

Nachweis und Bestimmung höherer Alkohole in Absinthimitationen

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **27 (1936)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983308>

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.

Nachweis und Bestimmung höherer Alkohole in Absinthimitationen.

Von Dr. TH. von FELLEBERG.

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

Nach der neuen Abänderung der Vollziehungsverordnung zum Bundesgesetz betreffend Absinthverbot sind Nachahmungen des Absinths verboten, welche beim Verdünnen mit 4 Volumen destilliertem Wasser bei 15° eine Trübung ergeben, die nach Zusatz von weiteren 5 Volumen destilliertem Wasser nicht vollständig verschwindet, ferner Imitationen, welche nicht mit Feinsprit oder Extrafeinsprit der eidgenössischen Alkoholverwaltung hergestellt sind und schliesslich Imitationen, welche Thujon enthalten.

Absinthimitationen enthalten als aromatischen Zusatz hauptsächlich Anisöl und Fenchelöl und daneben in der Regel noch eine kleine Menge Korianderöl. Selbstverständlich können auch andere ätherische Oele in kleiner Menge vorhanden sein. Der Gehalt eines den genannten Anforderungen entsprechenden Branntweines an ätherischen Oelen beträgt höchstens 0,8 bis 1 g im L, das ist etwa doppelt so viel, wie früher gestattet war.

Zur Prüfung der Frage, ob wirklich nur Feinsprit oder Extrafeinsprit der Alkoholverwaltung zur Herstellung des Getränkes verwendet worden ist, müssen die alkoholischen Verunreinigungen, welche dem rohen Branntwein anhaften, herangezogen werden. In erster Linie wird man sein Augenmerk auf die höhern Alkohole zu richten haben. Nun lassen sich aber die höhern Alkohole nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches (Methode *Komarowsky-von Fellenberg*¹⁾ in Gegenwart von ätherischen Oelen nicht ohne weiteres bestimmen, da die ätherischen Oele im allgemeinen dieselbe Farbenreaktion geben, wie die höhern Alkohole. Irgend eine einfache, analytisch verwertbare Methode zur Trennung der beiden Körperklassen ist bisher nicht bekannt geworden. Die Oxydation mit Silberoxyd, welche in der erwähnten Methode vorgeschrieben ist, versagt bei den hier in Betracht kommenden Mengen an ätherischen Oelen.

Ich untersuchte nun, ob sich nicht Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zwischen ätherischen Oelen einerseits und höhern Alkoholen andererseits bei der *Komarowsky*-Reaktion feststellen liessen, welche eine Trennung der beiden Körperklassen erlaubten.

Die *Komarowsky*-Reaktion wird nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches bewirkt durch Zusammenbringen von 5 cm³ 30%igem Branntweindestillat, 2,5 cm³ 1%iger Salizylaldehydlösung in 95%igem Alkohol, 2,5 cm³ Wasser und Versetzen dieser 10 cm³ mit 20 cm³ reiner, konzentrierter Schwefelsäure. Auf 1 Teil alkoholischer Lösung sind also 2 Teile Schwefelsäure notwendig.

Diese ziemlich grosse Materialmenge habe ich seinerzeit gewählt, damit sich das warme Reaktionsgemisch nicht zu rasch abkühlt. Man erhält

¹⁾ Mitt. 1, 311, 1910.

so stärkere Färbungen, als wenn man kleinere Mengen im gleichen Verhältnis mischt. Man kann aber auch mit kleineren Mengen arbeiten, da es ja auf die relativen, nicht auf die absoluten Farbstärken ankommt. Es handelt sich ja hier nicht um wirklich quantitativ verlaufende Reaktionen. Massgebend ist immer die Färbung, die eine auf genau gleiche Weise verarbeitete Typlösung liefert.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde denn auch mit weit kleineren Mengen gearbeitet. Die Reaktion wurde statt in 100-cm³-Messkolben in Reagensgläsern von 175 mm Länge und 18 mm innerm Durchmesser ausgeführt. Es zeigte sich nun, dass die ätherischen Oele bedeutend leichter, d. h. bereits bei geringerem Schwefelsäurezusatz reagieren, als die höhern Alkohole und dass sie sich durch diese Reaktion unschädlich machen lassen.

