cc n/100	69,3
18° C	4,65 cc n/100	6,32 cc n/100	73,7
30° C	5,5 cc n/100	7,4 cc n/100	74,0

Eine höhere Temperatur wirkt demnach, wie zu erwarten war, auf die Jodzahl erhöhend. Die relativen Differenzen bleiben jedoch bei der berücksichtigten

Temperatur annähernd gleich. Es ist also gleichgültig, bei welcher Temperatur jodiert wird, wenn nur stets dieselbe Höhe eingehalten wird. Aus Bequemlichkeitsgründen wählten wir 18°.

c) Titer der Jodlösung

Leider zeigte auch der Titer der Jodlösung einen unerwartet starken Einfluss, obwohl stets mit bedeutendem Jodüberschuss gearbeitet wurde.

Tabelle 5

Titer	15′	60′
25,5 cc n/100	6,8 cc = 100 %	7,6 cc = 100 %
20,5 cc n/100	6,5 cc = 96 %	7,4 cc = 97 %
15,5 cc n/100	5,9 cc = 87 %	6,5 cc = 86 %

Da bei Titerwerten über 20 cc n/100 die Zunahme der Jodaddition nicht mehr sehr bedeutend war, andererseits ein allzu grosser Ueberschuss an Jod sich auf die Genauigkeit der Bestimmung wiederum ungünstig auswirkt, glaubten wir als Bedingung einen Titer der Jodlösung von *mindestens 20,0 cc n/100*, jedoch auch nicht wesentlich mehr einsetzen zu müssen.

d) Blindwert und Lichteinfluss

Ganz reiner Alkohol zeigt praktisch keine merkbare Jodabsorption: vergleichsweise Blindwerte mit reinem Alkohol in Wasser und Wasser allein zeigten keinen Unterschied. Es sind demnach Verunreinigungen des Alkohols, welche unter Umständen eine gewisse Jodabsorption bedingen. Da wir im Enzianbranntwein aber gerade diejenige Absorption zu bestimmen haben, welche den nicht-alkoholischen Beimengungen zukommt, ist es sicherer und einfacher, den *Blindwert mit reinem Wasser* anzusetzen. Würde Alkohol verwendet, so müsste man diesen stets zunächst prüfen, ob er keine Jodabsorption zeigt. Die Jodzahl dieses letztern müsste dann berücksichtigt werden, um Fehler zu vermeiden.

Um schliesslich die Wirkung des Lichtes auszuschalten, soll die Jodierung im Dunkeln vor sich gehen. Wenn auch in der relativ kurzen Zeit die Lichteinwirkung meist nur geringe Mengen Jod freisetzen dürfte, wäre der Fehler, wenn beispielsweise plötzlich direktes Sonnenlicht auf den Jodierungskolben fallen würde, nicht zu vernachlässigen.

Bei Berücksichtigung aller dieser Umstände gestaltet sich die Jodzahlbestimmung schliesslich wie folgt:

Jodzahlbestimmung in Enzian-Branntwein

Notwendige Lösungen:

1. Jodmonobromidlösung in Eisessig n. Schweiz. L. B., 4. Aufl., S. 75, ca. 5-fach verdünnt. 5 cc dieser Lösung müssen mindestens 20 cc einer n/100-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

2. Jodkaliumlösung, ca. 10%ig, frisch bereitet.

3. Stärkelösung, ca. 1%ig, frisch bereitet.

4. Natriumthiosulfatlösung, n/100, jeweilen für eine Versuchsserie frisch aus n/10-Lösung zu bereiten.

20 cc Enzianbranntwein werden ohne weitere Vorbehandlung mit 5 cc Jodmonobromidlösung (1) gemischt und in einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen 60 Minuten im Dunkeln bei ca. 18° stehen gelassen.

