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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 14 (1923)

Heft: 1-2

Artikel: Aldehydbestimmung im Branntwein

Autor: Müller, Wilhelm / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983043

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 06.07.2025

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT
TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.— per Jahrgang. — Suisse fr. 10.— par année.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XIV 1923 HEFT 1/2

Aldehydbestimmung im Branntwein.

Von Dr. WILHELM MÜLLER.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Nach dem *Schweizerischen Lebensmittelbuch*[1]) wird die Bestimmung des Aldehydgehaltes in Spirituosen so ausgeführt, dass 10 cm³ des auf den Alkoholgehalt von 30 % verdünnten Branntweins in einem Reagensglas mit 1 cm³ einer frisch bereiteten 10 %igen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin versetzt und die entstandene gelbe Färbung nach 15′ mit gleich behandelten Lösungen von Acetaldehyd in 30 %igem Alkohol oder aber mit Farbstofftyplösungen verglichen werden.

Zur Herstellung dieser Farbstofftypen verwendet man nach *Enz* «Metanilgelb» und «Tropäolin cryst.», und zwar von beiden Farbstoffen wässrige Lösungen von 2 ‰ Gehalt, die man filtriert und nach Vorschrift des *Lebensmittelbuches* zu den weitern Verdünnungen und Mischungen benützt. Man erhält so eine Typenskala, welche Aldehydgehalten von maximal 5,0 ‰ bis minimal 0,02 ‰ entspricht und welche — in Reagensgläsern eingeschmolzen und vor Licht geschützt — jahrelang unverändert haltbar sein soll.

Ich stellte mir die Aufgabe, diese *colorimetrische Aldehydbestimmungsmethode* einer genauern Prüfung zu unterwerfen und sie ausserdem mit einer andern, weiter unten zu beschreibenden *titrimetrischen Methode* zu vergleichen.

In Ausführung des 1. Teils meiner Arbeit stellte ich mir Typen aus Metanilgelb und Tropäolin, welche Farbstoffe mir vom bernischen Kantonschemiker gütigst zur Verfügung gestellt wurden, genau nach

[1]) Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 341 (1917).

Vorschrift her. Als ich meine Typen mit den *Enz*schen Standarttypen verglich, zeigten sich bedeutende Unterschiede, wie Tabelle 1 dies veranschaulicht.

Tabelle 1.

Typ Enz	Typ Müller
‰	‰
3,5	5
2,5	4
2	3
1	2
0,8	1,0
0,6	0,8
0,5	0,6
0,4	0,5

Der Grund für diese Verschiedenheit liegt darin, dass ich meine Typen mit Farbstoffen anderer Provenienz herstellte als *Enz*, der — wie er mir privatim mitteilte — «Metanilgelb» und «Tropäolin cryst. OO», beides Marke «Ciba», verwendet hatte. Da nämlich diese beiden Farbstoffe keine eindeutigen chemischen Individuen sind, sondern je nach ihrer Herkunft in Nuance und Stärke variieren, ist es unbedingt nötig zur Bereitung der Typlösungen dieselben Farbstoffe wie *Enz* zu benützen. Als ich dies tat, erhielt ich mit den *Enz*schen genau übereinstimmende Typen.*)

Sollte sich das Tropäolin cryst. in der vorgeschriebenen Menge Wasser nicht klar lösen, so macht man die Lösung nur halb so stark (statt 2‰ nur 1‰). Zur Herstellung von Lösung K (siehe Lebensmittelbuch) muss dann natürlich die doppelte Menge Tropäolinlösung (3,4 cm^3) verwendet werden.

Ein wesentlicher Faktor zum Gelingen der Reaktion ist die Verwendung einer für jede Versuchsreihe frisch bereiteten 10%igen Metaphenylendiaminchlorhydratlösung. Dieselbe soll fast farblos oder höchstens ganz schwach rötlich gefärbt sein. Die Firma C. A. F. Kahlbaum liefert in Flaschen eingeschmolzen ein rein-weisses «Phenylendiaminhydrochlorid (meta)», welches vor Licht geschützt sich unverändert hält. Dagegen wurde mir ein älteres Mercksches Präparat in Originalpackung vorgelegt, das stark grau-violett gefärbt und somit für colorimetrische Bestimmungen unbrauchbar war. Mitunter kann man sich, wenn kein ganz reines Salz zur Verfügung steht, so helfen, dass man die 10%ige Metaphenylendiaminchlorhydratlösung mit etwas Tierkohle schüttelt und filtriert, wobei ein absolut klares Filtrat resultiert, da alle störenden Verunreinigungen zurückgehalten werden.

*) Ich möchte an dieser Stelle den Herren Enz und Dr. Vegezzi bestens danken für ihre bereitwillige Ueberlassung von Farbstoffmaterial, sowie für verschiedene diese Arbeit fördernde Angaben.

Bevor ich an die Aldehydbestimmung in Branntweinen herantrat, verglich ich meine Farbstofftypen mit der gelben Färbung, welche Acetaldehydlösungen geben, wenn sie in gleicher Weise, wie es das Lebensmittelbuch für Branntweine vorschreibt, mit Metaphenylendiaminchlorhydrat versetzt werden. Acetaldehydlösungen bekannten Gehaltes wurden wie folgt hergestellt:

Da der Acetaldehyd schon bei 20,8° C siedet, wird er in zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt. Nachdem das Gewicht eines gefüllten Röhrchens festgestellt war, wurde die Spitze desselben unter 30%igem, in einem Becherglase befindlichem Alkohol abgebrochen, so dass der Aldehyd ausströmte und sich im Alkohol löste. Das Alkohol-Aldehydgemisch wurde hierauf in einen Messkolben übergeführt und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Aus der durch Zurückwägen des leeren Röhrchens ermittelten Aldehydmenge liess sich der prozentuale Aldehydgehalt der Lösung berechnen. Derselbe wies jedoch nie den theoretischen Wert auf, da bei der äusserst leichten Flüchtigkeit des Aldehyds Verluste beim Umfüllen unvermeidlich sind.

In den so hergestellten Lösungen bestimmte ich den Aldehydgehalt mittels meiner Farbstofftypen colorimetrisch, wandte aber ausserdem noch eine andere Methode an, von der jetzt ausführlich die Rede sein soll.