Versetzt man 5 cm³ eines mit 1% Anisöl versetzten 30%igen Alkohols mit 0,5 cm³ alkoholischer Salizylaldehydlösung, unterschichtet vorsichtig mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, also ungefähr mit der 0,9fachen Menge und schwenkt um, so entsteht eine intensive Rotfärbung, während eine gleich behandelte Lösung höhern Alkohole sich kaum färbt. Verdünnt man nun die Flüssigkeit mit 10 cm³ Wasser, so blasst sie ab und trübt sich. Fügt man Tierkohle hinzu, schüttelt um und filtriert, so erhält man ein farbloses Filtrat. Destilliert man davon die Hälfte ab und führt mit 2 cm³ Destillat die *Komarowsky*-Reaktion aus, indem man diesmal 1 cm³ Salizylaldehydlösung und im Verhältnis der Originalvorschrift 6 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, so erhält man die bekannte Gelbfärbung, welche in gleicher Weise auch bei einem Blindversuch ohne höhere Alkohole bei der *Komarowsky*-Reaktion entsteht. Verdünnt man nach 15 Minuten die Probe und den Blindversuch mit der 2¹/₂fachen Menge Schwefelsäure (1 + 1), so verschwindet die Gelbfärbung und es tritt eine ganz leichte Rotfärbung auf, die in beiden Fällen genau gleich stark ist. Es gelingt also, durch die vorgängige Behandlung mit der geringern Schwefelsäuremenge die ätherischen Oele quantitativ in Reaktion zu bringen und die entstandenen Reaktionsprodukte durch Verdünnen mit Wasser und Adsorption an Tierkohle quantitativ zu entfernen, sodass bei der im Destillat vorgenommenen *Komarowsky*-Reaktion keine Spur mehr davon nachzuweisen ist.

Lässt man bei der vorgängigen Behandlung den Salizylaldehyd weg, arbeitet also mit Schwefelsäure allein, so erhält man bei der endgültigen Reaktion einen störenden Grauton. Der Salizylaldehyd ist also notwendig; es genügen aber 0,5 cm³ davon.

Führt man die vorgängige Behandlung mit der geringern Schwefelsäuremenge mit einer höhern Alkohole enthaltenden Flüssigkeit, z. B. mit einem Fuseltyp von 3⁰/₀₀ höhern Alkoholen aus, so entsteht dabei nur eine Spur einer Rotfärbung, die quantitativ gar nicht in Betracht fällt, wie noch gezeigt werden soll. Es ist somit zu erwarten, dass die höhern Alkohole durch die Behandlung mit der geringern Schwefelsäuremenge praktisch nicht angegriffen werden.

Die Alkohole werden bei der Behandlung mit Schwefelsäure in ihre Schwefelsäureester übergeführt, beim Verdünnen und Abdestillieren werden sie wieder in Freiheit gesetzt, wobei ich es dahingestellt sein lasse, ob die Zerlegung der Ester bereits beim Verdünnen quantitativ erfolgt oder ob sie erst bei der Destillation zu Ende geführt wird.

Es musste nun geprüft werden, ob die Alkohole wirklich quantitativ wieder gewonnen werden. Es wäre denkbar, dass etwas Alkohol verbrannt würde, dass die Zerlegung der Schwefelsäureester nicht quantitativ erfolgte oder dass das Abdestillieren der halben Flüssigkeitsmenge nicht genügte, um allen Alkohol überzutreiben.

Ein Versuch mit ca. 30%igem Aethylalkohol ergab folgendes: 5 cm³ des Alkohols wurden mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion gebracht, nach 15 Minuten mit 10 cm³ Wasser in ein 200-cm³-Kölbchen übergespült und von diesen ca. 20 cm³ Flüssigkeit 10 cm³ abdestilliert. Andererseits wurden 5 cm³ des ursprünglichen Alkohols mit Wasser auf 10 cm³ verdünnt. Der Alkoholgehalt der beiden Flüssigkeiten wurde mittelst Chromsäureverbrennung bestimmt und verglichen. Dabei entspricht 1 cm³ 0,1-n-Bichromatlösung 0,00145 cm³ Alkohol. Man fand bei Verarbeitung von je 0,050 cm³ Flüssigkeit, die mit einer in $\frac{1}{1000}$ cm³ eingeteilten, 0,1 cm³ fassenden Pipette abgemessen wurde,

	vor der Behandlung	nach der Behandlung
cm ³ 0,1-n-Bichromat	5,47	5,21
Vol. % Alkohol	15,88	15,11

Demnach würde man nach der Behandlung 95,2% des ursprünglich vorhandenen Aethylalkohols finden.

Der Versuch kann in Anbetracht der kleinen verwendeten Menge Ausgangsmaterial bei der Verbrennung nicht als absolut genau angesprochen werden. Die Genauigkeit genügt hingegen, um zu zeigen, dass wenigstens die Hauptmenge des Aethylalkohols wiedergewonnen worden ist.

