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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 58 (1967)

Heft: 2

Artikel: Ueber die Analyse von Spriten. I. Mitteilung, Die Reaktion nach Komarowsky und ihre Anwendung bei der Bestimmung der höheren Alkohole in Spriten

Autor: Glutz, B.R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982937

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

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

Ueber die Analyse von Spriten

B. R. Glutz

(Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung)

Mitteilung I. Die Reaktion nach *Komarowsky* und ihre Anwendung bei der Bestimmung der höheren Alkohole in Spriten.

1. Einleitung

Komarowsky (1) hat als erster die höheren Alkohole in Aethanol durch eine einfache Farbreaktion bestimmt. Als Reagentien dienten Salicylaldehyd und Schwefelsäure. In der Folge soll der Begriff «*Komarowsky*-Reaktion» als *Farbreaktion der höheren Alkohole mit substituierten Benzaldehyden in Anwesenheit konzentrierter Schwefelsäure* definiert werden. In einer Reihe von Publikationen sind bisher verschiedene Teilprobleme bearbeitet worden, doch vermißt man eine formelle Behandlung dieses wichtigen Gebietes der Alkoholanalyse.

Bei der Durchsicht der neueren Literatur auf dem Gebiete der Fuselbestimmung finden sich Publikationen, die im Zusammenhang mit unserer Arbeit erwähnenswert sind.

Auf die Arbeitstechnik bei der Ausführung der *Komarowsky*-Reaktion legen *Bergander* und *Babel* (2) das Hauptgewicht ihrer Untersuchungen. Sie prüfen methodisch die Einflüsse der verschiedenen möglichen Techniken auf das Endergebnis (Art der Schwefelsäurezugabe und der nachfolgenden Durchmischung, Reihenfolge der Reagenszugabe, Einfluß von Menge und Konzentration der Reaktionsteilnehmer); diese Einflüsse sind bei sorgfältigem Arbeiten gering. Von größerer Bedeutung ist jedoch die weitgehende Empfindlichkeit der *Komarowsky*-Reaktion auf Verunreinigungen wie Oele, Fette und Weichmacher. Die Wahl der Reagentien prüfen *Boruff* (3), *Burmeister* (4), und *Maurel* et al. (5). *Boruff* empfiehlt, den von *Komarowsky* und *von Fellenberg* (6) gebrauchten Salicylaldehyd durch p-Dimethylaminobenzaldehyd zu ersetzen. *Burmeister* verbessert *Boruffs* Technik, vergleicht Salicylaldehyd und p-Dimethylaminobenzaldehyd und empfiehlt auf Grund seiner Ergebnisse den letzteren zur Fuselbestimmung. *Maurel* et al. schlagen den o-Nitrobenzaldehyd als Reagens für die Fuselbestimmung vor.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst die meistgebrauchten Reagentien und der Verlauf der Ausbildung ihrer Färbung geprüft werden. Auf Grund der Resultate wird eine einfache und genaue Methode für die Bestimmung der höheren Alkohole in Spriten hergeleitet.

2. Chemische und physikalisch-chemische Kriterien der Farbreaktionen der höheren Alkohole

2.1. *Reagentien*

Bei der *Komarowsky*-Reaktion sind höhere Alkohole, ein substituierter Benzaldehyd und konzentrierte Schwefelsäure beteiligt. Publikationen auf diesem

Gebiet legen meist großen Wert auf die Kenntnis der Fuselzusammensetzung. Dabei sind — kurz zusammengefaßt — folgende Tatsachen von Bedeutung:

— Der Fusel ist stets ein *Gemisch* von höheren Alkoholen;
— seine Zusammensetzung und die relativen Konzentrationen sind vom Ausgangspunkt und vom Verlauf der Gärung stark abhängig;
— die chemische Reaktivität der einzelnen Fuselkomponenten ist unterschiedlich.

Eine exakte Fuselbestimmung müßte somit aus folgenden Operationen bestehen:
— Identifikation der einzelnen Fuselkomponenten;
— Trennung der Fuselkomponenten;
— Separate Bestimmung der Komponenten.

Ein solches Verfahren ist jedoch außerordentlich aufwendig und durch die Vielzahl der notwendigen Operationen kann kaum eine genügende Genauigkeit erreicht werden. Schon seit dem Beginn moderner Alkoholanalysen hat man sich jedoch damit begnügt, die *Summe* der höheren Alkohole zu bestimmen. Dabei wird bewußt in Kauf genommen, daß die höheren Alkohole in wechselnder Zusammensetzung auftreten und die Analyse wegen der unterschiedlichen Reaktivität der Komponenten ein verfälschtes Bild liefern kann.

Nachdem die *Komarowsky*-Reaktion nur die Summe der höheren Alkohole erfaßt, können als Referenzsubstanzen beliebige Bestandteile oder Gemische höherer Alkohole definiert werden. *Isobutanol,* dessen Reaktionsprodukt den höchsten molaren Extinktionskoeffizienten aller höheren Alkohole aufweist, ist speziell gut geeignet, als Referenzsubstanz zu dienen. Immerhin kann auch ein Gemisch (für schweizerische Verhältnisse wurde vom Eidg. Gesundheitsamt ein Standardfuselgemisch definiert: durch Auflösen von 1,6 ml reinem Gärungsamylalkohol und 0,4 ml Isobutanol in 200 ml 30 volumenprozentigem Extrafeinsprit wird eine einprozentige Lösung von Standardfusel [*SF*] erhalten) als Referenz benutzt werden, da es der Zusammensetzung der Fuselöle, wie sie tatsächlich im Gärungsalkohol auftreten, angenähert werden kann.

Alle Analysenresultate sind in der Folge auf Isobutanol (und zum Vergleich auf das Standardfuselgemisch) bezogen. Die Angabe der Resultate erfolgt dementsprechend in mg Isobutanol/100 ml r. A. bzw. in mg SF/100 ml r. A. Die Wahl von Isobutanol bzw. des Fuselgemisches entkräftet zu einem großen Teil die von *Burmeister* (4) zugunsten von p-Dimethylaminobenzaldehyd vorgebrachten Argumente.

Als Nachweisreagentien sind im wesentlichen drei substituierte Benzaldehyde verwendet worden:
— Salicylaldehyd *SA*
— p-Dimethylaminobenzaldehyd *DAB*
— o-Nitrobenzaldehyd *ONB*

Diese drei Reagentien sollen bezüglich ihres Verhaltens und ihrer Eignung für die Fuselbestimmung geprüft werden.