Diese Aldehydbestimmungsmethode wird schon im Jahr 1917 von *Hœpner*[2]) in seiner Arbeit: «Bestimmung des Aethylalkohols bei Gegenwart flüchtiger Stoffe, insbesondere von Aldehyd und Aceton, und die gleichzeitige Bestimmung der letzteren» beschrieben und beruht auf der Umsetzung des Aldehyds mit Hydroxylaminchlorhydrat zu Aldoxim unter Abspaltung von Wasser und Freiwerden von Salzsäure.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3COH + NH_2OH \cdot HCl = CH_3CH : NOH + H_2O + HCl$$

Die freigewordene Salzsäure wird mit Alkali unter Verwendung von Methylorange als Indikator titrimetrisch bestimmt.

Gemäss obiger Reaktionsgleichung bestehen folgende Beziehungen:

1 Molekül Aldehyd = 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat = 1 Molekül Salzsäure.

In Gewichtsteilen ausgedrückt:

$$44{,}032 \text{ g } CH_3COH = 36{,}47 \text{ g } HCl = 40{,}06 \text{ g } NaOH = 1000 \text{ cm}^3 \tfrac{n}{1} \text{ NaOH}$$

$$1 \text{ cm}^3 \tfrac{n}{1} \text{ NaOH} = 0{,}044 \text{ g } CH_3COH$$

$$1 \text{ cm}^3 \tfrac{n}{2} \text{ NaOH} = 0{,}022 \text{ g } CH_3COH.$$

Nach *Hœpner* wird die Aldehyd-haltige Lösung in eine 10%ige $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung einfliessen gelassen und nach Verlauf von 1 Stunde die freigewordene Salzsäure unter Verwendung von 2 Tropfen Methylorange (1‰) titriert.

---

[2]) Z. U. N. G., Bd. 34, 453 (1917).

Der Verbrauch der stets etwas hydrolytisch gespaltenen und deshalb sauer reagierenden Hydroxylaminchlorhydratlösung an Lauge muss in einem blinden Versuch ermittelt und in Abzug gebracht werden.

Im selben Jahre haben die *Lonzawerke* eine Vorschrift zur «Bestimmung des Aldehyds und des Acetals im Rohalkohol» aufgestellt, welche im Grossen und Ganzen mit der *Hœpner*'schen Methode übereinstimmt. Als Reagentien werden hier verwendet:

10 %ige $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung, $\frac{n}{2}$ KOH, $\frac{n}{2}$ H_2SO_4, Methylorange.

Beträgt der erwartete Gesamtaldehyd a %, so werden $1^1/_2$ a cm³ Hydroxylaminchlorhydratlösung neutralisiert und genau 5 cm³ des neutralen Alkohols eingerührt. Nach 10′ wird die freigewordene Säure mit der Lauge titriert.

Später modifizierten die *Lonzawerke* die Methode etwas, indem sie $\frac{n}{2}$ KOH durch $\frac{n}{2}$ NaOH ersetzten, und da ich nach dieser abgeänderten Vorschrift arbeitete, sei sie hier in extenso wiedergegeben.

«10 cm³ einer höchstens 5 %igen Acetaldehydlösung in 30 %igem Alkohol werden gegen Methylorange neutralisiert und im Erlenmeyerkolben mit 7,5 cm³ einer 10 %igen $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung versetzt, deren Verbrauch an $\frac{n}{2}$ NaOH man vorher genau ermittelt hat (Blinder Versuch.) Der Kolben wird verschlossen $^1/_2$ Stunde beiseite gestellt und nach Ablauf dieser Zeit mit $\frac{n}{2}$ NaOH die freigewordene HCl titriert. Von der Anzahl der verbrauchten cm³ $\frac{n}{2}$ NaOH ist das Resultat des blinden Versuches abzuziehen. Ein grosser Ueberschuss an Hydrolaminchlorhydrat ist zu vermeiden, da der Umschlagspunkt mit Methylorange infolge Anwesenheit von salzsaurem Hydroxylamin nicht scharf genug ausfällt».

Reif[3] versuchte die «Hydroxylaminhydrochloridmethode», wie er sie nennt, für die Bestimmung des Acetons in mit vergälltem Alkohol bereiteten Trinkbranntweinen zu verwerten und zwar mit positivem Erfolg.

Ich bezeichne diese Methode kurz als *Titrationsmethode.*

In Tabelle 2 sind die Werte zusammengestellt, die ich in selbst hergestellten Acetaldehydlösungen nach der *colorimetrischen Methode* einer- und der *Titrationsmethode* andrerseits gefunden habe.

Aus dieser Tabelle ersieht man folgendes:

Die *colorimetrische Methode* liefert bei niedrigen Aldehydgehalten (unter 1,0 ‰) mit den berechneten übereinstimmende Werte; bei relativ hohen Gehalten sind die gefundenen Zahlen durchwegs zu hoch. Es liegt dies in der Natur der Methode begründet, indem die Genauigkeit einer colorimetrischen Messung, wenn sie nicht mit den feinsten Apparaten (Colorimeter Dubosq z. B.) ausgeführt wird, mit steigender Verdünnung wächst. In Spirituosen, für welche die colorimetrische Methode speziell gilt, handelt es sich ja in der Regel um geringe Aldehyd-

[3]) Z. U. N. G., Bd. 42, 80 (1921).

gehalte. Und für diese Zwecke hat sie sich, wie wir gleich sehen werden, auch nach meinen Befunden als recht geeignet erwiesen.

Tabelle 2.

Berechneter Aldehydgehalt in ‰	Gefundener Aldehydgehalt in ‰	
	Colorimetrisch	Titrimetrisch
3,4	4,2	3,4
3,0	4,0	2,8
2,3	2,8	2,3
2,1	2,5	2,0
2,0	3,0	1,7
1,4	2,0	1,4
1,0	1,0	1,0
0,50	0,50	0,70
0,50	0,40	0,44
0,45	0,45	0,44
0,30	0,25	0,30
0,25	0,20	0,18
0,24	0,29	0,22
0,13	0,09	0,11
0,12	0,12	0,11
0,10	0,10	0,09
0,10	0,08	0,09

Im Gegensatz hiezu eignet sich die *Titrationsmethode* besonders für höhere Gehalte, versagt aber völlig bei sehr niedrigen (unter 0,1‰), wie aus folgender Tabelle deutlich hervorgeht.

Tabelle 3.