Wichtiger als die Ausbeute an Aethylalkohol ist aber für uns diejenige an höhern Alkoholen. Folgender Versuch sollte zeigen, wie weit diese wiedergewonnen werden: 5 cm³ eines Fuseltyps mit 3⁰/₀₀ höhern Alkoholen wurden mit 0,5 cm³ Salizylaldehydlösung und 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion gebracht und ergab dabei, wie bereits erwähnt, eine Spur einer Rotfärbung. Nach 15 Minuten langem Stehen verdünnte man wieder mit 10 cm³ Wasser und destillierte 10 cm³ ab. Vom Destillat wurden wieder 2 cm³ zur endgültigen Reaktion verwendet, wobei man zum Vergleich 2 cm³ des um die Hälfte verdünnten Fuseltyps nahm. Man erhielt in beiden Fällen genau dieselbe Farbstärke, hingegen war die vorbehandelte Probe eher etwas rotstichiger. Wurde der Destillationsrückstand mit 2 cm³ Wasser versetzt und davon wieder 2 cm³ abdestilliert, so liessen sich darin kaum 0,1⁰/₀₀ höhere Alkohole nachweisen.

Der Versuch zeigt, dass man die höhern Alkohole nach der Zerstörung der ätherischen Oele praktisch quantitativ wiederfinden kann, obgleich, wie wir gesehen haben, vom Aethylalkohol etwas verloren geht.

Bei diesem Versuch war ohne Tierkohle gearbeitet worden. Man suchte nun festzustellen, ob bei Verwendung der Kohle ein ebenso günstiges Resultat erhalten wird oder ob dabei höhere Alkohole verloren gehen.

Zunächst musste man sich darüber Rechenschaft geben, welche Volumenveränderungen bei dem Analysengang vor sich gehen. Eine Vornahme der Reaktion in einem geprüften Messzylinderchen ergab folgendes: Werden 5 cm^3 30%iger Alkohol mit $0,5 \text{ cm}^3$ 1%iger Salizylaldehydlösung in 95%igem Alkohol vermischt und mit 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion gebracht, so erhält man nach dem Abkühlen auf die Ausgangstemperatur $10,0 \text{ cm}^3$ Flüssigkeit; es hat also eine Kontraktion von $0,5 \text{ cm}^3$ stattgefunden. Verdünnt man die Flüssigkeit nun mit 10 cm^3 Wasser, so findet eine weitere kleine Kontraktion von $0,2 \text{ cm}^3$ statt. Man erhält $19,8$ statt $20,0 \text{ cm}^3$ Flüssigkeit. Verdünnt man also mit $10,2$ statt mit 10 cm^3 Wasser, so erhält man genau 20 cm^3 Flüssigkeit. Wenn man dann nach dem Schütteln mit Tierkohle und Filtrieren von einem bestimmten Teil genau die Hälfte abdestilliert, so ist dies Destillat in bezug auf die höhern Alkohole genau halb so konzentriert, wie das Ausgangsmaterial. Selbstverständlich verwendet man zum Vergleich auch stets die um die Hälfte mit Wasser verdünnten Fuseltypen. Man arbeitet also bei der Schlussreaktion mit 15 Vol.-% alkoholischen Lösungen, statt in 30%igen.

Nachdem man die Kontraktionsverhältnisse festgestellt hatte, wiederholte man den Versuch mit unserm Fuseltyp von 3‰, indem man diesmal nach dem Verdünnen mit Wasser ungefähr 0,2 g Tierkohle zusetzte, kräftig damit schüttelte und filtrierte. Man fand im Destillat statt 1,50 nur 1,32‰ höhere Alkohole, was 88% der verwendeten Menge ausmacht.

Durch diese Tierkohlenbehandlung sind also 12% der höheren Alkohole verloren gegangen. Man konnte sich fragen, ob wirklich die freien höhern Alkohole als solche adsorbiert wurden oder ob vielleicht ein Teil der Schwefelsäureester nach dem Verdünnen noch unzerlegt zugegen war und die Adsorption diese Ester betraf. Ein Versuch in dieser Richtung zeigte, dass bereits die höhern Alkohole als solche adsorbiert werden; denn auch wenn die entsprechenden Mengen Schwefelsäure und Wasser zuvor gemischt und abgekühlt und dann erst mit dem Fuseltyp versetzt werden, erhält man beim Schütteln mit Tierkohle Verluste an höhern Alkoholen.