Hierauf gibt man 5 cc der Jodkaliumlösung (2) und etwas Stärkelösung (3) zu, verdünnt mit 100—150 cc Wasser und titriert mit n/100-Natriumthiosulfatlösung. Der Umschlag ist scharf erkennbar. In gleicher Weise wird ein Blindwert mit destilliertem Wasser angesetzt. Die Differenz zwischen Blindwert und Probe, ausgedrückt in cc n/100-Lösung, ergibt die unkorrigierte Jodzahl. Je nach dem Alkoholgehalt des Branntweins ist sie proportional zu erhöhen oder zu erniedrigen, um stets die Zahl für 50 Vol.% Alkohol zu erhalten. Diese korrigierte Jodzahl *entspricht bei solcher Berechnung dem Jodverbrauch, ausgedrückt in cc Normallösung auf 1 Liter absoluten Alkohols.*

Tabelle 6 *Echte Enzianbranntweine*

	Vol. % Alkohol	Vol. ‰ Aldehyde	Säure i. Dest. g pro l	g Ester im l	Vol. ‰ höhere Alkoh.	Vol. ‰ Methyl-Alkohol	Jodzahl	
							unkorr.	korrig.
		auf absolutem Alkohol berechnet						
1. Brand kant. Labor Glarus 1928	64,4	st. R.	0,19	1,15	3,4	43	10,5	**8,2**
2. Brand unter Aufsicht 1938, K.-Davos	50,01	2,0	0,38	0,88	1,96	30	7,2	**7,2**
3. Engadiner Enzian W.-Z.	45,9	1,75	1,7	2,1	3,1	28	8,4	**9,2**
4. Brennerei V.-Medels	54,4	4,0	0,23	0,89	2,3	33	10,2	**9,4**
5. Brennerei G.-Medels	50,88	2,5	0,52	1,4	3,3	25	7,8	**7,6**
6. Brennerei Dp-Rabius	47,18	2,5	0,55	1,7	3,3	25	7,8	**8,3**
7. Brennerei Ds-Rabius	47,7	2,25	0,37	1,1	3,04	30	8,2	**8,6**
8. Eigenbrand aus Davoser Wurzeln (g. punctata) Zusatz von Presshefe	41,4	—	—	—	2,8	30	5,5	**6,6**
9. Eigenbrand aus Wurzeln von Fuorns-Medels (+Hefe) (g. punctata+purpurea)	48,5	2,7	0,16	0,6	4,0	30	10,0	**10,3**
10. Eigenbrand aus Jura-Wurzeln (g. lutea) sehr schlechte Ausbeute (La Brévine)	46,9	—	0,13	0,94	9 5	60	16,1	
11. Brennerei M. Tinzen, stichige Maische, schlechte Ausbeute	44,0	5,8	0,75	21,2	7,2	33	14,2	

Tabelle 7 *Verschnitt-Branntweine*

	Vol. % Alkohol	Vol. ‰ Aldehyde	Säure i. Dest. g pro l	g Ester im l	Vol. ‰ höhere Alkoh.	Vol. ‰ Methyl-Alkohol	Jodzahl	Jodzahl auf 100 % echte Ware
		auf absolutem Alkohol berechnet						
12. Verschnitt, selbst hergestellt, ca. 50 % echt	—	—	—	—	—	—	4,2	8,4
13. Verschnitt, gemäss Buchkontrolle ca. 80 % echt (Davos)	50,98	1,2	0,41	0,83	1,42	20	5,9	7,3
14. Verschnitt, gemäss Buchkontrolle ca. 35 % echte Ware (Davos)	49,0	1,2	0,51	0,67	1,0	10	4,6	10,2
15. Verschnitt, als solcher im Handel, gemäss Buchkontrolle ca. 35 % echte Ware	44,9	0,25	0,1	0,3	0,7	8	3,1	10,0

Tabelle 8 *Handels-Qualitäten 1938* J. Z. korr.