Berechneter Aldehydgehalt in ‰	Gefundener Aldehydgehalt in ‰	
	Colorimetrisch	Titrimetrisch
8,3	—	8,3
6,9	—	6,9
5,0	> 5,0	4,8
4,2	> 5,0	4,1
4,0	> 5,0	3,8
0,09	0,06	0,0
0,08	0,06	0,0
0,07	0,07	0,0
0,05	0,05	0,0
0,05	0,04	0,0
0,04	0,03	0,0
0,02	0,03	0,0
0,02	0,01	0,0

Sehr kleine Aldehydmengen (unter 0,1‰) lassen sich deshalb nicht titrimetrisch bestimmen, weil sie so wenig Salzsäure aus dem Hydro-

xylaminchlorhydrat freimachen, dass zur Titration derselben nicht mehr Lauge verbraucht wird als beim blinden Versuch.

Ich hoffte eine Verbesserung der Methode und ihre Anwendbarkeit auch bei kleinen Aldehydgehalten dadurch zu erzielen, dass ich zur Titration der Salzsäure statt $\frac{n}{2}$ NaOH $\frac{n}{10}$ NaOH benützte. Der gewünschte Erfolg trat aber leider nicht ein. Das Volumen der Titrationsflüssigkeit wurde freilich vermehrt, und es konnte genauer abgelesen werden, dafür war aber der Umschlag von rot nach gelb bedeutend weniger scharf, so dass leicht übertitriert wurde.

Es ist Sache der Uebung den Umschlagspunkt, der nicht ein reines Gelb ist, sondern etwas ins Rötliche spielt, genau zu erkennen. Als Vergleichslösung dient, wie schon *Reif*[4]) angibt, die zum blinden Versuch verwendete, neutralisierte $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung, welche die richtige Farbnuance zeigt.

Nachdem nun die Brauchbarkeit der beiden Aldehydbestimmungsmethoden geprüft und die Grenzen ihrer Verwendbarkeit festgestellt waren, machte ich sie dem eigentlichen Zweck meiner Arbeit dienstbar, indem ich sie bei einer grösseren Zahl von Branntweinen zur Ermittlung ihres Aldehydgehaltes benutzte.

Bei der *colorimetrischen Methode* wurde nach dem Lebensmittelbuch verfahren mit der einzigen Abänderung, dass die Branntweine in ihrer natürlichen Gradstärke verwendet und nicht auf einen Alkoholgehalt von 30 % verdünnt wurden. Bei diesbezüglichen Versuchen stellte es sich nämlich heraus, dass der Aldehydgehalt, im ursprünglichen und im verdünnten Branntwein bestimmt, genau gleich ausfällt, wenn er nach Vorschrift des Lebensmittelbuches in cm^3 pro L absoluten Alkohols umgerechnet wird. (Siehe Nachtrag.)

Gefärbte Branntweine (Rhum, Cognac) müssen zuerst zur Entfernung des Farbstoffes soweit als möglich abdestilliert werden, worauf dann das Destillat zur Aldehydbestimmung verwendet wird. Das Lebensmittelbuch gibt dies — weil selbstverständlich — nicht ausdrücklich an.

Die *Titrationsmethode* wurde auf die Branntweine in gleicher Weise angewandt, wie es oben in Bezug auf die Aldehydlösungen beschrieben ist.

Die nach den beiden Methoden ermittelten Werte für den *Aldehydgehalt in cm^3 pro L absolut. Alkohols* stimmen fast durchweg sehr gut miteinander überein. Grössere Differenzen treten einzig bei den Branntweinen mit relativ hohem Aldehydgehalt auf, wo der direkt ermittelte, auf den Branntwein bezogene Gehalt 1,0 ‰ übersteigt. (Die mit * bezeichneten Branntweine Nr. 4, 7, 12 und 14.)*)

---

[4]) L. c.

*) Nach dem früher Gesagten ist in diesen Fällen die colorimetrische Bestimmung unsicher und sind die darauf basierenden Zahlen wahrscheinlich zu hoch. Die titrimetrisch ermittelten Werte dürften hier die richtigen sein.

Tabelle 4.

Nr.	Branntwein	Alkoholgehalt in Vol. %	Aldehydgehalt in ‰ (auf den Branntwein bezogen)		Aldehydgehalt in cm³ pro Liter absoluten Alkohols	
			Colorimetrisch	Titrimetrisch	Colorimetrisch	Titrimetrisch
1	Weinhefebranntwein . .	50,5	0,25	0,27	0,5	0,5
2	Trusen	51,0	0,10	0,15	0,2	0,3
3	Treberbranntwein . . .	50,8	0,22	0,13	0,4	0,3
*4	Marc fine Beaujolaise .	48,0	3,05	1,70	6,4	3,5
5	Cognac vieux	43,4	0,18	0,19	0,4	0,4
6	Obstbranntwein . . .	47,0	0,60	0,50	1,3	1,1
*7	» . . .	48,5	1,50	1,00	3,1	2,1
8	Obstbranntwein aus Most	48,5	0,09	0,13	0,19	0,27
9	Obsttrester	67,2	0,85	0,68	1,3	1,0
10	»	66,6	0,60	0,40	0,9	0,6
11	»	50,0	0,25	0,24	0,5	0,5
*12	Aepfeltrester	54,5	1,25	0,75	2,3	1,4
13	Pommes	52,2	0,30	0,35	0,6	0,7
*14	Birntrester	53,0	1,60	1,00	3,0	2,0
15	Kirsch	48,5	0,05	0,07	0,10	0,14
16	Rhum	44,4	0,18	0,15	0,4	0,3

Die Vorschrift des Lebensmittelbuches, den Gehalt an Aldehyden mit 2 Dezimalen anzugeben, hat nur einen Sinn, wenn dieser Gehalt (auf den Branntwein bezogen), unter 0,1 ‰ liegt. Denn nur in diesem Falle liegen die Vergleichstypen so nahe beisammen, dass die Farbnuance der zu untersuchenden Lösung noch auf Hundertstel ‰ genau bestimmt werden kann. Liegt der Aldehydgehalt des Branntweins aber über 0,1 ‰ und übersteigt er gar 1,0 ‰, so ist die genaue Bestimmung der 2. Dezimale unmöglich, da die Intervalle zwischen den einzelnen Vergleichstypen hier Zehntel oder gar Ganze ‰ betragen. Deshalb habe ich auch nur bei den an Aldehyd sehr armen Branntweinen Nr. 8 und Nr. 15 zwei Dezimalen angegeben, bei allen andern nur eine.

Die *Titrationsmethode* schreibt vor die Aldehydlösung, die in den meisten Fälle infolge teilweiser Oxydation des Aldehyds sauer reagieren wird, vor dem Zusatz des Hydroxylaminchlorhydrats zu neutralisieren.