Die *Absorptionsspektren* der gefärbten Reaktionsprodukte sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

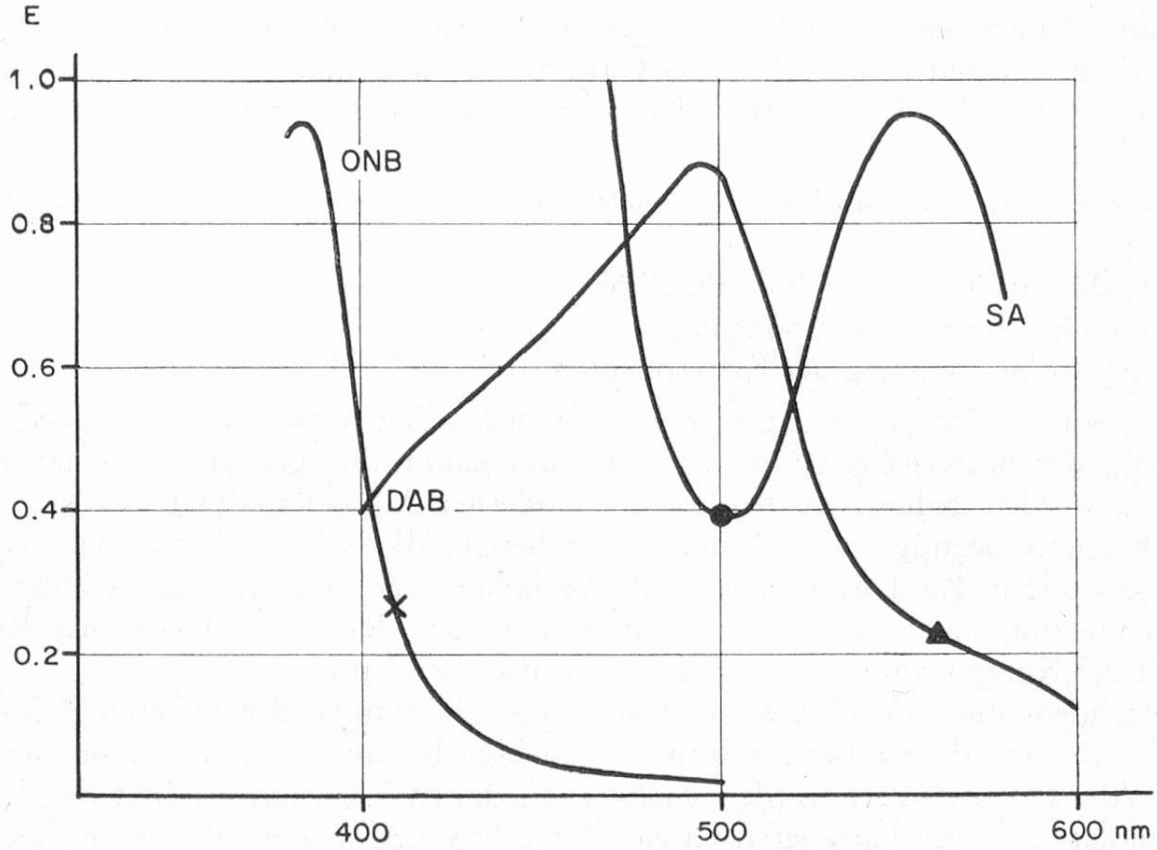

Abbildung 1. Spektren der gefärbten Reaktionsprodukte

Dem Auge zeigen sich folgende Farben:

SA	Aethanol	hellgelb
	Fusel	rot mit zunehmender Intensität
DAB	Aethanol	blaßrosa
	Fusel	rosa mit zunehmender Intensität
ONB	Aethanol	blaßgelb
	Fusel	gelb mit zunehmender Intensität

Vielfach besteht nun die Konzentrationsbestimmung darin, die Färbungen von Auge zu beurteilen, respektive mit Färbungen bekannter Konzentrationen zu vergleichen. Hierzu liefert SA ideale Verhältnisse, weil neben einer Vertiefung der Farbintensität auch eine Farbverschiebung auftritt. Genauere und vor allem objektivere Resultate liefert jedoch die Messung mit dem Spektrophotometer. Bei allen drei Reagentien (d. h. bei ihren Reaktionsprodukten) treten Maxima auf, bei deren Wellenlänge die Messung erfolgen kann. Immerhin empfiehlt *Burmeister* (4) für DAB die Messung nicht beim Absorptionsmaximum, sondern bei 529 nm durchzuführen; diese Wellenlänge entspricht dem isosbestischen Punkt der Spektren der Reaktionsprodukte von DAB mit Isobutanol und Amylalkohol.

Im Falle des ONB wird zwar bei 385 nm ein scharfes Maximum beobachtet, doch erhält man bei dieser Wellenlänge mit den normalerweise auftretenden Fuselgehalten Extinktionswerte, die meist um 1,5 bis 2,2 liegen. Wählt man eine etwas höhere Wellenlänge, kommt man wohl in ein Gebiet, wo wegen der Steilheit der Extinktions-Wellenlänge-Kurve die Meßgenauigkeit vermindet ist, aber man mißt im günstigsten Bereich des Spektrophotometers und die durch Fusel bewirkte Färbung unterscheidet sich signifikanter von der Grundfärbung durch Aethanol.

Die Abhängigkeit der Farbintensität von der Reagenskonzentration (einprozentige Aethanollösung) ist unter konstanten Bedingungen für alle drei Reagentien linear (Abbildung 2).

