

Eine gravimetrische Bestimmungsmethode der höhern Alkohole in Spirituosen

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Schaffer, F. / Schuppli, O.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **9 (1918)**

Heft 4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984331>

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.

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT
TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SUISSE DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8.20 per. Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8.20 par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1.50 (Ausland M. 1.50).
Prix des fascicules fr. 1.50 (étranger M. 1.50).

BAND IX

1918

HEFT 4

**Eine gravimetrische Bestimmungsmethode der höhern Alkohole
in Spirituosen.**

Von Th. von FELLEBERG und O. SCHUPPLI.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: F. Schaffer.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns ¹⁾ eine Modifikation der kolorimetrischen Bestimmungsmethode der höhern Alkohole nach *Komarowsky-Kreis* vorgeschlagen, welche im wesentlichen in der Vorbereitung des Branntweins mit Silberoxyd, in der Erhöhung des Salicylaldehydzusatzes und in der Verdünnung des Reaktionsproduktes mit einer Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt bestand.

Inzwischen ist die Methode vielfach in verschiedenen Laboratorien angewendet worden, speziell auch von dem einen von uns (*O. Schuppli*) im Laboratorium der schweizerischen Versuchsanstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau in Wädenswil. Es zeigte sich nun, dass die Methode eine Reihe von Mängeln aufweist, welche die Genauigkeit unter Umständen sehr beeinträchtigen können. Diese Mängel bestehen in folgendem:

Die Intensitäten der Färbungen sind nicht proportional den Gehalten. Sie nehmen mit steigenden Gehalten zu wenig stark zu. Die Folge davon ist, dass das Resultat ein anderes sein muss, je nachdem der Branntwein mit einem Typ von niedrigerem oder höherem Gehalt verglichen wird. Auch ob der nach *Röse* eingestellte Typ aus diesem oder jenem Branntwein stammt, ist nicht gleichgültig.

Bei der kolorimetrischen Messung spielen gewisse Nebenumstände eine Rolle, wie Verschiedenheit des Farbtones der verglichenen Lösungen, Grösse

¹⁾ *Th. von Fellenberg*, diese Mitt., 1910, 1, 311.

der verglichenen Schichthöhen, Art der Beleuchtung (Witterung und Tageszeit). Heutzutage, wo eine bleifreie Schwefelsäure kaum mehr erhältlich ist, kommt als Störung auch die durch Bleisulfat erzeugte Trübung hinzu.

Die Konzentration der Schwefelsäure beeinflusst die Färbung nicht unerheblich, ferner die Temperatur, bei welcher die Reaktion vorgenommen wird, bzw. die Temperatur der zur Reaktion verwendeten Flüssigkeiten.

Um allen diesen Mängeln zu begegnen, schien es uns angezeigt, zu versuchen, ob die Bestimmung der höhern Alkohole nicht unter Umgehung eines Typs titrimetrisch oder gravimetrisch durchführbar sei.

Bringt man einen vorbereiteten Branntwein nach der Vorschrift zur kolorimetrischen Bestimmung mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure in Reaktion und verdünnt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit ein dunkler, flockiger Niederschlag aus, der sich allmählich zusammenballt. Nach einigen Stunden lässt er sich ziemlich gut durch ein Asbest-Kieselguhrfilter filtrieren und mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) auswaschen. Den Niederschlag mit Wasser zu waschen, ist hingegen nicht möglich, da er dabei sogleich in kolloidale Lösung geht. Wir suchten nun, den Niederschlag oder seine wässrige Lösung unter Schwefelsäurezusatz mit Kaliumpermanganat zu titrieren. Die Versuche wurden in der Kälte, in der Wärme, in schwach saurer und in stärker saurer Lösung, durch allmählichen Zusatz des Oxydationsmittels und durch Zusatz in kleinerem oder grösserem Ueberschuss und Rücktitration mit Oxalsäure ausgeführt. Leider gelangten wir aber zu keinen übereinstimmenden Resultaten. Bei allmählichem Zusatz von Permanganat lässt sich kein scharfer Umschlag erzielen. Bei Gegenwart eines Ueberschusses entsteht eine lästige Ausscheidung von Braunstein, welche allerdings durch Oxalsäure wieder entfernt werden kann. Je nachdem aber der Ueberschuss kleiner oder grösser, die Erhitzungsdauer kürzer oder länger war, wird weniger oder mehr Permanganat verbraucht. Auch Versuche, Chromsäure als Oxydationsmittel zu verwenden, schlugen fehl.