16. „Bündner Enzian"	50,98	1,2	0,31	0,95	0,98	13	4,5	4,4
17. „Jura-Enzian"	49,1	1,5	0,17	0,59	2,81	13	4,9	5,0
18. Enzian „L"	49,8	1,0	0,40	0,83	2,66	13	5,7	5,7
19. Enzian „A"	50,0	—	0,26	0,83	1,93	13	4,2	4,2
20. „Bündner Enzian"	47,3	0,75	0,2	0,4	1,2	17	4,8	5,1
21. „Enzian"	47,7	0,50	0,2	0,6	0,9	12	4,1	4,3
22. „Enzian, echt"	49,3	—	0,36	1,21	4,0	17	7,8	7,9

Es zeigt sich, dass die nachweisbar echten Enzian-Branntweine grösstenteils eine Jodzahl über 7 aufweisen. Eine Ausnahme bildet einzig der Eigenbrand Nr. 8, welcher eine relativ sehr kurze Gärdauer durchmachte. Möglicherweise wirkt sich eine längere Berührungszeit der Wurzeln mit der gärenden Flüssigkeit erhöhend aus. Sicherlich wird auch die Art der Destillation und Verwendung von Vor- und Nachlauf von Einfluss sein.

Ein Enzian-Branntwein, der eine Jodzahl *niedriger als 7 zeigt*, wird daher einigen Verdacht erregen, fremden Alkohol zu enthalten. Bei Berücksichtigung einer gewissen Toleranz kann jedoch gelten, dass *Jodzahlen unter 6* auf Verfälschung deuten.

Nun ist es einleuchtend, dass eine so direkt an einer Spirituose durchgeführte Jodierung durch verschiedenste Beimengungen verändert, insbesondere erhöht werden kann. Es wurden auch Enzianbranntweine im Handel vorgefunden, die zwar degustativ als Verschnitte anzusprechen waren, die trotzdem eine genügend hohe Jodzahl zeigten.

Die Methode ist jedoch so einfach und braucht so wenig Material, dass eine Orientierung dieser Art doch sehr wertvoll erscheint. Ist die Zahl hoch genug (über 7) und entsprechen alle andern wesentlichen Zahlen, sowie die Degustation einem echten Enzian, so ist eine weitere Sicherheit in der Beurteilung gegeben.

Ist die Jodzahl niedrig (unter 6 oder gar unter 5), so wird bei Mangel an charakteristischem Bukett bereits einige Sicherheit bestehen, dass der Branntwein gestreckt wurde. Eine eingehende Untersuchung wird am Platze sein, die dann eventuell volle Klärung bringt. Weitere Erhebungen müssen zeigen, ob ein fester Grenzwert angenommen werden kann.

Was nun die künstliche Erzeugung einer höhern Jodzahl anbetrifft, so wird es nicht allzu schwierig sein, geschmacklich und geruchlich neutrale Stoffe zu finden, die relativ viel Jod absorbieren. Solche Stoffe werden aber meist schwer flüchtig sein und sich durch Redestillation abtrennen lassen.

Leichter flüchtige, ungesättigte Stoffe dürften sich jedoch meist durch Geruch oder Geschmack bei der Sinnenprüfung verraten. Ergab jedoch die chemische oder die Sinnenprüfung irgendwelche Verdachtsmomente, so wird man zur eingehenderen Kontrolle womöglich eine spezifischere Zahl heranziehen. Diesem Zweck soll die «Terpenzahl» dienen.

B. Die Terpenzahl der Enzianbranntweine

Es musste daher ein Weg gesucht werden, welcher erlaubte, die Aromastoffe des Enzians in relativ einfacher Weise und doch soweit selektiv zu isolieren, dass eine befriedigende Bestimmung gelingen konnte.

Versuche mit Tier- und Pflanzenkohle und andern Absorptionsmitteln führten nicht zum Ziele. Entsprechend den Versuchen auf S. 92 gelang eine Extrak-

tion am besten mit organischen Lösungsmitteln. Im Prinzip glaubten wir auf folgendem Wege zum Ziele zu gelangen:

a) Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel.
b) Entzug der terpenartigen Stoffe aus dem Petroläther, um sie weiter anzureichern.
c) Oxydation mit eingestellter Bichromat-Schwefelsäure.