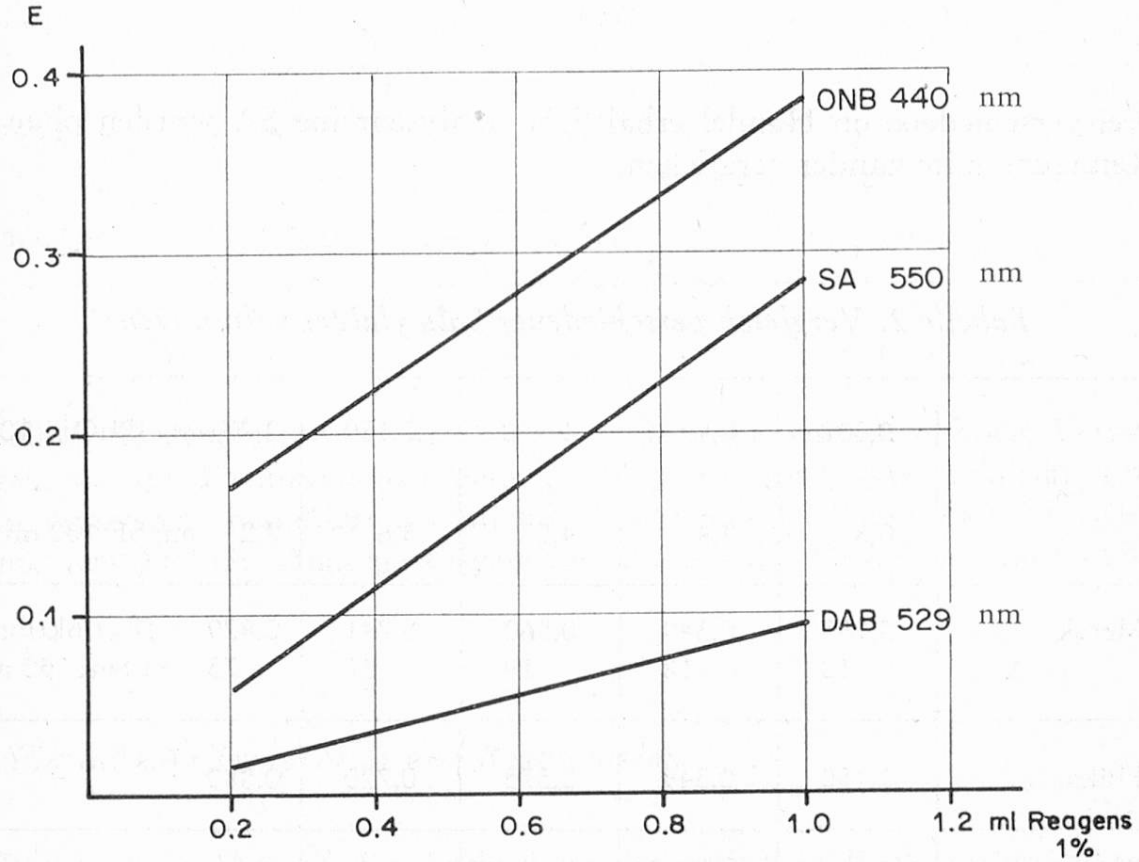

Abbildung 2. Extinktion in Abhängigkeit der Reagenskonzentration

Diese Beobachtung erlaubt, durch Variation der Reagenskonzentration die Extinktionswerte nach Bedarf in den günstigsten Meßbereich des Spektrophotometers zu verschieben.

Die Haltbarkeit der Reagenslösungen ist für die Durchführung von Analysen von Bedeutung. Die Lösungen von ONB sind nicht stabil und verfärben sich (gelb → dunkelgrün) schon im Verlauf eines Tages. SA- und DAB-Lösungen sind über Monate hinweg stabil; so erhielt man für SA (Tabelle 1) keine signifikanten Abweichungen nach 6 Monaten:

Tabelle 1: Haltbarkeit von Salicylaldehydlösungen

	0,308	0,924	1,540	2,159	2,771 mg iBuOH/100 ml
	0,8	2,4	4,0	5,6	7,2 mg SF/100 ml
Reagens 6 Monate alt	0,154	0,341	0,549	0,741	0,906 (Extinktion)
±	0,010	18	19	27	73 1 cm; 550 nm
frisch bereitet	0,155	0,349	0,560	0,741	0,929

Drei verschiedene im Handel erhältliche analysenreine SA wurden ohne weitere Reinigung miteinander verglichen:

Tabelle 2: Vergleich verschiedener Salicylaldehydlösungen

	0,308	0,924	1,540	2,159	2,771 mg iBuOH/100 ml
	0,8	2,4	4,0	5,6	7,2 mg SF/100 ml
SA Merck	0,155	0,349	0,560	0,741	0,929 (Extinktion)
±	10	18	19	27	73 1 cm; 550 nm
SA Fluka	0,150	0,349	0,575	0,720	0,880
SA Siegfried	0,148	0,341	0,549	0,741	0,852

Man erkennt, daß unter konstanten Meßbedingungen SA Merck, Fluka und Siegfried Extinktionsmeßwerte liefern, die nicht um signifikante Beträge von einander abweichen. Diese 3 Reagentien können ohne weiteres verwendet werden.

In ähnlicher Weise wurden verschiedene Schwefelsäurequalitäten geprüft, wobei folgende Resultate erzielt wurden (Tabelle 3, Abbildung 3):

Tabelle 3: Vergleich verschiedener Schwefelsäurequalitäten mit Salicylaldehyd (Merck)

	0,308	0,924	1,540	2,159	2,771 mg i BuOH/100 ml
H_2SO_4	0,8	2,4	4,0	5,6	7,2 mg SF/100 ml
Siegfried p. a. Spez. Qual.	0,154 0,010	0,341 0,018	0,549 0,019	0,741 0,027	0,906 0,073
Fluka p. a.	0,200	0,415	0,622	0,835	0,960
Merck p. a.	0,265	0,330	0,610	0,890	1,040
Techn. Qual.	0,328	0,664	1,014	1,289	1,460

Selbst die Analysenprodukte Merck und Fluka enthalten noch Verunreinigungen, die die Extinktion des gefärbten Reaktionsproduktes signifikant zu erhöhen vermögen; besonders auffallend ist der Vergleich mit der Schwefelsäure technischer Qualität. Analoge Ergebnisse lieferten die Messungen mit DAB.

2.2. *Einfluß von Temperatur und Reaktionszeit*

Der zeitliche Verlauf der Ausbildung der gefärbten Reaktionsprodukte (Abbildung 4) zeigt, daß bei Zimmertemperatur deren Konzentration einem Gleichgewichtswert zustrebt, der allerdings auch nach 24 Stunden noch nicht völlig erreicht wird. Die Vorschriften über die Spritanalyse (7) setzten bisher die Ablesezeit auf 12 Stunden fest. Diese Ablesezeit ist aber nicht auf Grund eines ausgezeichneten Kurvenverlaufes, sondern willkürlich gewählt worden und kann daher bedenkenlos fallen gelassen werden, denn eine normale Arbeitszeit gibt keine Möglichkeit für die Einhaltung einer Zwölfstundenfrist. In der Folge wurde die Messung nach 4 bis 6 Stunden ausgeführt.

Erhöht man die Temperatur zur Beschleunigung der Reaktion, ändert sich der Kurvenverlauf.