Nun geben aber die höhern Alkohole nicht nur mit Salicylaldehyd, sondern auch mit gewissen andern aromatischen Aldehyden, wie Furfurol, Vanillin, p-Oxybenzaldehyd, entsprechende Färbungen. Es war zu hoffen, dass beim Verdünnen dieser Reaktionsprodukte in einen oder andern Falle gegen Wasser beständigere Niederschläge entstünden. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, die Niederschläge auszuwaschen und gravimetrisch zu bestimmen.

Furfurol eignet sich für diesen Zweck nicht, da es leicht verharzt und in altem Zustand bereits mit Schwefelsäure allein Braunfärbung und beim Verdünnen einen Niederschlag gibt. p-Oxybenzaldehyd ist gegenwärtig nicht so leicht zu beschaffen und auch bedeutend teurer als Vanillin. Somit war es am aussichtsreichsten, mit Vanillin Versuche anzustellen. Es zeigte sich auch gleich, dass die Vanillinniederschläge wirklich die für uns so wichtige Eigenschaft haben, gegen Wasser beständig und im Wasser unlöslich zu sein, so dass man sie ohne Verlust bis zur neutralen Reaktion des Wasch-

wassers auswaschen kann. Immerhin wird nicht die ganze Farbstoffmenge gefällt. Die Filtrate sind gefärbt und zwar um so stärker, je mehr höherer Alkohol zur Reaktion verwendet wird. Es bilden sich zwei in Schwefelsäure von einer bestimmten Konzentration lösliche Farbstoffe, von denen der eine in Wasser, bezw. verdünnter Säure, löslich, der andere unlöslich ist. Bei sehr geringen Gehalten entsteht nur der unlösliche Farbstoff. Es scheint, dass der lösliche Farbstoff ein zuerst entstehendes Zwischenprodukt ist, welches sich, vielleicht durch Reaktion mit mehr Vanillin, vielleicht durch Anhydrierung oder Polymerisation, in den unlöslichen Farbstoff umwandelt. Diese Umwandlung scheint nun durch den unlöslichen Farbstoff gehemmt zu werden, so dass sie um so unvollständiger vor sich geht, je mehr unlöslicher Farbstoff da ist, d. h. je mehr höhere Alkohole überhaupt in Reaktion genommen werden.

Anfänglich lösten wir die ausgewaschenen Niederschläge mit Alkohol aus dem Asbestfilter, dampften die Lösungen in Platinschalen ein und wogen sie. Später hielten wir es für zweckmässiger, sie im Goochtiiegel zu trocknen und zu verbrennen. Zum Schluss gingen wir zur Filtration durch Papier über.

Wie bereits früher gezeigt worden ist, kann die Vanillinreaktion im Gegensatz zu derjenigen mit Salicylaldehyd durch Erhitzen im Wasserbade ausgeführt werden, ohne dass der entstandene Farbstoff erheblich verändert wird. Dies hat den Vorzug, dass dadurch bedeutend stärkere Färbungen und somit auch grössere Niederschläge erzielt werden. Die Dauer der Erhitzung ist aber von grösstem Einfluss. Der eine von uns hatte seinerzeit¹⁾ durch kolorimetrische Messung bei Amylalkohol folgendes Ansteigen der Farbstärke mit der Zeitdauer festgestellt:

Zeitdauer des Erwärmens in Minuten	5	10	15	20	25	30
Intensität der Färbung	0,26	0,47	0,66	0,82	0,89	1,0

Wir haben nun den Einfluss der Zeit auch durch gravimetrische Bestimmungen für die drei in den Branntweinen hauptsächlich vorkommenden höhern Alkohole, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol festgestellt. Dabei wurden je 2,5 cm³ einer 0,3%igen Lösung des höhern Alkohols in 30%igem Aethylalkohol, 0,5 cm³ einer 5%igen alkoholischen Vanillinlösung und 2 cm³ Wasser in einem 100 cm³ Stehkölbchen mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure (92,7%) in Reaktion gebracht und sofort in ein siedendes Wasserbad getaucht. Nach dem Erhitzen wurde sogleich abgekühlt, mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt und am nächsten Tage durch einen Asbest-Goochtiiegel filtriert.