Die Tierkohle eignet sich somit, will man gleichzeitig die höhern Alkohole quantitativ bestimmen, nicht ohne weiteres zur Entfernung der Reaktionsprodukte der ätherischen Oele. Ein Versuch mit Kieselgur (geschlämmt und geglüht, *Merk*) ergab hingegen in bezug auf die höhern Alkohole sehr gute Resultate. Bei Verwendung von 0,2 g dieses Mittels statt der Tierkohle fand man nach Filtration und Destillation genau den vorhandenen Gehalt an höhern Alkoholen wieder. Diese Alkohole werden somit von der Kieselgur nicht aufgenommen. Wenden wir uns nun wieder den ätherischen Oelen zu. Es standen mir zur Verfügung 3 Handelsprodukte, Anisöl, Sternanisöl und Korianderöl und 10 ätherische Oele, welche *C. Zäch* vor 5 bis 6

Jahren im hiesigen Laboratorium anlässlich seiner Bestimmungen von ätherischen Oelen in Gewürzen²⁾ aus den Ausgangsmaterialien durch Wasserdampfdestillation gewonnen hatte. Naturgemäss waren diese Produkte trotz Aufbewahren in ganz kleinen Gläschen doch teilweise verharzt, einige waren auch stark gefärbt. Trotzdem konnten sie in diesem Falle gute Dienste leisten, da es sich ja hauptsächlich darum handelte, negative Werte zu erhalten.

Eine erste Versuchsreihe wurde zur Orientierung mit so grossen Mengen an ätherischen Oelen vorgenommen, wie sie praktisch gar nicht vorkommen können, da sich nicht soviel in Alkohol löst. Es wurden je 0,0375 cm³ ätherisches Oel mit Mikropipetten abgemessen, mit 5 cm³ 30%igem Alkohol versetzt, worin es sich nur teilweise löste, und in Reaktion gebracht. Die verwendete Menge würde 10 cm³ ätherischem Oel auf den L 40%igem Alkohol entsprechen. Man behandelte das verdünnte Reaktionsprodukt diesmal weder mit Tierkohle noch mit Kieselgur und erhielt schliesslich in den Destillaten Reaktionen, welche folgenden Gehalten an ätherischen Oelen entsprechen würden:

Tabelle 1.

Reaktionen ätherischer Oele, ohne Verwendung eines Adsorptionsmittels, ausgedrückt in ‰ höhern Alkoholen.

	‰		‰		‰
Fenchelöl . . .	0	Kardamomenöl . . .	0,2	Nelkenöl . . .	0,6
Ingweröl . . .	0	Muskatnussöl . . .	0,2	Pimentöl . . .	0,6
Anisöl . . .	0,1	Lorbeeröl . . .	0,2	Pfefferöl . . .	0,8
Sternanisöl . . .	0,1	Zimtöl . . .	0,4	Kümmelöl . . .	0,9

Diese Versuchsreihe zeigt, dass es durch unsere Vorbehandlung gelingt, gerade bei den hauptsächlich in Betracht fallenden ätherischen Oelen, Anis, Sternanis, Fenchel, die ätherischen Oele selbst in sehr hoher Konzentration ganz oder nahezu ganz zu zerstören, während in andern Fällen doch noch ziemlich erhebliche Reaktionen auftreten.

Man wiederholte nun zunächst die Versuche mit den fünf ätherischen Oelen, welche die stärksten Färbungen ergeben hatten, indem man aber diesmal ungefähr 10mal kleinere Mengen verwendete, also die Höchstmenge, welche praktisch vorkommen. Es wurden Lösungen von 7,5 mg auf 10 cm³ 30%igen Alkohol, entsprechen 1 g ätherischem Oel pro L 40%igem Alkohol verwendet. Die Lösung erfolgte jeweilen in der Wärme. Man setzte diesmal zu dem mit Wasser verdünnten Reaktionsprodukt je eine Messerspitze Tierkohle zu. Man fand:

	‰		‰
Zimtöl . . .	0,04	Pfefferöl . . .	0,04
Nelkenöl . . .	0,04	Kümmelöl . . .	0,13
Pimentöl . . .	0,025		

Die Färbungen sind nur noch minim; in 4 Fällen entsprechen sie weniger als 0,1, in einem Fall, bei Kümmel, etwas über 0,1 ‰ höhern Alkoholen. Wir können ruhig annehmen, dass auch die übrigen ätherischen

²⁾ Mitt. 22, 72, 1931.

Oele bei dieser Versuchsanordnung keine oder höchstens verschwindend geringe Werte ergeben hätten.

Da wir nun hier Tierkohle verwendet haben, dürfen diese Resultate noch nicht als endgültig angesehen werden. Die folgende Versuchsreihe wurde mit derselben Menge ätherischer Oele ausgeführt, indem man das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt aber diesmal mit 0,2 g Kieselgur klärte. Während Tierkohle jeweilen nicht nur eine Klärung, sondern auch eine vollständige Entfärbung bewirkt hatte, haben wir es hier nur noch mit einer Entfernung von kolloid vorhandenen Reaktionsprodukten, nicht mehr mit einer Adsorption von echt gelöstem Farbstoff zu tun.