a) Die erste Extraktion musste vor allem eine quantitative Trennung vom Alkohol bewirken, da dieser bei der Schlussoxydation gewisse Mengen an Chromsäure verbraucht hätte. Aether schied aus diesem Grunde von Anfang an aus. Chloroform schien zunächst sehr gut geeignet, doch brachte es bei der zweiten Stufe (b) Schwierigkeiten mit sich, so dass wir auch dieses Lösungsmittel verliessen. Am besten bewährte sich niedrig siedender Petroläther (Sdp. 30—50°), welcher die Aromastoffe bei dreifacher Extraktion aus 22%igem Alkohol sehr vollständig aufnahm. Umgekehrt gelang es, mit 3-maliger Ausschüttelung mit wenig Wasser den Alkohol soweit zu entfernen, dass bei der nachfolgenden Oxydation nur mehr ca. 0,5 cc $^{n}/_{10}$ Bichromatlösung verbraucht wurden.

b) Da die Aromaträger als terpenartige Körper vermutet wurden, versuchten wir zunächst, sie als Quecksilber-Additionsprodukte zu binden. Das Verfahren brachte keinen Erfolg. Dagegen gelang es, dem Beispiele v. Fellenbergs folgend, einen wesentlichen Anteil der extrahierten Substanzen mit Schwefelsäure dem Petroläther wieder zu entziehen. Die Konzentration der Schwefelsäure spielte hier eine sehr wesentliche Rolle. Wurde sie zu stark gewählt, so wurde auch der Petroläther angegriffen. In dieser Weise ausgeführte Blindwerte ergaben z. T. schon ganz bedeutende Oxydationswerte. Unter 40 Gewichts-% genügten wiederum nicht, um die organische Substanz dem Petroläther zu entziehen. Während demnach v. Fellenberg, welcher einen gewissen Braunton in der Schwefelsäure zu erzeugen suchte, mit stark konzentrierter Säure arbeitete, legten wir als beste Konzentration 44 Gew.% fest, d. h. in Volumenteilen: 28 cc Schwefelsäure gelöst in 72 cc Wasser (ca. 9-fach normal).

Bei gleichem Ausgangsmaterial und genau gleicher Verarbeitung erhielten wir hierbei gut übereinstimmende Werte. Der Aethylalkohol der ursprünglichen Lösung könnte praktisch ausgeschaltet werden, reiner Petroläther wurde nicht angegriffen.

Vor der Oxydation mit Bichromat musste freilich auch der Petroläther noch entfernt werden. Eine Ausschüttelung mit Schwefelsäure schien zunächst richtiger, da selektiver zu wirken als ein Abdampfen des Petroläthers über der Säure. Es zeigte sich jedoch, dass mehrfache Ausschüttelung nahezu die gleichen Endwerte lieferte, jedoch wesentlich mehr Material und Zeit verbrauchte.

Tabelle 9

	Ausschüttelungen: mit Schwefelsäure	Abdampfen: über Schwefelsäure im Wasserbad
1. Ausschüttelung	4,85	
2. Ausschüttelung	0,55	
3. Ausschüttelung	0,30	
Total	5,70	6,05

Ein sorgfältiges Abdampfen des Petroläthers über der Schwefelsäurelösung auf dem Wasserbad führte rasch und sicher ans Ziel. Allerdings ist der gewonnene Petroläther dabei noch nicht vollkommen rein und muss für weiteren Gebrauch noch raffiniert werden. Einige Vorsicht ist am Platze, um beim Abdampfen das Hineinfallen von Kork oder Gummi in die Schwefelsäure zu verhüten, was natürlich sonst den Oxydationswert erhöht.

Die resultierende Lösung in Schwefelsäure muss von den letzten Resten des Petroläthers durch Abblasen sorgfältig befreit werden.

c) Nun kann der Zusatz der Bichromatlösung erfolgen. Zur vollständigen Oxydation wird eine gewisse Zeit benötigt. 20 Minuten auf dem siedenden Wasserbad genügen jedoch, eine längere Einwirkungszeit erhöht die Wirkung nicht mehr.

Hierauf muss die Lösung auf höchstens 20° abgekühlt werden, da sonst Jodverluste bei Zusatz von Jodkalium eintreten. Anderseits ist eine gewisse Zeit notwendig, um alles Jod aus dem Jodkalium freizusetzen. 15 Minuten genügen bei nicht zu tiefer Temperatur. Es ist darum auch nicht wesentlich unter 20° zu kühlen.