Man erhielt folgende Werte:

Tab. 1.		Zeitdauer	½ Std.	1 Std.	1½ Std.	2¼ Std.
mg Niederschlag bei	Propylalkohol	. .	2,1	3,4	4,8	—
»	»	» Isobutylalkohol	. .	14,1	18,0	—
»	»	» Amylalkohol	. .	7,9	12,0	16,5

¹⁾ Diese Mitt., 1910; 1, 324.

Wir wählten für alle folgenden Versuche die Zeitdauer von 1 Stunde.

Nun suchten wir uns Rechenschaft zu geben über den Einfluss der Schwefelsäurekonzentration. Wir verdünnten unsere Säure einerseits mit bestimmten Mengen Wasser, andererseits verwendeten wir auf 5 cm³ des Alkohol-Vanillingemisches grössere Mengen 92,7%iger Säure. Die Versuche wurden mit Amylalkohol ausgeführt. Statt 0,5 cm³ 5%ige alkoholische Vanillinlösung setzten wir 2,5 cm³ 1%ige wässrige Lösung zu, da es sich gezeigt hatte, dass unser Aethylalkohol nicht ganz frei von höhern Alkoholen war und wir ihn daher möglichst auszuschalten suchten.

Auf je 2,5 cm³ 0,3%ige Amylalkohollösung in 30%igem Alkohol und 2,5 cm³ 1%ige wässrige Vanillinlösung kommen:

Tab. 2.

cm ³ H ₂ SO ₄	Konzentration der H ₂ SO ₄	Konzentration des Reaktionsproduktes an H ₂ SO ₄	mg Niederschlag
10	87,9	68,9	8,1
10	90,3	70,9	10,2
10	92,7	72,8	12,0
12,5	92,7	76,1	9,8
15	92,7	78,4	7,5

Die Konzentrationen an Schwefelsäure sind berechnet ohne Berücksichtigung der bei der Mischung stattfindenden Kontraktion. Sie sind somit nur approximativ. Bei der 1stündigen Erhitzungsdauer liegt das günstigste Verhältnis bei 5 Volumen Alkohol-Vanillinmischung und 10 Volumen unserer konzentrierten Schwefelsäure. Da die Konzentration der Säure, wie wir aus unserer Tabelle sehen, einen ausserordentlich grossen Einfluss hat, sind wir genötigt, in allen Fällen eine Säure von genau gleicher Konzentration zu verwenden. Wir wählten eine 90%ige Säure (Spez. Gew. 1,820), da eine solche mit jeder konzentrierten Schwefelsäure des Handels herstellbar ist, obschon eine Säure von 93—95% ein wenig höhere Werte ergeben haben würde.

Um etwas grössere Niederschlagsmengen zu erhalten, brachten wir unsere alkoholische Lösung der höhern Alkohole von nun an auf 40% Aethylalkohol; auch arbeiteten wir mit den doppelten Flüssigkeitsmengen. Die wässrige Vanillinlösung setzten wir von 1% auf 0,8% herab, da aus der 1%igen Lösung allzu leicht ein Teil auskristallisierte. Auch bei der 0,8%igen Lösung kommt dies bei niedriger Zimmertemperatur vor.

Um den Einfluss der Vanillinmenge kennen zu lernen, machten wir einige entsprechende Versuche mit Isobutylalkohol und Amylalkohol. Wir wandten dabei den höhern Alkohol in einer Menge an, die wohl selten überschritten wird, in einer Menge von 10‰, bezogen auf absoluten Alkohol.

Je 5 cm³ 0,4%iger Isobutylalkohol- bzw. Amylalkohollösung in 40%igem Alkohol wurden mit steigenden Mengen Vanillin und mit 5 cm³ Wasser versetzt und mit 20 cm³ 90%iger Schwefelsäure während 1 Stunde in Reaktion gebracht.

Man erhielt:

Tab. 3.	Für Isobutylalkohol	Für Amylalkohol
Bei 0,02 g Vanillin . .	18,3 mg Niederschlag	11,5 mg Niederschlag
» 0,04 g » . .	31,0 » »	19,6 » »
» 0,08 g » . .	51,8 » »	35,2 » »

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es unerlässlich ist, die Vanillinlösung peinlich genau zuzubereiten und abzumessen.