Es war von Interesse, bei dieser Gelegenheit auch die vorschriftsgemäss erhaltenen *Komarowsky*-Reaktionen zu messen. Man bekommt so ein Bild von der Wirkung der Vorbehandlung in jedem einzelnen Fall. Es sei aber ausdrücklich festgestellt, dass diese Gehaltszahlen nur als ganz approximativ angesehen werden dürfen, da sie ja zum Teil mit partiell verharzten Produkten erhalten worden sind. Durch Vergleichung mit den Fuseltypen gleichen Alkoholgehaltes erhält man den Gehalt an ätherischem Oel pro L absolutem Alkohol, ausgedrückt in höhern Alkoholen. Da nun 1 g ätherisches Oel pro L 40%igem Alkohol oder 2,5 g pro L absolutem Alkohol verwendet worden sind, finden wir durch Multiplikation der auf absoluten Alkohol bezogenen Werte mit 100 und Division durch 2,5 die Prozentgehalte der Farbintensität, bezogen auf die höhern Alkohole.

Tabelle 2.

Komarowsky-Reaktion vor und nach Vorbehandlung. Verwendung von Kieselgur als Klärmittel.

	Ätherische Oele, ausgedrückt		Nach Vorbehandlung bleibt vorhanden, als ‰ höhere Alk. ausgedr.
	als ‰ höhere Alkohole in absolutem Alkohol	Farbintensität ‰ auf höhere Alk. bez.	
Anisöl . . .	1,54	62	0
Sternanisöl . .	2,00	80	0
Fenchelöl . .	0,85	34	0
Korianderöl . .	1,21	49	0
Kardamomenöl .	0,62	25	0,04
Muskatnussöl .	1,08	43	0
Lorbeeröl . .	1,60	64	0
Ingweröl . . .	2,63	105	0,04
Nelkenöl . . .	0,99	40	0,05
Kümmelöl . .	1,20	48	0,90
Zimtöl . . .	0,10	4	0,06
Pfefferöl . . .	0,55	21	0,10
Pimentöl . . .	1,25	50	0,07

Die Farbintensität schwankt bei der direkten Ausführung der Reaktion ausserordentlich. Ausgedrückt in ‰ der Farbstärke, welche die Typlösungen der höhern Alkohole liefern, finden wir Werte von 4 bei Zimt, bis 105 bei Ingwer. Die *Komarowsky*-Reaktion dürfte sich demnach wohl eig-

nen, die einzelnen ätherischen Oele zu charakterisieren. Man würde dann besser eine andere Vergleichslösung verwenden, als die hier benützte Mischung von Isobutylalkohol und Amylalkohol, da die ätherischen Oele weniger blaustichige Töne geben; Amylalkohol allein wäre eher angebracht.

Die Reaktion nach der Vorbehandlung, auf die es uns hier besonders ankommt, entspricht in 9 Fällen weniger als 0,1⁰/₀₀, in einem Fall genau 0,1⁰/₀₀ höhern Alkoholen. Einzig bei Kümmel ist sie wesentlich höher, nämlich 0,9⁰/₀₀.

Nach Auskunft bei der Eidgenössischen Alkoholverwaltung enthält Feinsprit Spuren bis 0,1⁰/₀₀ höherer Alkohole, bei Industriesprit findet man in der Regel 0,5 bis 2⁰/₀₀. Demnach ist die Zerstörung der ätherischen Oele in allen Fällen, ausser bei Kümmelöl, praktisch vollständig gelungen.

Es liegt nahe, das Carvon, den Hauptbestandteil des Kümmelöls für die Reaktion dieses Oels verantwortlich zu machen. Dass unter den hydroaromatischen Verbindungen die ungesättigten Ketone, wie Carvon und Thujon die *Komarowsky*-Reaktion geben, habe ich bereits vor 26 Jahren gezeigt³⁾.

Carvon verhielt sich nun folgendermassen: Eine Lösung von 1 g im L 40%igem Alkohol entsprach bei der direkten Reaktion 0,73⁰/₀₀ höheren Alkoholen. Die Färbung war nach dem Verdünnen mit Schwefelsäure (1 + 1) lebhaft granatroth, also viel gelbstichiger als der Fuseltyp.

Nach der Vorbehandlung mit der geringern Schwefelsäuremenge erhielt man im Destillat eine genau halb so starke Färbung, entsprechend der doppelten Verdünnung des Destillates. Somit ist durch die Vorbehandlung keine merkbare Menge Carvon zerstört worden, obschon eine gewisse helle, blaustichige Rotfärbung aufgetreten ist.

Bei Thujon erhielt man sowohl bei der Reaktion mit der höhern als auch bei der mit der geringern Schwefelsäuremenge grüne Färbungen. Die direkte Reaktion ergab nach dem Verdünnen mit Schwefelsäure (1 + 1) einen graublauen Ton, der schwer mit dem Typ zu vergleichen war. Er entsprach ungefähr 0,50⁰/₀₀. Durch die Vorbehandlung wird Thujon nahezu vollständig zerstört. Im Destillat erhielt man immerhin eine 0,18⁰/₀₀ entsprechende Färbung, die aber diesmal rot und nicht grün war, sodass man vermuten kann, es handle sich um die Reaktion einer Verunreinigung.