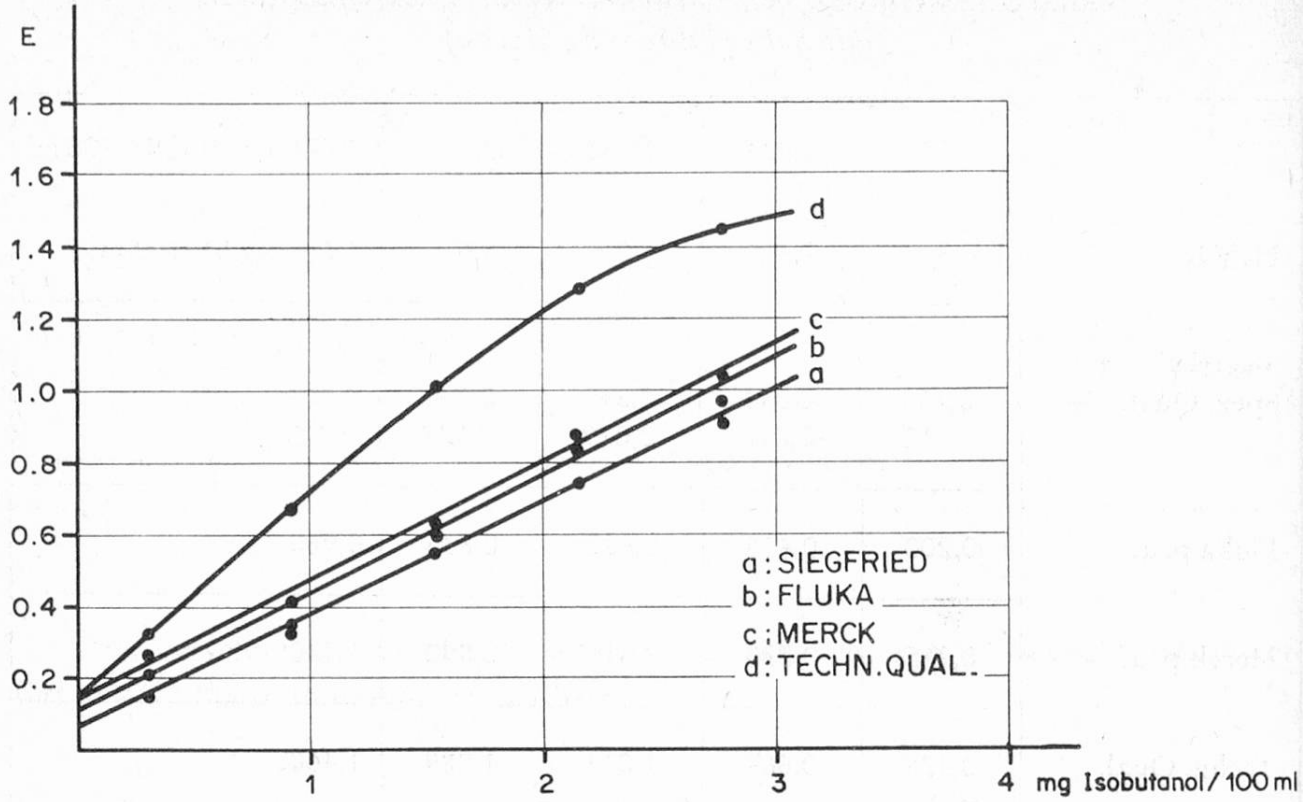

Abbildung 3. Vergleich verschiedener Schwefelsäurequalitäten mit SA

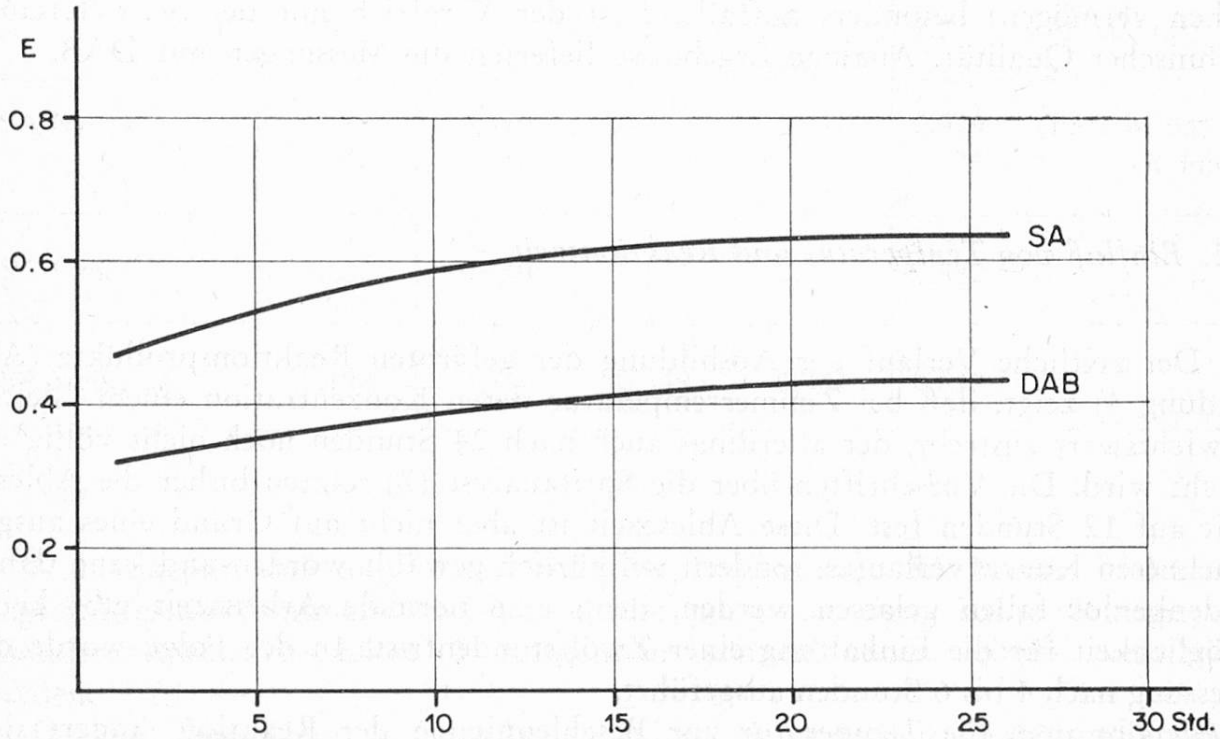

Abbildung 4. Kinetik der Ausbildung der Reaktionsprodukte

Zur Herabsetzung der Analysendauer wurde daher versucht, die Endextinktion mit einer kurzfristigen Erwärmung rascher zu erreichen (Absatz 3.2.2.).

3. Prüfung von Methoden für die Fuselbestimmung in Spriten

3.1. *o-Nitrobenzaldehyd (ONB) als Reagens*

ONB als Reagens für die Fuselbestimmung wurde 1965 vorgeschlagen und war bisher nicht verwendet worden. Zunächst haben wir die Resultate von *Maurel* et al. reproduziert und überprüft.