Die von mir untersuchten Branntweine reagierten gegen Methylorange weder sauer noch neutral sondern alkalisch und verbrauchten eine, wenn auch kleine Menge Säure, bis der Neutralpunkt erreicht war. Wahrscheinlich ist ein Gehalt an organischen Basen der Grund hiefür. *Reif*[5]) hat nämlich nachgewiesen, dass Pyridin z. B. eine bestimmte Menge der aus dem Hydroxylaminchloridhydrat freiwerdenden Säure bindet und dadurch bei der Titration mit Natronlauge falsche Analysenresultate verursacht. Deshalb entfernt er zuvor das Pyridin.

Es ist unbedingt nötig den Branntwein vor der Analyse zu neutralisieren. Unterlässt man dies, so dient die durch Einwirkung des Aldehyds

[5]) L. c.

aus dem Hydroxylaminchlorhydrat in Freiheit gesetzte Salzsäure zur Neutralisation und geht somit für die Titration verloren, infolgedessen der Aldehydgehalt zu niedrig gefunden wird. Eine *genaue* Neutralisation ist recht schwierig, da der Neutralpunkt — wie schon oben gesagt — schwer zu erkennen ist. Wird derselbe nur etwas überschritten, reagiert also der zur Titration gelangende Branntwein nur eine Spur sauer, so fallen die Aldehydwerte zu hoch aus.

Bei der *colorimetrischen* Methode fällt die Neutralisation des Branntweins und damit eine mögliche Fehlerquelle weg; deshalb und wegen der schon oben erwähnten Schwierigkeit, sehr geringe Aldehydmengen sicher zu titrieren, gebe ich der *colorimetrischen* Methode in der Branntweinanalyse den Vorzug.

Ich versuchte eine grössere Genauigkeit der *titrimetrisch* ermittelten Werte dadurch zu erzielen, dass ich den Aldehydgehalt anreicherte. Und das hoffte ich durch Fraktionierung des Branntweins zu erreichen.

In der Branntweinanalyse ist die fraktionierte Destillation schon lange gebräuchlich. Für die Charakterisierung gewisser Branntweine wie Rhum, Cognac etc. ist sie nach *Micko*[6]) die wichtigste Bestimmung; denn durch sie ist es möglich, die einzelnen Ester, ätherischen Oele und sonstigen Riechstoffe auf bestimmte Fraktionen zu konzentrieren und diese am Geruch zu erkennen.

In jüngster Zeit hat *Bonifazi*[7]) die fraktionierte Destillation ganz allgemein auf die Branntweine angewandt. Er hat in den einzelnen Fraktionen nicht nur die Sinnenprüfung vorgenommen, sondern — und das war das prinzipiell Neue — Säure und Ester bestimmt. Das Auftreten eines «Maximums» im Estergehalt in der 4. oder 5. Fraktion dient — mit gewissen Einschränkungen — Bonifazi als Kriterium für die Qualität des untersuchten Branntweins. Im übrigen muss auf die interessante Originalarbeit verwiesen werden. *Hoepner*[8]) hatte mit Erfolg bei der Bestimmung sehr geringer Aldehyd- und Acetonmengen das Fraktionierverfahren angewandt.

Ich ging folgendermassen vor:

100 cm^3 Branntwein von bekannter Gradstärke wurden unter Benutzung eines 3-kugeligen Destillieraufsatzes langsam abdestilliert und 9 Fraktionen à 10 cm^3 in kurzen Reagensröhrchen von gleicher Weite aufgefangen, während ein Rückstand von 10 cm^3 im Destillationskolben verblieb. Das 1. Reagensrohr enthielt 3 cm^3 Wasser, in welches der Vorstoss eintauchte, damit der wohl zur Hauptsache zu Beginn der Destillation übergehende Aldehyd aufgefangen würde und nicht gasförmig entweichen könnte. Ist der Branntwein stark gefärbt (Rhum oder Cognac),

[6]) Z. U. N. G., Bd. 16, 433 (1908); Bd. 19, 305 (1910).

[7]) Diese Mitteilungen, Bd. 13, 69 (1922).

[8]) L. c.

so müssen zur Entfernung des Farbstoffes 100 cm³ möglichst weit abdestilliert, das Destillat mit H_2O auf 100 cm³ ergänzt und damit die fraktionierte Destillation vorgenommen werden.

5 Branntweine wurden in eben beschriebener Weise fraktioniert und die einzelnen Fraktionen sowohl *colorimetrisch* als auch *titrimetrisch* auf ihren Aldehydgehalt untersucht.

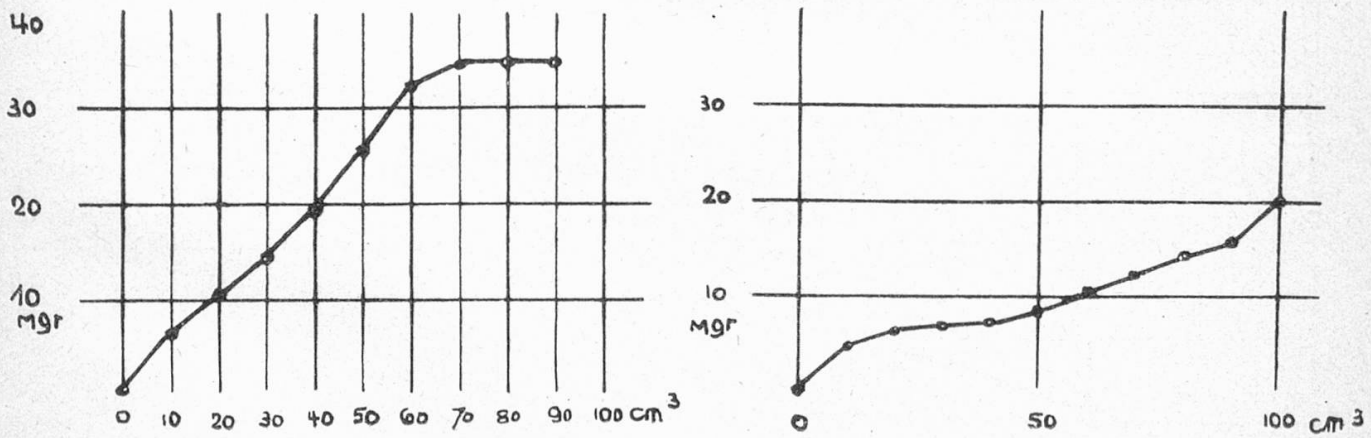
Die hiebei gefundenen Werte sind aus untenstehenden Kurven ersichtlich.