Im folgenden mögen die Resultate von 2 Absinthimitationen wiedergegeben werden, die vor einigen Jahren in unserm Laboratorium durch Herrn *Ruffy* auf ätherische Oele und Alkohol untersucht worden sind.

Absinthimitation	I	II
Alkohol	30,5 Vol. %	29,1 Vol. %
Aetherische Oele, jodometrisch bestimmt . .	0,666 g i. L	0,569 g i. L
<i>Komarowsky</i> -Reaktion, als höherer Alk. ausgedr.	0,76 ⁰ / ₀₀	0,48 ⁰ / ₀₀
Nach Zerstörung der ätherischen Oele . . .	0	0

³⁾ Mitt. 1, 316 (1910).

Ergebnis: Die beiden Produkte sind mit Feinsprit oder Extrafeinsprit hergestellt.

Der Gehalt an ätherischen Oelen, jodometrisch bestimmt, und die *Komarowsky*-Reaktion stehen in umgekehrtem Verhältnis zueinander, woraus geschlossen werden muss, dass die ätherischen Oele nicht in beiden Fällen dieselbe Zusammensetzung haben. Dasselbe musste auch aus dem Verhalten beim Verdünnen mit Wasser geschlossen werden. Nr. I trübte sich ausserordentlich viel stärker als II, bedeutend mehr als nach seinem Mehrgehalt an ätherischen Oelen zu erwarten war.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass von den untersuchten ätherischen Oelen einzig Kümmelöl imstande ist, bei der bisherigen Ausführung der Reaktion höhere Alkohole vorzutauschen. Damit verliert aber die Reaktion in dieser Ausführung ihre allgemeine Anwendbarkeit. Man führte deshalb wieder einige Versuche mit Tierkohle aus, und zwar vorerst wieder mit der sehr grossen Menge von 3⁰/₀₀ höhern Alkoholen unter Verwendung von je 0,1, 0,2 und 0,3 g Tierkohle. Man erhielt:

	bei 0,1 g	0,2 g	0,3 g Tierkohle
Wiedergefundene Menge höheren Alkohols	93 0/0	83 0/0	71 0/0
Verlust an höheren Alkoholen	7 0/0	17 0/0	29 0/0

Diese Versuche zeigen, dass es sehr auf die Menge der verwendeten Tierkohle ankommt. Je mehr verwendet wird, desto grösser wird der Verlust.

Versuche, die nicht genau wiedergegeben zu werden brauchen, zeigten, dass bei der verwendeten Höchstmenge an ätherischen Oelen 0,05 g Tierkohle zur vollständigen Entfärbung der verdünnten schwefelsauren Lösung nicht ganz genügt, wohl aber 0,1 g. Da die volle Garantie der Entfernung der schädlichen Stoffe wohl ganz allgemein erst bei vollständiger Entfärbung gegeben sein dürfte, sind somit 0,1 g Tierkohle erforderlich und ausreichend.

Man untersuchte nun, wie sich die Verhältnisse bei kleinen Gehalten an höhern Alkoholen unter Verwendung von 0,1 g Tierkohle gestalten. Daneben wurden wieder entsprechende Versuche mit Kieselgur vorgenommen. Man arbeitete einerseits mit Kümmelöl, andererseits mit einer Mischung von Anisöl und Kümmelöl im Verhältnis von 60:40, indem man sich wieder an die Höchstgrenze hielt, die praktisch vorkommt, 1 g ätherisches Oel pro L 40%igem Alkohol.

Der Zusatz an höhern Alkoholen betrug 0,15⁰/₀₀, bezogen auf absoluten Alkohol. Nach dem Verdünnen des Reaktionsproduktes wurden die einen Proben mit 0,2 g Kieselgur, geschlämmt und geglüht, *Merk*, die andern mit 0,1 g Tierkohle (Knochenmehl) reinst getrocknet, *Merk*, geschüttelt und filtriert. Die Kieselgurfiltrate waren orangegelb, die Tierkohlefiltrate farblos.

Die Versuchsreihe ergab folgendes Resultat:

Tabelle 3.

Bestimmung der höheren Alkohole in Kümmelöl und Anisöl-Kümmelöl-Mischungen;
Adsorptionsmittel Kieselgur und Tierkohle.