Im Folgenden geben wir die Niederschlagsmengen in mg wieder, welche wir bei steigenden Gehalten an höhern Alkoholen unter Verwendung von je 5 cm³ Alkohollösung, 5 cm³ Vanillinlösung und 20 cm³ Schwefelsäure erhalten haben. Die Gehalte sind als ‰, bezogen auf absoluten Alkohol, angegeben. Da wir in Lösungen mit 40% Aethylalkohol arbeiten, enthält beispielsweise eine Lösung von 10 ‰ Amylalkohol, bezogen auf absoluten Alkohol, in Wirklichkeit 4 ‰ Amylalkohol und eine solche von 2 ‰ in Wirklichkeit 0,8 ‰ Amyl- und 40% Aethylalkohol.

Wir haben auch Versuche mit Aethylalkohol allein angestellt. Der heute erhältliche Alkohol ist aber nicht ganz frei von höhern Alkoholen; der absolute Alkohol erwies sich als reiner als der 95%ige. Wir haben unsern absoluten Alkohol noch weiter gereinigt durch Ausschütteln mit einer Pottaschelösung von solchem Gehalt und in solcher Menge, dass der grösste Teil des Alkohols gelöst, ein kleiner Teil aber ausgeschieden wird. Dieser ausgeschiedene Teil enthält nun den grössten Teil der höhern Alkohole, besonders des Amylalkohols. Eine Lösung von 100—110 g roher Pottasche in 350 cm³ Wasser auf 100 cm³ absoluten Alkohol leistete den gewünschten Dienst. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurde die wässrige Schicht destilliert und das Destillat auf 40% Alkohol gebracht. Auch so erhielten wir beim Erhitzen mit Vanillin und Schwefelsäure noch eine gewisse Färbung und einen Niederschlag, welcher ca. 1,8—2,0 mg ausmachte.

Die Werte für Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die höhern Alkohole sind in gereinigtem Aethylalkohol gelöst worden.

Tab. 4.	Vanillin-Niederschläge in mg bei									
	1 ‰	2 ‰	2,5 ‰	3 ‰	3,5 ‰	5 ‰	7,5 ‰	10 ‰	12,5 ‰	15 ‰
Propyl- alkohol }	1,5	—	1,3	—	—	1,6	1,7	1,8	—	—
Isobutyl- alkohol {	6,6	—	12,7	—	16,8	19,8	20,0	26,1	31,7	—
	6,8	—	12,8	—	—	20,6	—	32,0	—	—
Amyl- alkohol {	4,2	6,2	6,6	—	9,3	11,2	15,0	19,1	24,2	26,5
	4,6	—	7,3	—	—	11,3	15,5	20,1	—	—

Bei Propylalkohol sind die Werte bei den verschiedenen Gehalten so gut wie gleich. Sie sind auch ähnlich, wie bei gereinigtem Aethylalkohol allein, woraus hervorgeht, dass nicht der Propylalkohol, sondern der in viel grösserer Menge ja auch hier vorhandene Aethylalkohol reagiert, bezw.

der darin noch vorhandene Rest an höhern Alkoholen. Ganz befriedigen diese Versuche nicht, denn man hätte doch für Aethylalkohol höchstens die bei Propylalkohol erhaltenen, keinesfalls aber noch höhere Werte erwarten dürfen. Wir werden weiter unten noch darauf zu sprechen kommen.

Wir bestimmten auch die Niederschlagsmengen in einer Anzahl Gemischen von Amyl- und Isobutylalkohol, um festzustellen, ob die Werte an richtiger Stelle zwischen denjenigen der reinen Alkohole liegen. Nach Aufstellung von Kurven nach der Tabelle 4 konnte man auf graphischem Wege berechnen, welche Niederschlagsmengen die Mischungen geben sollten. In der Tabelle 5 stellen wir diese berechneten Werte neben die gefundenen.

Tab. 5.

Amylalkohol ‰	Isobutylalkohol ‰	Niederschlagsmenge in mg	
		berechnet	gefundene
1	1	8,6	8,6
2	1	10,3	10,5
2,5	2,5	15,8	16,8
1	2	12,5	12,1
2	4	19,4	20,2
1	3	15,6	15,3
4	2	16,3	16,5
6	2	19,2	20,5
6	1	16,1	17,1

Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten im Ganzen recht befriedigend überein.