Die Autoren schlagen zur Messung folgendes Verfahren vor:

1 ml des zu untersuchenden Sprites auf 100 ml mit Wasser verdünnen; zu 2 ml dieser Lösung 1 ml ONB-Lösung (4 g/100 ml konzentrierte Schwefelsäure) unter Eiskühlung zugeben, dann unter Eiskühlung 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zugeben und mischen; 20 Minuten lang auf 100 ° stellen, abkühlen und die Extinktion im Spektrophotometer bei 396 nm messen.

Mit einer Fusel-Konzentration haben wir folgende Werte erhalten:

Tabelle 4: Extinktionswerte mit ONB nach Maurel et al.

	0,8	2,4	4,0	5,6	7,2 mg SF/ 100 ml r. A.
385 nm	1,970	2,000	2,000	2,010	1,950
420 nm	0,366	0,422	0,407	0,398	0,319
440 nm	0,201	0,256	0,246	0,234	0,158

Das Resultat zeigt, daß im untersuchten Konzentrationsbereich die Methode unempfindlich ist und auf derart kleine Unterschiede nicht anzusprechen vermag. Die Messung beim Maximum der Extinktion ist ungenau.

Mit einer Verdünnungsreihe höherer Fuselkonzentration wurden die Messungen wiederholt:

Tabelle 5: Extinktionswerte mit ONB nach Maurel et al.

	40	80	160	240	320	400 mg SF/ 100 ml r. A.
385 nm	1,917	1,935	2,015	2,070	2,135	2,190
420 nm	0,350	0,393	0,530	0,640	0,764	0,892
440 nm	0,184	0,229	0,355	0,468	0,585	0,702

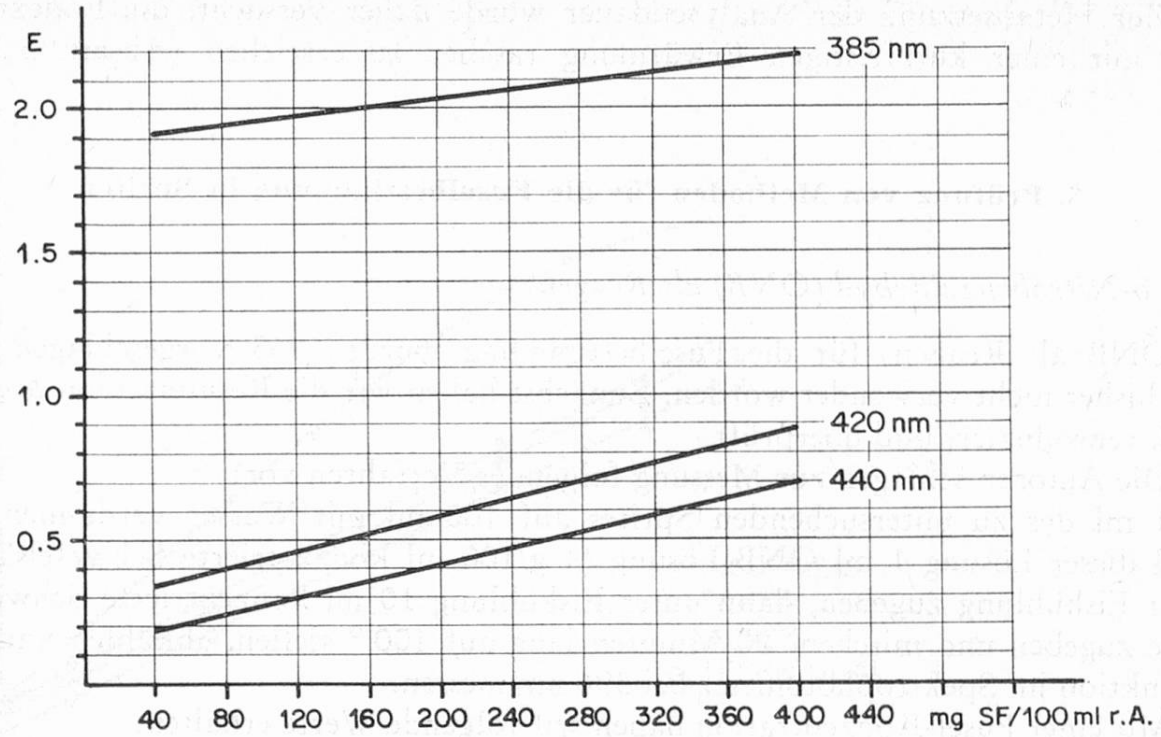

Abbildung 5. Extinktionswerte mit ONB nach Maurel et al.

Für höhere Fuselkonzentrationen, wie sie beispielsweise in Branntweinen vorkommen, liefert die Methode brauchbare Ergebnisse, doch wird die Messung auch hier mit Vorteil nicht beim Maximum der Absorption durchgeführt, da die Neigung der Extinktions-Konzentrations-Geraden bei 420 bzw. 440 nm einen größeren Wert hat.

In der Folge wurde geprüft, ob die ONB-Reaktion nicht auch nach der für SA und DAB gebrauchten Methode (7) (siehe hiernach unter 3.2.) brauchbare Resultate liefere.

Messung bei 396 nm:

Tabelle 6: Extinktionswerte mit alkoholischem ONB

0,8	2,4	4,0	5,6	7,2 mg SF/100 ml r. A.
0,485	0,527	0,589	0,642	0,673

Man erhielt eine lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration selbst für geringe Fuselkonzentrationen, doch ist die Neigung der Kurve noch geringer als für DAB (siehe Abbildung 7, Seite 126).

Die mit ONB erzielten Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

— nach Vorschrift *Maurel* et al. kann die Methode nur zur Bestimmung von höheren Fuselkonzentrationen gebraucht werden;
— Anwendung von ONB in der für SA gewohnten Art gibt die Möglichkeit der Messung von Fuselkonzentrationen ⩾ 0,2 mg i BuOH oder ⩾ 0,5 mg SF/100 ml r. A., jedoch mit wenig hoher Präzision;
— ONB-Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und in Aethanol sind unstabil und verfärben sich innerhalb von Stunden.

Da ONB weder eine wesentliche Verbesserung noch eine Vereinfachung der Bestimmungsmethode bietet, wurden in der Folge die Untersuchungen nur noch mit DAB und SA weitergeführt.