Auf der Abscissenaxe sind die 9 Fraktionen plus Rückstand (Total 100 cm³ Branntwein) aufgetragen, während auf der Ordinatenaxe die zugehörigen Aldehydgehalte in mgr verzeichnet sind. Jeder einzelne Kurvenpunkt gibt somit den Aldehydgehalt an, der zu einem bestimmten Zeitpunkt der Destillation d. h. in einer bestimmten Fraktion vorhanden ist.

In Kurve links sind jeweils die nach der *colorimetrischen Methode* ermittelten, rechts die nach der *Titrationsmethode* gefundenen Werte verzeichnet.

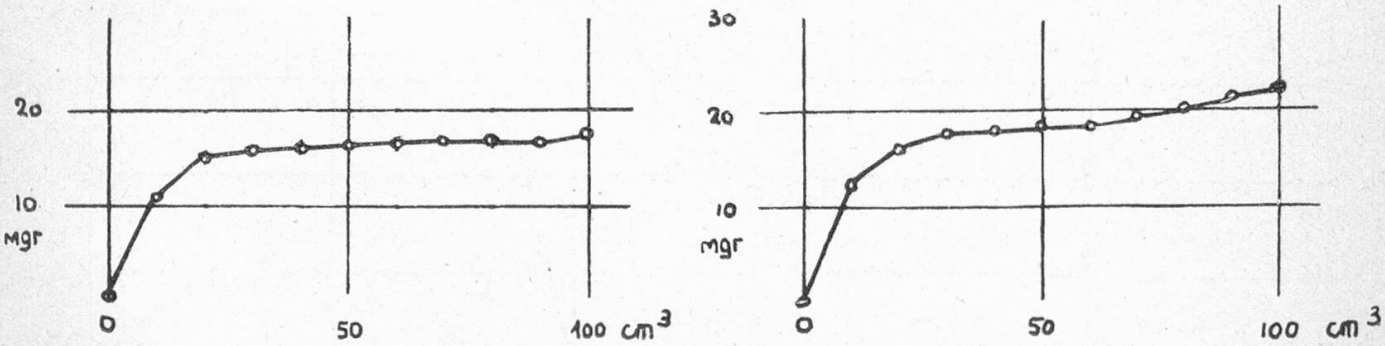
Weinhefebranntwein.

Colorimetrisch (c) Titrimetrisch (t)

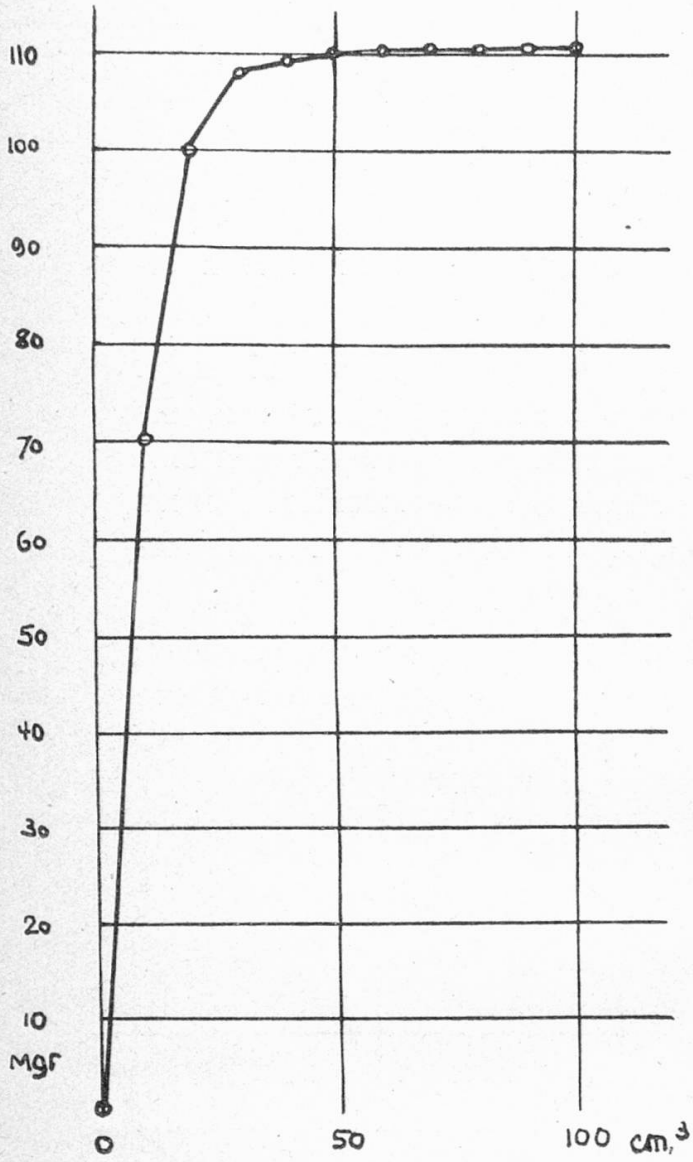


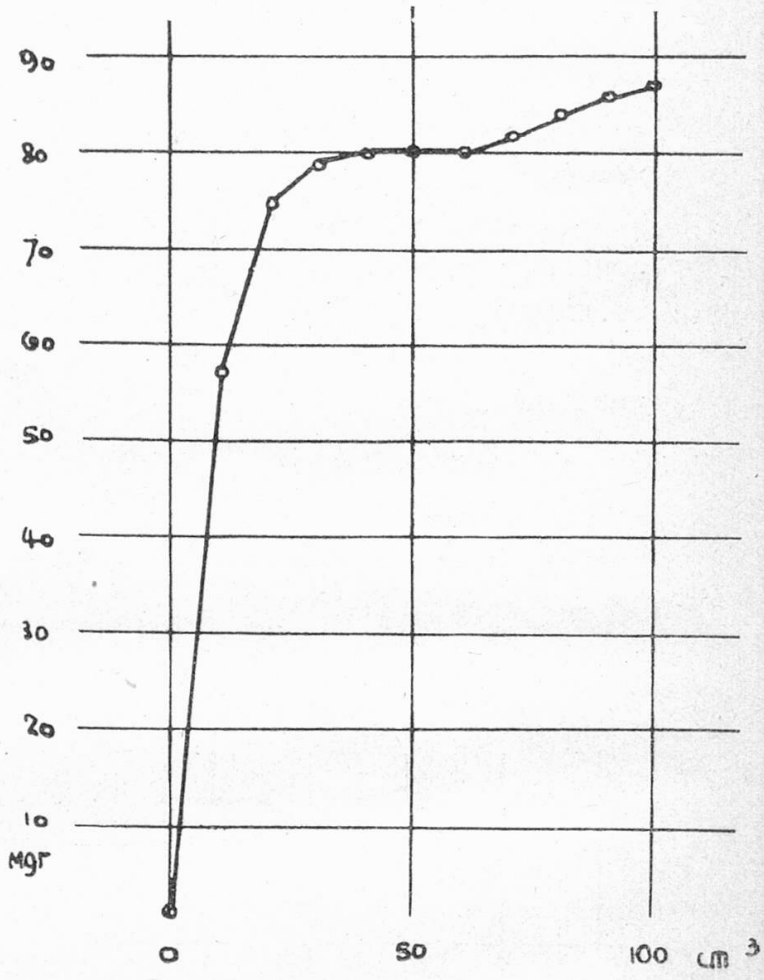
Cognac fine champagne.