Die Titration erfolgt schliesslich in starker Verdünnung. — Daraus ergibt sich folgende Anleitung:

Notwendige Reagentien:

1. Petroläther (Sdp. 30—50°).
2. Schwefelsäure, ca. 44 %, bereitet durch Auflösen von 28 cc konz. Schwefelsäure in 72 cc Wasser.
3. Kaliumbichromatlösung n/10.
4. Jodkaliumlösung 10 %.
5. Natriumthiosulfat n/10.

Diejenige Menge Enzian, die 20 cc 45%iger Ware entspricht, wird nach Zusatz von 20 cc Wasser dreimal mit je 20 cc Petroläther ausgeschüttelt (je ca. 1 Min.). Entstandene Emulsionen werden durch Zusatz von einigen

Tropfen Alaunlösung beseitigt. Die wässrige Schicht wird jeweilen in ein Erlenmeyerkölbchen abgelassen und nach Abgiessen des Petroläthers wieder in den Scheidetrichter verbracht. Der erste und zweite Petrolätherauszug wird ebenfalls in einem Erlenmeyer gesammelt (Bedeckung mit Uhrglas) und nach der dritten Ausschüttelung und Ablassen der wässrigen Schicht in den Scheidetrichter zurückgegeben. Die vereinigten Petroläther-Auszüge werden dreimal mit je 10 cc Wasser ausgewaschen (zur Entfernung des Alkohols).

Nun wird ein Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen von ca. 250 cc mit 40 cc 44%iger Schwefelsäure beschickt und die gereinigten Petroläther-Auszüge hinzugegeben. Nach kurzem Durchschütteln wird der Petroläther im Wasserbad bei 50° C abdestilliert und nach Verschwinden des Petroläthers die Dämpfe ausgeblasen. Vorsicht wegen Teilchen von Kork oder Gummi!

Zur Schwefelsäure gibt man nun 20 cc n/10 Kaliumbichromatlösung und stellt die Mischung für 20 Min. auf ein siedendes Wasserbad. Nach dieser Zeit ist die Oxydation beendigt. Hierauf kühlt man ab, setzt 10 cc 10%ige Jodkaliumlösung zu und lässt bei verschlossenem Stopfen 15 Min. im Dunkeln stehen.

Nun verdünnt man mit etwas Leitungswasser und spült das Ganze mit viel Wasser in einen Stehkolben von 1,5 Ltr. Die Titration muss in starker Verdünnung, in etwa 800 cc Lösung, erfolgen.

Man titriert mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung, zum Schluss unter Anwendung von Stärkelösung. Der Umschlag erfolgt zufolge Gehalt an Chromisalz von dunkelblau auf blass hellgrün, ist jedoch sehr scharf.

Der Blindwert wird in genau gleicher Weise mit 20 cc 45%igem reinem Alkohol durchgeführt. Dieser beträgt unter den angegebenen Verhältnissen 0,55 cc n/10 $K_2Cr_2O_7$.

Die Differenz des Verbrauches von Branntwein abzüglich Blindwert multipliziert mit 11,1 gibt die «Terpenzahl».

Die «Terpenzahl» drückt den Verbrauch an ccm n/1 $K_2Cr_2O_7$ per Liter absoluten Alkohols aus.

Einige *Enzianbranntweine*, die entweder zufolge bekannter Herkunft oder günstiger Analyse und Degustation als echt anzusehen waren, ergaben folgende Terpenzahlen:

1. Brand unter Aufsicht, D.	66,6
2. Brand unter Aufsicht, K.	75,0
3. Eigenbrand, Bündner Wurzeln	72,0
4. Handelsprodukt, gemäss Degustation echt	68,6
5. Dasselbe	61,8
6. Dasselbe	58,8
7. Dasselbe	73,8

Verschnitte, die als solche deklariert oder bei der Degustation und der übrigen Untersuchung als solche erkannt wurden, ergaben folgende Zahlen:

8.	Gemäss Kontrolle 35 % echter Enzian, 65 % Feinsprit	31,1
9.	Dasselbe	28,8
10.	Handelsqualität	39,7
11.	Handelsqualität	47,5
12.	Gemäss Deklaration Verschnitt	23,9

Kirschbranntweine:

13.		35,5
14.	Kirsch-Verschnitt	34,8

Kritik der «Terpenzahl»

Es ist einleuchtend, dass die «Terpenzahl» ihrer Ausführung entsprechend keine analytisch einwandfreie Abtrennung der Aromastoffe von allen andern nicht-aethylalkoholischen Bestandteilen des Branntweins gestattet. Es war daher von Interesse, die Terpenzahlen verschiedener Branntwein-Bestandteile kennen zu lernen und mit Hilfe solcher Werte eine Art Bilanz aufzustellen, auf Grund welcher einerseits die Fehlermöglichkeiten, anderseits die mögliche Menge an ätherischen Oelen resp. Terpenen abgeleitet werden könnte.

Infolge Zeitmangel waren zwar nur orientierende Versuche möglich, sodass die Höhe der Zahlen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben kann. Trotzdem gibt die nachfolgende Tabelle einen guten Einblick in die Beeinflussbarkeit der Terpenzahl durch die einzelnen Bestandteile.

Je 1 Vol.‰ der einzelnen Branntwein-Bestandteile wurde in ca. 22%igem Aethylalkohol gelöst und in normaler Weise weiter behandelt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

	Terp. Z.
1 Vol.‰ Essigester	4,5
Acetaldehyd	2,0
Isobutylalkohol	4,0
Methylalkohol	0,2
Terpentinöl	133
Nelkenöl	144

Diese Uebersicht zeigt, dass zwar alle Nebengemengteile der Branntweine die Terpenzahl beeinflussen, dass dies aber doch in sehr viel stärkerem Masse durch terpenartige Körper der Fall ist. Da diese jedoch in relativ geringer Menge auftreten, sind die Fehler durch die andern Bestandteile relativ gross. Eine Bilanz der «Terpenzahl» für einen echten Kirsch und Enzian zeigt folgende interessante Verhältnisse:

berechnet auf absolutem Alkohol		Kirsch echt	Terp. Z	Enzian Eigenbrand	Terp. Z.
Ester	g/l	4,9	22,1	0,6	2,7
Aldehyde	Vol.‰	0,2	0,4	2,7	5,4
Höherer Alkohol	Vol.‰	2,6	10,4	4,0	16,0
Methylalkohol	Vol.‰	5,3	1,1	30,0	6,0
Terpenzahl berechnet:			34,0		30,1
Terpenzahl bestimmt:			35,5		72,0

Bei Kirsch lässt sich die Terpenzahl auf Grund der «alten» Analyse nahezu vollständig rekonstruieren, d. h. sie wird durch anderweitige unbekannte Bestandteile nur wenig beeinflusst. Die stark erhöhend wirkenden Terpene und ätherischen Oele sind offenbar im Kirsch nur in Spuren, jedenfalls in weit geringeren Mengen als im Enzian vorhanden. Bei Enzian zeigt sich demgegenüber ein grosser Fehlbetrag, der eben durch die Aromaträger vom Charakter der Terpene ausgefüllt wird.

Die Bilanz gestattet uns auch eine angenäherte, wenn auch sicher ungenaue Schätzung der Menge dieser Stoffe.

Da 1 Vol.‰ Terpene ca. eine Terpenzahl von 130—140 ergeben, der Fehlbetrag in Enzian aber etwa 40 ausmacht, dürfte mit einer Menge von 0,3—0,25 Vol.‰ im Enzian gerechnet werden, also mit einer kleinen Menge, verglichen etwa mit den höheren Alkoholen, Aldehyden, Estern oder gar dem Methylalkohol.

Frl. N. Melcher und Herrn B. Melcher, die ebenfalls an diese Arbeit Beiträge geleistet haben, sei diese Hilfeleistung hiemit bestens verdankt.

Zusammenfassung

1. In einem ersten allgemeinen Teil der Arbeit werden die bisherigen Untersuchungsmethoden von Branntweinen kritisch betrachtet.