3.2. Prüfung von zwei Methoden mit SA und DAB

3.2.1. Bestimmung bei Zimmertemperatur; Zeitaufwand 4 bis 6 Stunden (4-Stunden-Methode)
— In eine 100 ml-Flasche mit Schliffstopfen einpipettieren: 10 ml des zu untersuchenden Sprites und 1 ml Reagens (1 ml SA bzw. 1 g DAB in 100 ml Extrafeinsprit);
— mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure (zur Analyse; Spezialqualität Siegfried) vorsichtig unterschichten;
— mit nicht völlig aufgesetztem Stopfen die Flasche kreisförmig bewegen und die Schichten unter Vermeidung von Ueberhitzung langsam durchmischen (Ueberhitzung erfolgt, wenn beim Mischen Blasen entstehen);
— 4 bis 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen, dann die Extinktion (DAB 529 nm, SA 550 nm) mit dem Spektrophotometer in der 1 cm-Küvette gegen Luft als Referenz messen.

3.2.2. Durch Erwärmen des Reaktionsgemisches beschleunigte Bestimmungsmethode; Zeitaufwand 1 bis 2 Stunden (Δ T-Methode)

Tabelle 7: 4 Stunden-Methode; Extinktionswerte mit SA

	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	Isobutanol/ 5,0 mg 100 ml r. A.
Mittelwert	0,038	0,069	0,104	0,202	0,373	0,701	1,582
±	0,008	0,009	0,010	0,015	0,025	0,049	0,112
± %	21	13	10	7	7	7	7
		0,8	2,4	4,0	5,6	7,2	mg SF/100 ml r. A.
Mittelwert		0,154	0,341	0,549	0,741	0,906	
±		0,010	0,018	0,019	0,027	0,073	
± %		6	5	4	4	8	

— In eine 100 ml-Flasche mit Schliffstopfen einpipettieren: 10 ml des zu untersuchenden Sprites und 1 ml Reagens (1 ml SA bzw. 1 g DAB in 100 ml Extrafeinsprit);
— mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure (zur Analyse; Spezialqualität Siegfried) sorgfältig unterschichten;
— mit nicht völlig aufgesetztem Stopfen die Flasche kreisförmig bewegen und die Schichten unter Vermeidung von Ueberhitzung langsam durchmischen;

Tabelle 8: 4 Stunden-Methode; Extinktionswerte mit DAB

	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0 mg Isobutanol/ 100 ml r. A.
Mittelwert	0,029	0,045	0,055	0,087	0,147	0,264	0,577
±	0,010	0,009	0,012	0,007	0,008	0,008	0,037
± %	35	20	22	8	5	5	6
		0,8	2,4	4,0	5,6	7,2	mg SF/100 ml r. A.
Mittelwert		0,155	0,256	0,336	0,411	0,492	
±		0,015	0,014	0,010	0,018	0,006	
± %		10	6	4	4	1	

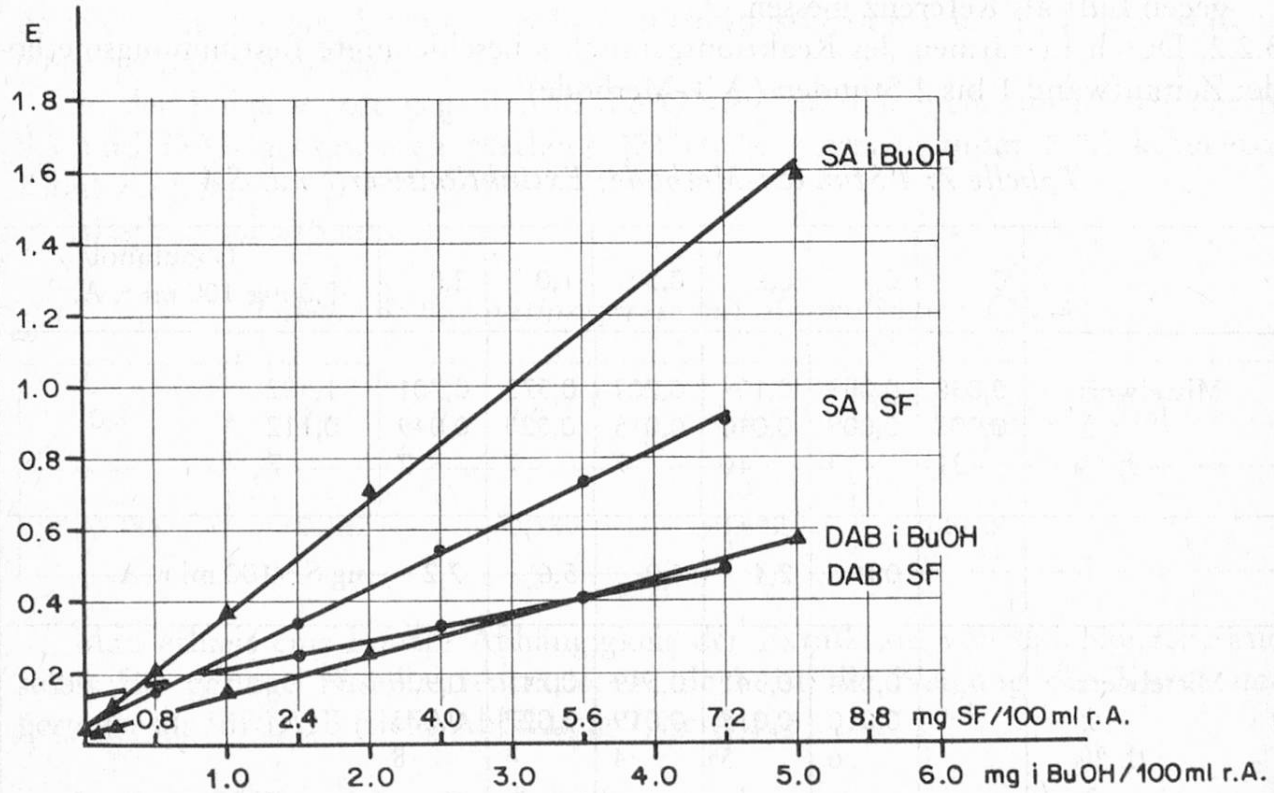

Abbildung 6. Extinktion mit DAB und SA nach der 4 Stunden-Methode

— die Flasche (oder zweckdienlicher ein Reagensglas; umfüllen) 30 Minuten in ein Wasserbad von 80 ° stellen;
— anschließend innerhalb einer Stunde die Extinktion (SA 550 nm; DAB 529 nm) mit dem Spektrophotometer in der 1 cm-Küvette gegen Luft als Referenz messen.

3.3. Diskussion der Methoden und Auswertung der Resultate

Mit den Fusel-Konzentrationsreihen und mit den beiden Reagentien wurden die beiden erwähnten Methoden systematisch geprüft; die Resultate sind in den Tabellen 7 bis 10 zusammengestellt.