(c) (t)

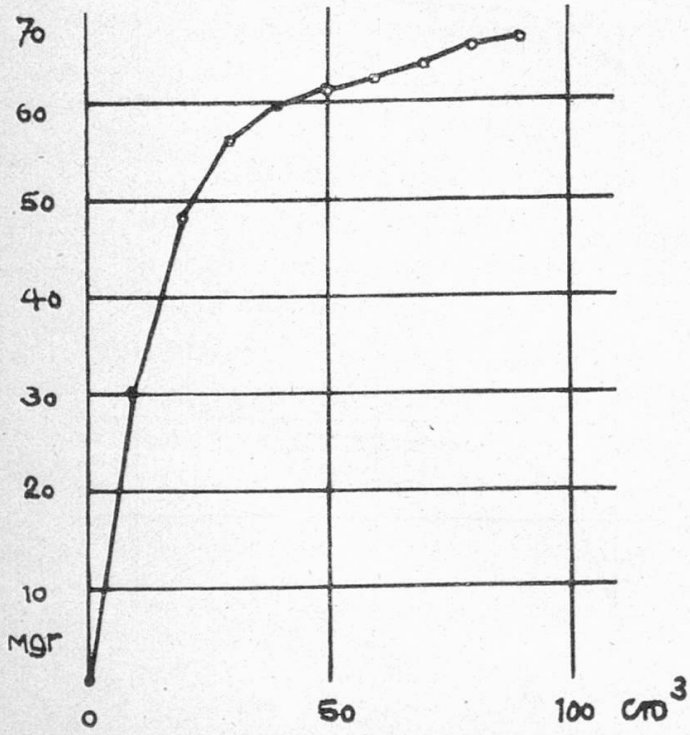


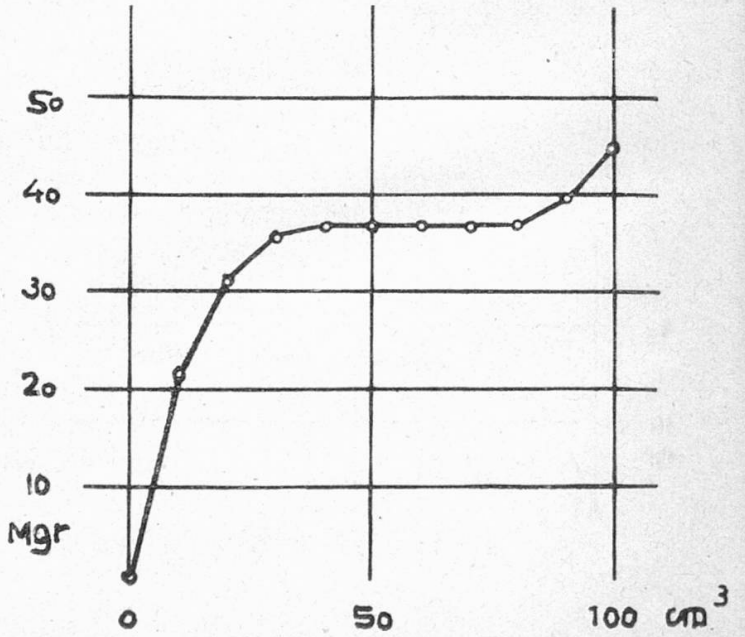
(c) Obstbranntwein. (t)





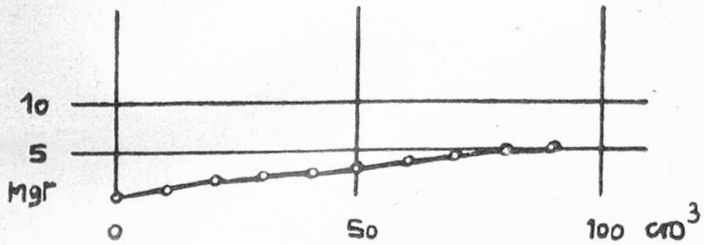
(c) Obsttrester. (t)



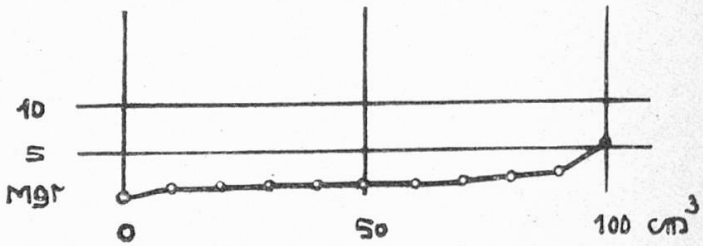


Kirsch.

(c)



(t)



Obige Kurven steigen — mit Ausnahme derjenigen für Kirsch, das einen sehr geringen Aldehydgehalt hat — im Anfang stark an, gehen in ihrem weitern Verlauf der Abscissenaxe parallel, um dann zum Schluss nochmals anzusteigen. Das besagt, dass der Aldehyd sich in den ersten Fraktionen vorfindet, in den mittleren ganz oder beinahe fehlt und erst wieder im Rückstand auftritt.