Nach diesen Resultaten glaubten wir an die Untersuchung von Branntweinen treten zu dürfen. Da der Amylalkohol unter den höhern Alkoholen quantitativ stets bedeutend vorwiegt, ist es am richtigsten, die Resultate auf Amylalkohol zu berechnen. Dies ist besonders auch deshalb berechtigt, weil von den beiden in zweiter Linie in Betracht fallenden höhern Alkoholen der eine, Isobutylalkohol, ein höheres Resultat ergibt, der andere, Propylalkohol, so gut wie gar nicht reagiert. Wir stellten uns nach den Amylalkoholwerten der Tab. 4 eine Kurve auf und nach der Kurve eine Tabelle, aus welcher wir für jede Niederschlagsmenge den dazu gehörigen Gehalt an höhern Alkohol entnehmen konnten. Die Zahlen der Tabelle 6 sind auf diese Weise erhalten worden.

Nun war aber ein Punkt in unserm Arbeitsgang, welcher uns auf die Dauer nicht befriedigte. Bei den Filtrationen läuft stets der erste Anteil des Filtrates farblos ab. Bald aber erhält man ein schwach rosa gefärbtes und schliesslich ein ziemlich stark rotes Filtrat, vorausgesetzt, dass wir es mit einem starken Gehalt an höhern Alkoholen zu tun haben. Ein Teil des gelösten Farbstoffs wird also durch die Filtermasse, Asbest und Kieselguhr, zurückgehalten. Anfangs waren wir der Meinung gewesen, dass der gelöste Farbstoff gegenüber dem unlöslichen in sehr geringer Menge da sei und dass es ziemlich belanglos sei, ob durch zufällige kleine Unterschiede in der Filtermasse etwas mehr oder weniger davon bei der Filtration zurückgehalten werde.

Tabelle 6

Nr.	Branntweinsorte	Höhere Alkohole	Bemerkungen
		‰	
1	Weindestillat, selbst hergestellt	8,1	—
2	Italienischer Weinrohsprit	5,4	—
3	Cognac-Fuseltyp von 30 ‰, nach <i>Röse</i> eingestellt	4,8	—
4	Weissweindestillat, selbst hergestellt	5,0	—
5	Rotweindestillat, »	4,5	—
6	Cognac	5,3	vermutlich echt
7	»	3,9	» »
8	Drusenbranntwein (Weinhefebranntwein)	6,7	» »
9	» »	8,5	gefälscht
10	» »	3,8	»
11	Weintresterbranntwein	9,5	echt
12	»	5,3	gefälscht
13	Obstbranntwein	8,8	echt
14	»	8,4	»
15	»	6,0	»
16	Obstdrusenbranntwein, vorwiegend Aepfel	7,3	»
17	» »	6,6	»
18	Obsttresterbranntwein, Birnen	12,4	»
19	»	12,3	»
20	»	11,8	»
21	»	11,0	»
22	Obsttresterbranntwein	10,8	»
23	»	10,7	»
24	» Aepfel	10,2	»
25	» »	10,1	»
26	» Birnen	10,0	»
27	»	9,7	»
28	»	9,4	»
29	»	7,4	gefälscht
30	»	6,3	»
31	Kirschwasser	5,5	echt
32	»	4,4	»
33	Zwetschgenwasser	7,5	vermutlich echt
34	»	4,7	zweifelhaft
35	Enzian	11,4	vermutlich echt
36	»	7,7	» »
37	»	4,3	zweifelhaft
38	»	3,2	»
39	Wachholderbranntwein	10,6	vermutlich echt
40	Rhum	4,2	» »
41	» Trinidad	2,1	» »
42	» Façon	7,8	gefälscht
43	Mandarinenbranntwein, selbst hergestellt	8,1	—
44	Bierdestillat, selbst hergestellt	2,9	—
45	» »	2,7	—
46	Wutki	0,9	zweifelhaft

Später stellten wir dann einige Versuche über die Adsorption des Farbstoffs durch das Filtermaterial an. Auch durch Verwendung von sehr viel Filtermaterial gelingt es nie, den gelösten Farbstoff bei den höchsten Gehalten an höhern Alkoholen vollständig zu absorbieren. Immerhin dachten wir, dass durch Verwendung einer bestimmten Menge Filtermaterial, z. B. 0,3 g Asbest und 0,2 g Kieselguhr, bei gleichen Gehalten stets gleich viel adsorbiert würde und dass die Beschickung der Tiegel mit so grossen Mengen Filterstoff den Vorteil absolut höherer Zahlenwerte mit sich brächte.