Tabelle 9: Δ T-Methode; Extinktionswerte mit SA

	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0 mg Isobutanol/ 100 ml r. A.
Mittelwert	0,072	0,115	0,164	0,302	0,536	1,046	2,310
±	0,014	0,008	0,007	0,018	0,026	0,058	0,099
± %	19	7	4	6	5	6	4
		0,8	2,4	4,0	5,6	7,2	mg SF/100 ml r. A.
Mittelwert		0,189	0,421	0,638	0,845	1,006	
±		0,012	0,030	0,075	0,043	0,076	
± %		6	7	9	7	8	

Tabelle 10: Δ T-Methode; Extinktionswerte mit DAB

	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0 mg Isobutanol/ 100 ml r. A.
Mittelwert	0,184	0,215	0,222	0,262	0,327	0,456	0,804
±	0,042	0,045	0,044	0,042	0,043	0,052	0,070
± %	23	21	20	16	13	11	9
		0,8	2,4	4,0	5,6	7,2	mg SF/100 ml r. A.
Mittelwert		0,232	0,372	0,468	0,613	0,673	
±		0,048	0,061	0,068	0,074	0,080	
± %		21	16	14	12	12	

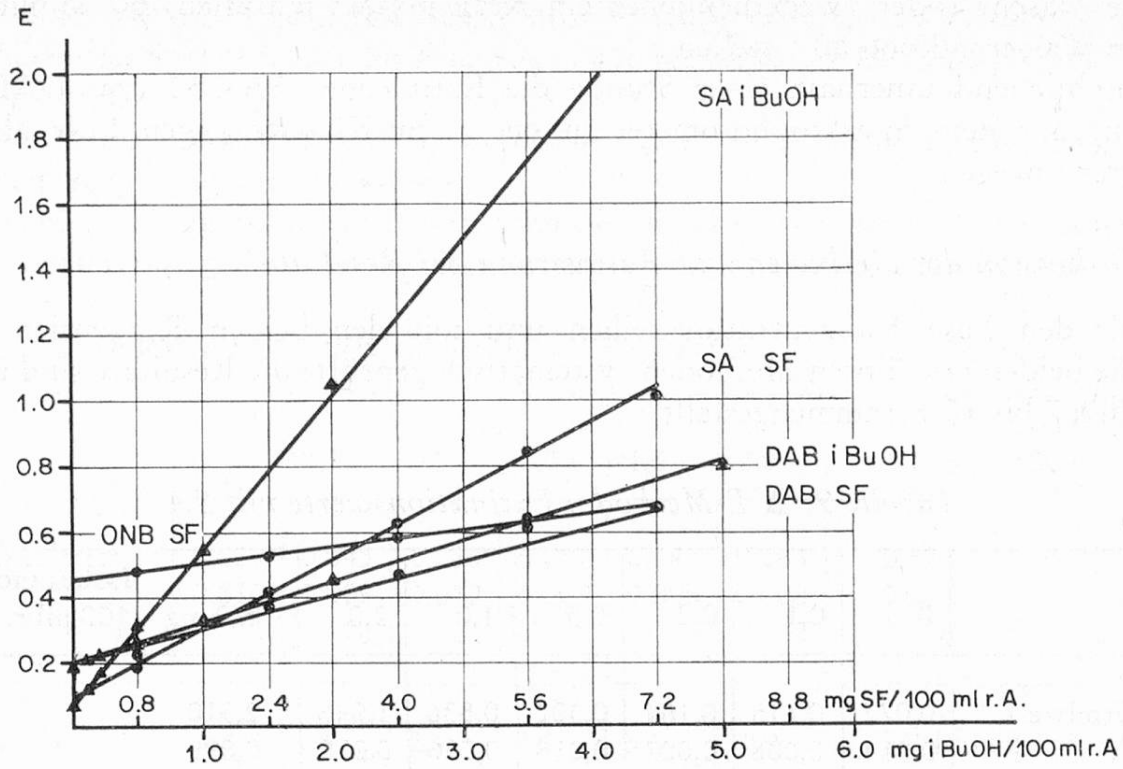

Abbildung 7. Extinktion mit DAB und SA nach der Δ T-Methode

Die Leistungsfähigkeit der Methoden läßt sich auf Grund der folgenden Zusammenstellung beurteilen:

Tabelle 11: Zusammenstellung der Resultate

Reagens		4 Std.-Methode			Δ T-Methode		
		Streuung	α	E_0	Streuung	α	E_0
DAB	SF	1—10 %	0,0518	0,122	12—21 %	0,0704	0,195
DAB	i BuOH	6—22 %	0,110	0,029	9—21 %	0,122	0,184
SA	SF	4— 8 %	0,119	0,066	6— 9 %	0,128	0,108
SA	i BuOH	7—13 %	0,309	0,038	4— 7 %	0,375	0,072
ONB	SF					0,0308	0,460

α = Neigung der konzentrationsabhängigen Geraden der Extinktionsmeßwerte, erhalten durch Regressionsrechnung.

E_0 = extrapolierter Extinktionswert auf der Regressionsgeraden für die Fuselkonzentration Null.

Berechnung des Fuselgehaltes

$$\text{Fuselkonzentration in mg i BuOH bzw. mg SF/100 ml r. A.} = \frac{E_{exp.} - E_o}{\alpha}$$

Die Messung liefert E_{exp}; zur Berechnung werden die entsprechenden Werte E_o und α der Tabelle 11 entnommen. Höhere Genauigkeit erhält man bei gleichzeitiger Messung einer Konzentrationsreihe, wobei man α und E_o der Tabelle durch die jeweiligen Meßgrößen ersetzt. Höhere Fuselkonzentrationen können nach entsprechender Verdünnung mit einem fuselfreien Sprit bestimmt werden.

Spritqualitäten und Fuselkonzentrationen

Gemäß den Vorschriften über die Spritanalyse enthalten die verschiedenen Spritqualitäten folgende Konzentrationen an höheren Alkoholen:

Extrafeinspritt	$\leqslant$ 3	mg i BuOH/100 ml r. A.
Trinkfeinsprit	3	
Industriefeinsprit	6—9	
Sekundasprit	12—30	
Rohspiritus	$\geqslant$ 30	

Aus dem Vergleich der Farbintensitäten der in der Analyse anfallenden durchschnittlichen Spritqualitäten mit denjenigen der Konzentrationsreihen ergibt sich, daß die obigen Zahlen einer Aenderung bedürfen. Die Erfahrungswerte, verglichen mit der Konzentrationsreihe, sind von folgender Größenordnung:

Extrafeinsprit	0,3 mg i BuOH/100 ml r. A.
Trinkfeinsprit	0,5
Industriefeinsprit	0,7
Sekundasprit	1,0

Diskussion der Resultate

Vergleich der Reagentien

Um Fuselkonzentrationen in Spriten *von Auge* in ihrer Größenordnung abschätzen zu können, ist SA dem DAB durchaus überlegen auf Grund der ihm eigenen gelb → rot Verschiebung mit steigender Fuselkonzentration (Rotfärbung tritt bei Konzentrationen $\geqslant$ 1,0 mg i BuOH/100 ml r. A. auf).