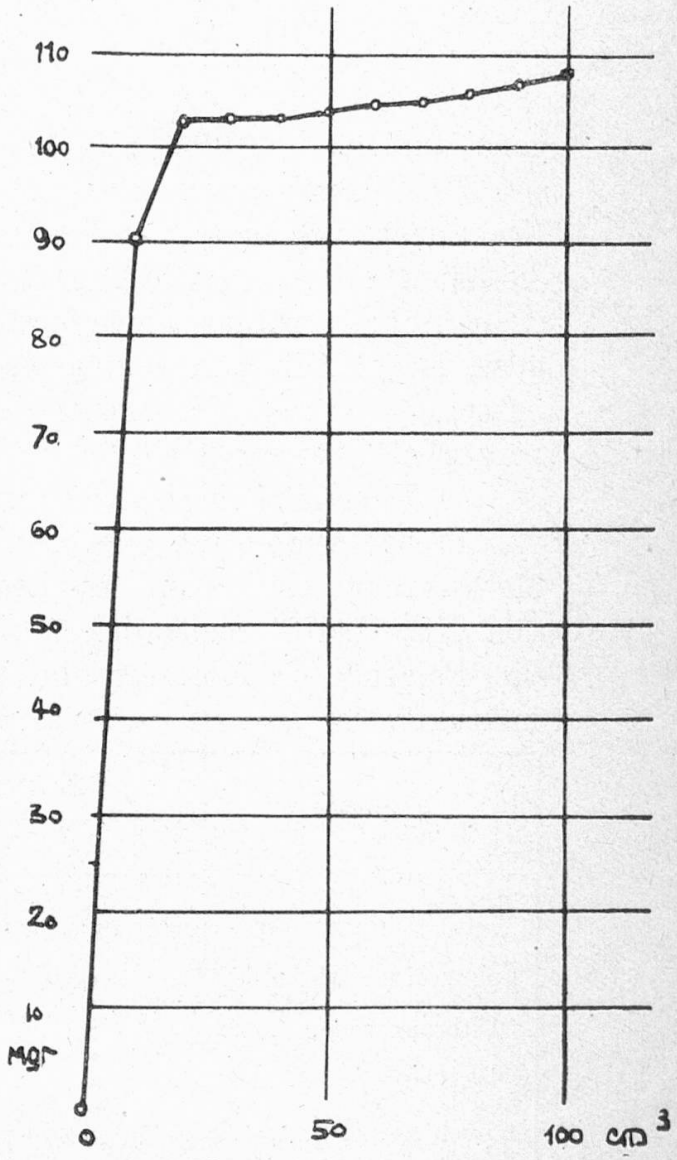
Wird eine Lösung von reinem Acetaldehyd in 30%igem Alkohol in gleicher Weise fraktioniert, der Aldehydgehalt der einzelnen Fraktionen bestimmt und in einer Kurve wiedergegeben, so verläuft diese ähnlich wie die Branntweinkurven. Sie steigt zuerst stark an und geht dann fast horizontal weiter.

Berechneter Aldehydgehalt = 1,22‰.

Gefundener Aldehydgehalt (Fraktionen + Rückstand) = 1,09‰.

(Siehe nebenstehende Kurve.)

(Titrimetrisch)



Die colorimetrische und die titrimetrische Untersuchung der *einzelnen Fraktionen* wurde ganz gleich wie diejenige der *nicht fraktionierten Branntweine* ausgeführt. Aber da der Branntwein durch die Fraktionierung gleichsam in seine einzelnen Glieder zerlegt wird, so lassen sich hiebei viel feinere Beobachtungen machen, die dann ihrerseits einen tieferen Einblick in die Natur des untersuchten Objektes gewähren.

a) Colorimetrische Untersuchung.

Während die Färbung des *Weinhefebranntweins* und des *Cognacs*

mit Metaphenylendiaminchlorhydrat rein gelb war, was nur die Anwesenheit von Acetaldehyd bewies, waren die *einzelnen Fraktionen* nach Zusatz des Farbstoffes nicht nur in der Intensität, sondern auch in der Farbnuance ganz verschieden. Die Intensität ist der Aldehydmenge proportional, die Farbnuance aber wechselt mit der Natur des Aldehyds.

Tabelle 5.

Branntwein	Färbung der einzelnen Fraktionen mit Metaphenylendiaminchlorhydrat								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Weinhefebranntwein .	gelb	rötlich	rötlich	rötlich	rötlich	rötlich	gelb	gelb	farblos
Cognac fine champagne	gelb	gelb	gelb	rötlich	rötlich	gelb	gelb	farblos	farblos

Meiner Ansicht nach besagen diese Färbungen in Bezug auf den *Weinhefebranntwein* folgendes: Während die Fraktionen 1,7 und 8 vermutlich Acetaldehyd enthalten, sind in den Fraktionen 2—6 höchst wahrscheinlich andere Aldehyde der Fettreihe oder der aromatischen Reihe (Furfurol) vorhanden, deren Färbung mit Metaphenylendiaminchlorhydrat sich mit den Typen, die ja mit Acetaldehyd eingestellt sind, gar nicht vergleichen lässt.

Für *Cognac* liegen die Verhältnisse, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, ganz ähnlich.

Beim *Obstbranntwein*, *Obsttrester* und *Kirsch* dagegen färbten alle Fraktionen sich mit dem Farbstoff gelb, was darauf hindeutete, dass sie sämtlich Acetaldehyd enthalten. Als ich nach beendeter colorimetrischer Prüfung die Einzelfraktionen des *Obsttresters* zusammengoss, erhielt ich eine rein-gelbe Lösung, deren Farbe dem Typ 0,7 ‰ entsprach, was mit der Summe der Einzelergebnisse (0,66 ‰ laut Kurve) vorzüglich übereinstimmte.

b) Titrimetrische Untersuchung.

Hiebei wurden die einzelnen Fraktionen nach Zusatz je 1 Tropfens Methylorange (1 ‰) auf ihre Reaktion geprüft, da sie ja vor der Zugabe von $NH_2OH \cdot HCl$ neutralisiert werden mussten.

Folgende Tabelle zeigt die dabei auftretende Färbung, welche sehr instruktiv ist.

Tabelle 6.