2. Der Degustation wird im Rahmen einer Spirituosenuntersuchung weiterhin eine sehr wichtige Rolle eingeräumt. Für die Enzian-Untersuchung erweist sich die Geruchsprobe in ca. 30-facher Verdünnung als besonders geeignet, um unbekannte Branntweine mit bekannten zu vergleichen und zu klassieren.

3. Die Erfassung der Aromaträger gelingt bis zu einem gewissen Grade

a) mit der Jodzahl, welche bei Ausführung gemäss Anleitung für echte Branntweine in der Höhe zwischen 7 und 10 liegt;

b) mit der «Terpenzahl», wobei sich Werte von 60—75 ergeben. Die Abtren-

nung erfolgt hierbei durch Extraktion mit Petroläther und hierauf Bindung mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration.

In der Schwefelsäure wird hierauf nach Zusatz von Bichromat der Chromsäureverbrauch ermittelt.

Résumé

1⁰ Dans la première partie plus générale du travail, les méthodes d'analyse habituelles des eaux-de-vie sont soumises à un examen critique.

2⁰ Dans le cadre de l'analyse des spiritueux une grande importance est accordée à la dégustation. Pour l'analyse de la gentiane, l'examen olfactif d'un échantillon dilué de 1 : 30 a été reconnu comme très approprié pour comparer une eau-de-vie inconnue avec des eaux-de-vie types et pour la classer.

3⁰ Il est possible de saisir dans une certaine mesure les substances aromatiques

a) par l'indice d'iode, qui varie de 7 à 10 lorsqu'on le détermine d'après les indications données pour les eaux-de-vie authentiques;

b) par «l'indice des terpènes», qui varie entre 60 et 75. La séparation se fait dans ce cas par extraction à l'éther de pétrole et combinaison avec de l'acide sulfurique de concentration déterminée. On détermine l'oxydation chromique en milieu sulfurique par addition de bichromate.

Literatur

[1]) Enzianbranntwein I, Gewinnungsmethode und Ausbeute. Mitt. LM. und H. *30*, S. 321 (1939).

[2]) Siehe Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Auflage, S. 193.

[3]) v. Fellenberg, Eine Reaktion zur Gehaltsbestimmung der Enzianbranntweine an ätherischen Oelen, Mitt. L. u. H. *19*, S. 242 (1928).

[4]) Bonifazi, Analyses des eaux-de-vie par la méthode distillation fractionnée, Mitt. L. u. H. *22*, S. 21 (1931).

[5]) Mohler und Hämmerle, Ueber die Bukettstoffe des Kirschwassers, Mitt. L. u. H. *26*, S. 70 (1935).

[6]) Mohler, Ueber Kirschwasser I, Z. U. L. *68*, S. 241 (1934).

[7]) Mohler und Almasy, Ueber Kirschwasser II, Z. U. L. *68*, S. 500 (1934).

[8]) Mohler und Hämmerle, Ueber Kirschwasser III, Z. U. L. *70*, S. 329 (1935).

[9]) Mohler und Hämmerle, Unterscheidung von Kirschwasser von seinen Verfälschungen, Mitt. L. u. H. *30*, S. 284 (1939).

[10]) Mosca, Diss. Zürich, 1937.

[11]) Vegezzi und Haller, Fraktionierte, qualitative und quantitative Degustation der Branntweine, diese Mitt. *24*, S. 21 (1933).

[12]) Wüstenfeld und Luckow, Beiträge zur Physiologie des Geruchs und Geschmacks der Spirituosen, Mitt. Institut f. Gärungsgewerbe Berlin, 1935.

[13]) Vegezzi und Haller, l. c., S. 6. Aroma v. Weinbrand: Enzian wie etwa 1 : 60.

[14]) Nach v. Fellenberg (Mitt. *1*, S. 316, 1910) sind bei der Bestimmung der höheren Alkohole n. Komarowski und v. Fellenberg die ätherischen Oele ebenfalls an der Farbbildung beteiligt.

[15]) Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Auflage, S. 74.