Für die spektrophotometrische Konzentrationsmessung bietet SA den Vorteil einer stärkeren Neigung der Extinktions-Konzentrations-Geraden. Der Meßfehler hat eine ungefähr gleichbleibende relative Größe, er wächst demnach mit steigender Konzentration. Ferner ist die Extinktion bei Fuselkonzentration Null (Chemikalienwert) nur gering, was die Genauigkeit der Messung niedriger Konzentrationen verbessert.

Die DAB-Meßwerte haben im untersuchten Bereich einen etwa gleichbleibenden absoluten Fehler. Dieser gleichbleibende absolute Fehler rührt offenbar davon

her, daß die Messung nicht bei einem Absorptionsmaximum erfolgt. Die Meßgenauigkeit ist somit bei höheren Fuselkonzentrationen besser, zumal der Chemikalienwert (Fuselkonzentration Null) beträchtlich höher ist als bei SA. Der relative Fehler ist im Vergleich zu SA stets etwas höher; es ist daher dem SA besonders dann der Vorzug zu geben, wenn man neben der spektrophotometrischen Bestimmung die Beurteilung von Auge beibehält.

Vergleich der Methoden

Die Gegenüberstellung der Streuungen zeigt, daß beim Uebergang zur beschleunigten Bestimmung nur ein unbedeutender Abfall an Genauigkeit auftritt. Somit konnte trotz der Beschleunigung eine reale Verbesserung der Methode erzielt werden.

Die Zusammensetzung der Fusel läßt sich heute durch Gaschromatographie mit guter Genauigkeit feststellen. Man wird daher besser auf ein Standardfuselgemisch verzichten, das ohnehin den Verhältnissen nur selten exakt entspricht. Der Isobutylalkohol ist als Vergleichssubstanz vorzuziehen, zumal er chemisch rein erhältlich ist, während dies beim Gärungsamylalkohol nicht zutrifft.

Es wird deshalb vorgeschlagen, als chemische Bestimmungsmethode für höhere Alkohole in Spriten die hievor unter 3.3. beschriebene «ΔT-Methode» zu verwenden; dabei erfolgt die Angabe des Resultates in mg Isobutylalkohol/100 ml reinem Alkohol.

Zusammenfassung

Unter dem Begriff *Komarowsky*-Reaktion versteht man Farbreaktionen hervorgerufen durch substituierte Benzaldehyde in Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure. Die Einflüsse der verschiedenen Reaktionsparameter werden formell untersucht. Nach dem Vergleich der drei meistgebrauchten Reagentien (p-Dimethylaminobenzaldehyd, Salicylaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd) werden zwei verschiedene Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung der höheren Alkohole in *Spriten* diskutiert.

Résumé

La réaction selon *Komarowsky* pour le dosage des alcools dits supérieurs (huilles de fusel) est caracterisé par une coloration effectuée avec une benzaldéhyde substituée en présence d'acide sulfurique. Les conditions de la réaction et l'influence des différents réactifs (p-dimethylaminobenzaldéhyde, salicylaldéhyde, o-nitrobenzaldéhyde) ont été comparées et deux méthodes de dosage spectrophotométrique des alcools supérieurs dans l'alcool sont discutées.

Summary

The *Komarowsky* reaction is a colorimetric determination method for fusel oils involving a substituted benzaldehyde and sulfuric acid. The reaction parameters are studied and three reagents (p-dimethylaminobenzaldehyde, salicylaldehyde, and o-nitrobenzaldehyde) compared. Two methods for spectrophotometric determination of fusel oils in ethanol are discussed.

Literaturverzeichnis

1. *Komarowsky* A.: Chem. Ztg. **27**, 807, 1086 (1903).
2. *Bergander E.* und *Babel W.:* Die Nahrung **8**, 192 (1964).
3. *Boruff C. S.:* J. Ass. off. agric. chem. **43**, 665 (1960).
4. *Burmeister H.:* Z. Lebensm.-Unters. u. Forsch. **118**, 233 (1962).
5. *Maurel A., Sansoulet O.* und *Giffard Y.:* Ann. Fraudes exp. chim. **58**, 219 (1965).
6. *von Fellenberg Th.:* Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **1**, 311 (1910).
7. «Sprite — Alkohol — Branntwein». Herausgegeben von der Eidg. Alkoholverwaltung, Bern, 1963.

Ueber die Analyse von Spriten

B. R. Glutz

(Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung)

Mitteilung II. Anwendung der Reaktion nach *Komarowsky* bei der Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen

1. Einleitung

Dieser Studie liegt unsere Arbeit über die Bestimmung der höheren Alkohole in Spriten zugrunde (1), deren Ergebnisse sinngemäß auf Branntweine übertragen werden können. Unter Bestimmung ist hier eine relative Konzentrationsmessung des Gesamtfuselgehalts bezüglich eines Fuselstandards zu verstehen. Wie in (1) gezeigt wird, bestünde eine exakte Bestimmung der Fusel in der qualitativen Erfassung der Komponenten, ihrer Trennung und anschließender Konzentrationsmessung der einzelnen Komponenten. Ein solches Verfahren kann aber kaum innert nützlicher Frist genügend genaue Resultate liefern. Man wird trotzdem einer relativen Bestimmung den Vorzug geben, da sie bei viel geringerem Aufwand einen Vergleich zwischen den verschiedenen Branntweinen gestattet.

Folgende Punkte sind bei der Uebertragung der Methode auf Branntweine zu beachten:

— Die Sprite enthalten bis 2 mg Isobutanol oder 5 mg Standardfusel (SF)/100 ml reinen Alkohol, während der Fuselgehalt in Branntweinen etwa 100 mg Isobutanol oder 250 mg SF/100 ml r. A. betragen mag. Um unter gleichen Bedingungen messen zu können, muß der Branntwein 10—50mal verdünnt werden; dies geschieht mit einem fuselfreien Sprit (Extrafeinsprit oder synthetischer Alkohol absolutus).

— Die Branntweine enthalten größere Mengen Aldehyde, welche allein schon die Reaktion nach *Komarowsky* durch Färbung zu stören vermögen. Die Extinktion (zum Beispiel für Salicylaldehyd [SA] bei 550 nm, 1-cm-Küvette), die durch Aldehyde verursacht wird, läßt sich durch eine einfache Beziehung wieder-