Als wir diese Versuchsreihe begonnen, war unser bisher verwendetes, weisser Asbest aufgebraucht und wir mussten uns mit einem unreinen, grauen, stark eisenhaltigen Produkt behelfen. Die Resultate waren durchaus ungünstige. Allerdings wurden höhere Werte als früher erhalten; die Erhöhung trat aber auch bei den niedrigsten Gehalten an höhern Alkoholen ein; die Werte waren ungleichmässig, direkt unbrauchbar. Ob nun die Vermehrung des Filtermaterials allein, oder auch die geringe Qualität des Asbestes das ungünstige Resultat bewirkte, lassen wir dahingestellt. Dieser Misserfolg legte uns den Gedanken nahe, auf die Filtration durch Asbest und Kieselguhr ganz zu verzichten und Papierfilter zu verwenden. Da der lösliche Farbstoff durch Papier nahezu gar nicht zurückgehalten wird, konnte man erwarten, hier etwas niedrigere Werte zu finden, als nach der frühern Methode. Dies war auch wirklich der Fall.

Wir filtrieren durch zwei genau gegen einander tarierte, ineinandergelegte Filter von bestimmten Durchmesser, waschen 5—6 mal aus, wonach die Schwefelsäure mit Sicherheit vollständig entfernt ist. Länger zu waschen ist unstatthaft; denn wenn die letzten Spuren der Säure entfernt sind, kann es leicht vorkommen, dass der unlösliche Farbstoff nun anfängt, kolloidal in Lösung zu gehen. Um dies zu vermeiden, setzt man dem letzten Waschwasser einige Tropfen verdünnter Essigsäure zu. Nun trocknen wir die Filter im Wasserbadtrockenschrank und wägen offen, indem das Filter mit dem Niederschlag auf die eine, das leere Filter auf die andere Wagschale zu liegen kommt. Man erhielt bei bestimmten Gehalten an Amylalkohol folgende Niederschlagsmengen:

% Amylalkohol	0	1	2	2,5	5	7,5	10
mg Niederschlag	0,9	3,0	4,7	5,4	10,3	14,4	17,6
		3,4		6,2			18,6

Die 0,9 mg Niederschlag bei 0 Amylalkohol rühren von den im verwendeten Aethylalkohol vorhandenen Spuren höherer Alkohole her. Da dieser unreine Alkohol bei der ganzen Versuchsreihe verwendet worden war, muss bei sämtlichen Niederschlagsmengen ein Abzug von 0,9 mg gemacht werden. Es ergibt sich demnach:

% Amylalkohol	0	1	2	0,5	5	7,5	10
mg Niederschlag	0	2,1	3,8	4,5	9,4	13,5	16,7
		2,5		5,3			17,7

Mit Hilfe dieser Zahlen stellen wir eine Kurve auf, nach welcher wir unsere Umrechnungstabelle der Niederschlagsmengen in ‰ höhere Alkohole (Tab. 7) erhielten.

Tab. 7. Umrechnung der Niederschlagsmengen in ‰ höhere Alkohole.

mg Nieder- schlag	‰ höhere Alkohole	mg Nieder- schlag	‰ höhere Alkohole	mg Nieder- schlag	‰ höhere Alkohole	mg Nieder- schlag	‰ höhere Alkohole
0,5	0,25	5,5	2,80	10,5	5,60	15,5	8,60
1,0	0,45	6,0	3,05	11,0	5,90	16,0	8,90
1,5	0,65	6,5	3,35	11,5	6,20	16,5	9,25
2,0	0,90	7,0	3,65	12,0	6,50	17,0	9,55
2,5	1,15	7,5	3,90	12,5	6,75	17,5	9,85
3,0	1,40	8,0	4,20	13,0	7,05	18,0	10,20
3,5	1,70	8,5	4,45	13,5	7,35	18,5	10,50
4,0	1,95	9,0	4,75	14,0	7,65	19,0	10,85
4,5	2,25	9,5	5,05	14,5	7,95	19,5	11,20
5,0	2,50	10,0	5,35	15,0	8,25	20,0	11,50

Die Ausführung der Methode sei im Folgenden im Zusammenhange wiedergegeben.

Ausführung.

Die Vorbereitung der Branntweine geschieht wie bei der kolorimetrischen Bestimmung¹⁾ mit dem Unterschied, dass das Destillat auf 40 Vol. % Alkohol gebracht wird. Man nimmt deshalb $\frac{4000}{a}$ cm³ Branntwein in Arbeit, wobei a % = Alkoholgehalt des Branntweines.