Nr.	Kümmelöl g i. L in 40 % Alkohol	Anisöl in % Alkohol	höhere Alk. in ‰ vom Alkohol	Adsorbens	gefunden ‰ höhere Alk.	Nach Abzug der zugesetzten höhern Alkohole
1.	1	0	0	Kieselgur	0,72	0,72
2.	1	0	0	Tierkohle	0,21	0,21
3.	1	0	0,15	Kieselgur	0,95	0,80
4.	1	0	0,15	Tierkohle	0,20	0,05
5.	0,6	0,4	0	Kieselgur	0,37	0,37
6.	0,6	0,4	0	Tierkohle	0	0
7.	0,6	0,4	0,15	Kieselgur	0,38	0,23
8.	0,6	0,4	0,15	Tierkohle	0,15	0
9.	0	0	0,15	Kieselgur	0,15	0
10.	0	0	0,15	Tierkohle	0,15	0

Die Kieselgur hat, wie nicht anders zu erwarten war, zur Entfernung des schädlichen Reaktionsproduktes des Kümmelöls nicht genügt (siehe Nr. 1, 3, 5, 7). Bei den Höchstgehalten an Kümmelöl, die ja praktisch nicht vorkommen, hat auch 0,1 g Tierkohle nicht in beiden Fällen genügt; bei Nr. 2 wird im Destillat noch die 0,21 ‰ höheren Alkoholen entsprechende Reaktion erhalten, während bei Nr. 4 nur 0,05 ‰ über die zugesetzte Menge hinaus gefunden wird. Hier hat somit die Tierkohle genügt.

Versuch 8 mit der Anis-Kümmelmischung unter Verwendung von Tierkohle hat voll befriedigt. Man findet hier nur die zugesetzten höhern Alkohole. Ebenso haben auch die beiden Versuche 9 und 10 ohne ätherisches Öl den theoretischen Wert, d. h. genau dieselbe Färbung ergeben, wie eine direkt angesetzte Typlösung desselben Gehaltes. Die Tierkohle hat also in diesem Fall keine merkbare Menge höherer Alkohole entfernt. Sollte es sich um die möglichst genaue Feststellung sehr grossen Mengen höherer Alkohole handeln, so könnte man ja immerhin einen Versuch mit Kieselgur daneben ausführen. Da der durch die ätherischen Öle bewirkte positive Fehler im Verhältnis zu der grossen Menge an höhern Alkoholen nicht mehr ins Gewicht fällt, wäre dann die Bestimmung mit Kieselgur in diesem Fall genauer.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass die Verwendung von Tierkohle bei Einhaltung genauer Bedingungen doch zu empfehlen ist. Es muss aber dieselbe Marke verwendet werden, mit welcher hier gearbeitet wurde und ebenso muss auch die Kohle für jeden Versuch genau abgewogen werden.

Beschreibung der Methode.

Reagentien: 1 %ige Lösung von Salizylaldehyd in 95 %igem Alkohol;

Schwefelsäure (1 + 1 Vol.), aus reinsten konzentrierter Schwefelsäure;

15 %iger Alkohol, aus Extrafeinsprit;

Typlösung höherer Alkohole in 15 %igem Alkohol. Ein nach Vorschrift des Lebensmittelbuches hergestellter Typ von 1 ‰ höhern Alkoholen in 30 %igem Alkohol wird mit Wasser auf die Hälfte verdünnt. Er entspricht immer noch 1 ‰, da die höhern Alkohole sich auf den darin enthaltenen Alkohol beziehen.

Der zu untersuchende Branntwein wird destilliert und das Destillat auf 30 Vol.-% Alkohol verdünnt, wobei es sich in der Regel trübt.

5 cm³ des 30%igen Destillats werden in einem Reagensglas von 18 mm innerm Durchmesser mit 0,5 cm³ Salizylaldehydlösung versetzt und vorsichtig mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Man schwenkt vorsichtig um und lässt 15 Minuten stehen. Nun wird die Flüssigkeit in einem kleinen Kölbchen mit 10,2 cm³ Wasser verdünnt, mit genau 0,1 g Tierkohle (Knochenkohle) reinst getrocknet, *Merk*, versetzt und nach kurzem Umschütteln durch ein Filter von 7 cm Durchmesser filtriert. Vom Filtrat wird ein gemessener Teil, z. B. 16 cm³, in einen 100-cm³-Stehkolben gebracht und die Hälfte davon rasch in ein 10-cm³-Präzisionsmesszylinderchen abdestilliert.