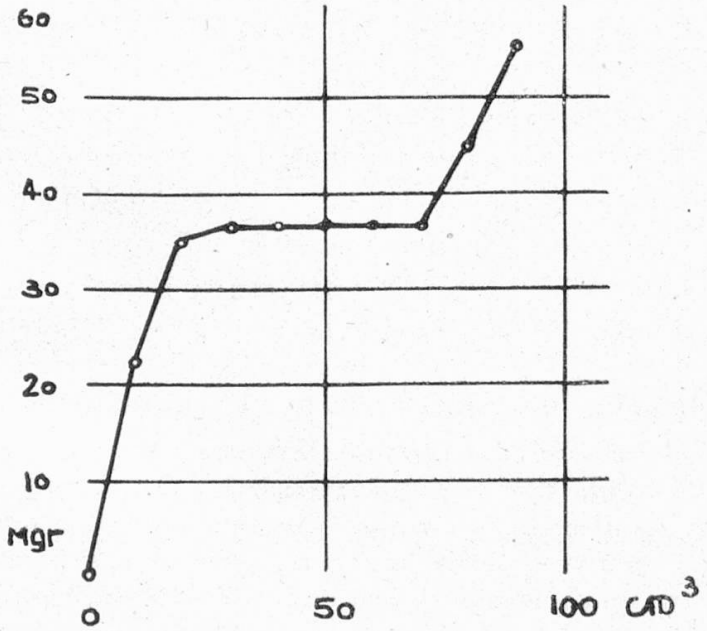
Branntwein	Farbe der einzelnen Fraktionen und des Rückstandes mit Methylorange									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Rückstand
Weinhefebranntwein .	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	orange	rot	rot	rot
Cognac fine champagne	»	»	»	»	»	orange	rot	»	»	»
Obstbranntwein . .	»	»	»	»	»	gelb	»	»	»	»
Obsttrester	»	»	»	»	»	»	gelb	gelb	»	»
Kirsch	»	»	»	»	»	orange	rot	rot	»	»

Die organischen Basen, welche — wie schon früher gesagt — vermutlich die alkalische Reaktion der Branntweine gegen Methylorange verursachen, gehen mit den ersten Fraktionen über. Die mittleren Fraktionen reagieren in der Regel neutral, während die letzten und der Rückstand, in denen sich die Säuren des Branntweins vorfinden, saure Reaktion zeigen.

Otto Mayer[9]) empfiehlt zur Bestimmung des Acetons im Harn eine Methode, deren Prinzip dasjenige der von mir benutzten Titrationsmethode ist. *Mayer* destilliert den Harn unter Zusatz von Schwefelsäure und fängt das Destillat in einer gegen Methylorange neutralisierten $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung auf, indem er den Vorstoss in diese Lösung eintauchen lässt. Dadurch wird jeglicher Verlust an Aceton vermieden, da dieser im Moment des Uebergehens mit dem $NH_2OH \cdot HCl$ unter Bildung des Ketoxims reagiert. Was für Aceton gilt, musste natürlich auch für Aldehyd Geltung haben. Deshalb war es von Interesse zu prüfen, ob mit und ohne Beobachtung dieser Vorsichtsmassregel die gleichen Aldehydwerte resultieren würden.

Um das zu entscheiden, machte ich in dem schon untersuchten *Obsttrester* eine Aldehydbestimmung nach *Mayer*[10]) und ging dabei wie folgt vor:

100 cm^3 Branntwein säuerte ich mit Phosphorsäure an; den Zusatz von Schwefelsäure vermied ich, weil ich befürchtete, es könnte in der Hitze aus derselben SO_2 entstehen und Aldehyd binden. Ich destillierte und fing die einzelnen Fraktionen à 10 cm^3 in je 10 cm^3 neutralisierter $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung auf. Nach 1-stündigem Stehenlassen titrierte ich in jeder Fraktion die freigewordene Salzsäure mit $\frac{n}{2}$ NaOH.



[9]) Ztschr. f. physiolog. Chemie, Bd. CIV, 220 (1919).
[10]) L. c.

Aus der Kurve ersieht man den Gehalt der einzelnen Fraktionen, sowie den Totalgehalt an Aldehyd. Sie verläuft im Wesentlichen gleich wie die oben unter Obsttrester (titrimetrisch) verzeichnete und beweist, dass auch ohne Vorlage von $NH_2OH \cdot HCl$ keine in Betracht fallenden Aldehydmengen entweichen. Somit sind meine früher gefundenen Werte und die oben wiedergegebenen Kurven, die auf ihnen basieren, richtig.

Schlussätze.

1. Zur Aldehydbestimmung in Branntweinen eignet sich die Methode des *Lebensmittelbuches (Colorimetrische Methode)* gut, wenn die Typlösungen aus denselben Farbstoffen («Mentanilgelb» und «Tropäolin cryst. OO», beides Marke «Ciba») hergestellt werden, die *Enz**) gebraucht hatte, und wenn ganz reines Metaphenylendiaminchlorhydrat verwendet wird.

2. Der gefundene Aldehydgehalt wird durch Multiplikation mit $\frac{100}{\text{Alkoholgehalt in Vol.}\%}$ in cm^3 pro L absoluten Alkohols umgerechnet; liegt er unter 0,1 ‰, so wird er mit 2 Dezimalen, sonst mit 1 Dezimale angegeben.

3. Bei relativ hohen Aldehydgehalten (über 1,0 ‰) wird die *colorimetrische* mit Vorteil durch die *titrimetrische Methode* ersetzt.

4. Die fraktionierte Destillation und die colorimetrische und titrimetrische Untersuchung der einzelnen Fraktionen gewährt einen tiefern Einblick in die Zusammensetzung der Branntweine.

Nachtrag.

Während der Drucklegung obiger Arbeit wurde mir ein Obstsprit von 94,35 Vol. % Alkoholgehalt zur Untersuchung auf Aldehyd übergeben. Im Gegensatz zu meinen frühern Befunden bei Branntweinen von Trinkstärke und geringem Aldehydgehalt fielen bei diesem hochgrädigen Produkt, je nachdem ich die Bestimmung im *unverdünnten* oder in dem auf *30 % herabgesetzten* Sprit vornahm, die colorimetrisch ermittelten Aldehyd-Werte verschieden aus und betrugen 2,5 resp. 1,2 cm^3 pro Liter absoluten Alkohols. Titrimetrisch fand ich 1,5 cm^3 pro L abs. Alk. und halte gemäss den Ergebnissen vorstehender Arbeit diesen Wert für den richtigen.

*) Da die «Gesellschaft für chemische Industrie» in Basel kaum mehr genau dieselben Farbstoffe liefern könnte, die *Enz* seinerzeit zur Herstellung der Standarttypen verwendet hatte, ist Herr Enz — wie er mir sagte — bereit, Interessenten von seinem Farbstoffvorrat in geringer Menge abzugeben. Wie man sich leicht überzeugen kann, kommt man ja mit 0,2 g Metanilgelb und einer noch viel kleineren Menge Tropäolin aus.