5 cm³ des vorbereiteten Destillates werden in einem 100 cm³ Stehkolben mit 5 cm³ 0,8 %iger Vanillinlösung²⁾ versetzt. Dann lässt man sorgfältig 20 cm³ möglichst reine, 90 %ige Schwefelsäure (Spez. Gew. 1,820) der Wandung nach zufließen, schwenkt um, hängt das Kölbchen sogleich in ein siedendes Wasserbad und lässt es genau 1 Stunde darin. Dann kühlt man es schnell im fließenden Wasser ab, verdünnt die Flüssigkeit mit 170 cm³ destilliertem Wasser und lässt sie bis am nächsten Tage stehen. Nun filtriert man durch zwei genau gegeneinander tarierte, ineinander gesteckte, der Trichterwandung genau anliegende Filter von 8 cm Durchmesser. Bei der Tarierung bedenke man, dass jedes Anfassen mit der warmen Hand das Gewicht des Filters durch Wasserverdunstung verringert. Man lasse daher die zugeschnittenen Filter neben der Wage zirka 5 Minuten liegen, bringe sie mit der Pinzette auf die beiden Wagschalen und beschneide

¹⁾ Siehe diese Mitt., 1910, 1, 348; Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., S. 330.

²⁾ Die Vanillinlösung wird am besten in einem verkorkten Kölbchen aufbewahrt. Sollte Vanillin auskristallisiert sein, so bringt man es durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung und kühlt die Lösung vor Gebrauch auf 15° ab.

sie bis zu gleichem Gewicht, wobei man sie nur noch mit der Pinzette anfasst. Bei der Filtration giesst man zuerst die überstehende Flüssigkeit ohne aufzurühren durch das Filter, dann den Rest und wasche 4 mal mit reinem Wasser und 2 mal mit Wasser, dem man einige Tropfen verdünnter Essigsäure zugesetzt hat, aus, indem man das Filter vor jeder neuen Waschung vollständig leer laufen lässt. Die Filter werden nun während 2 Stunden im Wasserbadtrockenschrank getrocknet, nach dem Erkalten im Exsikkator 10 Minuten offen neben der Wage hingelegt und gewogen, indem man das Filter mit dem Niederschlag auf die eine, das leere Filter auf die andere Wagschale bringt. Aus dem erhaltenen Gewicht des Niederschlages lässt sich nach der Tabelle 7 der Gehalt an höhern Alkoholen feststellen.

Die hier beschriebene Methode halten wir für zuverlässiger, als die kolorimetrische und auch als die Methode von *Röse*. Eine allzu grosse Genauigkeit lässt sich aber auch hier nicht erreichen, da wir es mit sehr geringen Niederschlagsmengen zu tun haben. Man kann die Fehlergrenze auf etwa 0,5 % höhere Alkohole einschätzen.

Die bisher aufgestellten Grenzwerte für den Gehalt an höhern Alkoholen in Spirituosen haben bei der vorliegenden Methode keine unbedingte Gültigkeit mehr, da die neue Methode, wie dargelegt wurde, etwas andere und zwar zweifellos richtigere Werte liefert, als die bisher angewandten. Es wäre nun wünschenswert, dass durch Untersuchung möglichst vieler reiner Branntweine ein reichhaltiges Analysenmaterial angesammelt würde, um auch die Frage der Grenzwerte der Lösung entgegenzuführen. Einen bescheidenen Anfang dazu haben wir mit den in Tabelle 6 wiedergegebenen Zahlen bereits gemacht.

Prüfung von Würsten auf Wasserzusatz.

Von Th. von FELLENERG.

(Aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes,
Vorstand: F. Schaffer.)

Zur Beurteilung der Frage, ob einer Wurst übermässige Mengen Wasser zugesetzt worden sind, verweist unser Schweizer. Lebensmittelbuch (S. 69) auf die Arbeiten von *E. Feder*¹⁾. Dieser Autor bestimmte in zahlreichen Fleischproben den Gehalt an Wasser, Fett und Asche und berechnete daraus das Verhältnis des Wassergehaltes zu organischem Nichtfett. Bei 6 Proben Rindfleisch (verschiedene Körperteile) fand er Verhältniszahlen von 3,15—3,34, im Mittel 3,24, bei 35 Schweinefleischproben (wiederum verschiedene Körperteile) 1,84—3,91, im Mittel 2,86.

¹⁾ Z. U. N. G. 1913, 25, 572; 1917, 33, 6, 167; Chem. Ztg. 1914, 38, 709; 1916, 40, 157.