Das Destillat wird durchgemischt. 2 cm³ davon werden wieder in einem Reagensglas von 18 mm innerm Durchmesser mit 1 cm³ Salizylaldehydlösung und 6 cm³ konzentrierter Schwefelsäure wie vorher in Reaktion gebracht. Gleichzeitig bringt man einige Typlösungen in Reaktion, z. B. folgende:

15% iger Alkohol aus Extrafeinsprit	Typlösung mit 1‰ höh. Alk.	entsprechend höhern Alkoholen
2 cm ³	0	0 ‰
1,8 »	0,2	0,1 »
1,4 »	0,6	0,3 »
1 »	1	0,5 »
0	2	1 »

Man lässt wieder 15 Minuten stehen und nimmt die kolorimetrische Vergleichung folgendermassen vor:

2 cm³ der Versuchslösung und ebenso je 2 cm³ der beiden Typlösungen, welche der Versuchslösung in der Farbstärke am nächsten stehen, werden mit je 6 cm³ Schwefelsäure (1 + 1) verdünnt und verglichen. Bei Gehalten von etwa 0,3‰ aufwärts erfolgt die Vergleichung am besten in einem Mikrokolorimeter (bei Verwendung eines Kolorimeters für grössere Flüssigkeitsmengen wird eventuell die ganze Flüssigkeitsmenge mit 20 oder 25 cm³ Schwefelsäure (1 + 1) verdünnt). Bei den niedrigsten Gehalten muss die leichte Rosafärbung, welche bereits der Blindversuch gibt, auch mitberücksichtigt werden. Liegt beispielsweise die Färbung zwischen den Typen 0 und 0,1‰, so pipettiert man in ein gewöhnliches Reagensglas von den beiden verdünnten Typen so viel zusammen, dass die Mischung der Färbung der in gleicher Menge in einem gleichweiten Reagensglas befindlichen Versuchslösung entspricht. Hat man z. B. 2 cm³ vom Typ 0 und 3 cm³ vom Typ 0,1‰ gebraucht, so beträgt der Gehalt 0,06‰ höhern Alkoholen.

Beurteilung: Bei Gehalten von über 0,2‰ höhern Alkoholen ist der Branntwein wegen Verwendung von Industriesprit zu beanstanden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung der höhern Alkohole in Absinthimitationen beschrieben, welche darauf beruht, dass die ätherischen Oele

durch Behandlung mit Salizylaldehyd und einer zur Reaktion der höhern Alkohole ungenügenden Menge konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion gebracht werden, worauf die höhern Alkohole nach dem Verdünnen der Lösung, Entfernung der Trübbestandteile und vorhandenen Farbstoffe mit Tierkohle und Abdestillieren nach *Komarowsky-von Fellenberg* bestimmt werden.

Es liegt nahe, die Zerstörung der ätherischen Oele, wie sie hier ausgeführt wurde, nun anderseits in der einen oder andern Form zur Bestimmung dieser Stoffe in Trinkbranntweinen zu verwenden. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange, und es soll demnächst darüber berichtet werden.

Die Durchführung der Lebensmittelkontrolle in der Schweiz während des Jahres 1935.

A. Bericht des Eidgenössischen Gesundheitsamtes.

a) Gesetzgebung und Allgemeines.

1. Das Inkrafttreten der neuen Lebensmittelverordnung hat sich neuerdings verzögert, da bezüglich der Kennzeichnungspflicht von Weinverschnitten eine Einigung zwischen Produktion und Handel trotz zahlreicher Verhandlungen, die sich bis gegen Ende des Berichtsjahres hinauszogen, nicht zu erzielen war. Statt, wie erwartet, auf das Frühjahr 1935, ist deshalb mit der Auswirkung der neuen Verordnung erst auf das Frühjahr 1936 zu rechnen.

2. Die Herausgabe des vom schweizerischen Verein analytischer Chemiker neu zu bearbeitenden Lebensmittelbuches ist wegen der Notwendigkeit der Ueberprüfung der neu aufgenommenen Untersuchungsmethoden nicht vor Ende 1936 zu erwarten.

3. Mit Bundesratsbeschlüssen vom 6. August und 16. September mussten im Interesse der Absatzförderung der inländischen Weinvorräte aus den Ernten 1933 und 1934 die Kennzeichnungsvorschriften von Art. 241 der Lebensmittelverordnung für Verschnitte mit diesen Weinen bis zum Abschluss der Weinaktion ausser Kraft gesetzt werden.

4. Nachdem die im Jahre 1934 von einer Expertenkonferenz in Rom aufgestellte internationale Vereinbarung zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Wein noch durch eine diplomatische Konferenz am 4. und 5. Juni 1935 beraten worden ist, ratifizierte die Schweiz diese Konvention als erstes der beteiligten Länder.

5. In Fortsetzung der Durchführung der vom Bundesrat am 13. Juli 1934 erlassenen Verordnung über die Förderung des Absatzes einheimischer Butter lag dem Gesundheitsamt auch weiterhin die Ausstellung von Bewilligungen zum Bezug butterfreier Fette zu Spezialzwecken ob, während die Ueberwachung der bestimmungsgemässen Verwendung solcher Fette und