

Zum Nachweis von Methylalkohol nach Denigès

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **5 (1914)**

Heft 4

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984210>

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.

Nicht koaguliert wird die Säure durch Mineralsäuren, durch Alkalisalze, durch CaCl_2 , SrCl_2 , MgCl_2 , FeSO_4 , MnCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , CdCl_2 , HgCl_2 .

Einige dieser Salze, welche die freie Bassorinsäure nicht fällen, koagulieren wenigstens das Natronsalz der Säure. Es sind dies SrCl_2 , FeSO_4 , MnCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , ZnSO_4 . Eine Trübung erzeugt CaCl_2 . Nicht gefällt wird das Natriumsalz durch MgCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 .

Durch basische Farbstoffe wird Bassorinsäure koaguliert, nicht aber im Gegensatz zu Pektinsäure durch Eiweiss. Auch mit Tannin tritt keine Koagulation ein.

Zum Nachweis von Methylalkohol nach Denigès.

Von Th. von FELLEBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Bei der letztes Jahre erfolgten Revision des Kapitels Branntwein des schweizerischen Lebensmittelbuches wurde die Methode von *Denigès* zum Nachweis des Methylalkohols aufgenommen. Gegen diese Methode wandte sich *v. Buchka* in einem an der 12. Hauptversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker in Breslau gehaltenen Vortrage. In dem über die Hauptversammlung in der Zeitschrift für Nahrungs- und Genussmittel abgegebenen Bericht ¹⁾ steht darüber folgender Passus:

«Gegenstand zahlreicher und eingehender Untersuchungen ist in den letzten Jahren aber vor allem die Frage des Nachweises des Methylalkohols gewesen. Hier wird es nötig sein, die in Vorschlag gebrachten Verfahren zu prüfen und zu sichten und solche Verfahren auszuwählen, welche bei möglichst grosser Einfachheit doch den Nachweis des Methylalkohols mit voller Sicherheit gestatten. Es scheint mir zweifelhaft, ob das von den schweizerischen Chemikern vorgeschlagene Verfahren nach *Denigès* diesen Anforderungen in hinreichendem Masse genügt.»

In seinem Eigenbericht in die Chemikerzeitung schreibt der Vortragende ²⁾:

«An seine Stelle (an die Stelle des Verfahrens von *Riche* und *Bardy*) das neuerdings auch von schweizerischer Seite empfohlene Verfahren von *Denigès* (Verwendung einer durch Schwefligsäure entfärbten Fuchsinlösung) zu setzen, kann allerdings auch nicht vorgeschlagen werden. Denn auch dieses Verfahren kann zu Zweifeln Anlass geben, da nicht nur der aus dem Methylalkohol durch Oxydation erhaltene Formaldehyd, sondern auch zahlreiche andere Stoffe, wenn auch nicht alle in gleicher Weise, ein Färbung der Fuchsin-schwefligsäurelösung hervorrufen können.»

¹⁾ Ztschr. für Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1913, 26, 559.

²⁾ Chem. Ztg. 1912, 37, 889.

Leider hat *v. Buchka* es unterlassen, die «zahlreichen andern Stoffe», welche die Reaktion hervorrufen können, zu nennen. Es drängt sich einem die Vermutung auf, *v. Buchka* habe das Verfahren nicht selbst nachgeprüft, sondern spreche nur Bedenken aus, welche man gegen den Nachweis von Acetaldehyd mit Fuchsinschwefligsäure hegen kann. Nun aber wird die Reaktion nach *Denigès* unter wesentlich andern Bedingungen, nämlich in stark saurer Lösung, vorgenommen und da fallen jene Bedenken weg.

Wie an anderer Stelle ¹⁾ gezeigt wurde, gaben allerdings einzelne höhere Alkohole, nämlich Isobutylalkohol und Amylalkohol, tatsächlich eine Reaktion nach *Denigès*. Sie ist aber, wie daselbst gezeigt wurde, so gering, dass sie nicht zu Täuschungen Anlass geben kann. 5 % höhere Alkohole, und mehr werden in einem Branntwein selten zugegen sein, müssten eine Reaktion geben, durch welche $\frac{1}{20,000}$ Methylalkohol vorgetäuscht würde, eine Menge, die man aber nach *Denigès* nicht mehr direkt nachweisen kann und in der Regel auch nicht nachweisen will. Wo man aber die allerkleinsten Mengen, beispielsweise bis herab zu $\frac{1}{100,000}$, nachweisen will und sich dazu des vom Verfasser vorgeschlagenen Pottascheverfahrens ²⁾ bedienen will, schaden auch die höhern Alkohole nichts; denn sie werden durch die Pottasche ausgefällt und stören nicht in geringsten.

Weitere Branntweinbestandteile, welche als störend irgendwie in Betracht fallen könnten, sind mir nicht bekannt. Bei der Untersuchung von mancherlei verschiedenen Branntweinsorten wurde im Falle positiver Reaktion nach *Denigès* stets der Nachweis durch Bestimmung des Siedepunkts des Jodids geleistet, gelegentlich nach der Anreicherung des Methylalkohols durch Pottaschefällung; in allen Fällen fand man Uebereinstimmung beider Verfahren.

Ferner verweise ich auf die Abhandlung «Ueber den Ursprung des Methylalkohols in Trinkbranntweinen». ³⁾ Dort sind zahlreiche Drogen, Repräsentanten aus allen Gruppen der Membranine, erwähnt, welche nach dem etwas modifizierten Verfahren von *Denigès* auf Methoxyl geprüft worden sind. Nur in drei Klassen, bei Lignin, Pektin und Traganth, wurde Methoxyl gefunden; in allen drei Fällen bestätigte der Versuch nach *Zeisel* und die weitere Prüfung das Ergebnis nach *Denigès*. Im Falle des Pektins diente zudem die vergleichende Bestimmung nach beiden Verfahren zum Beweis, dass kein anderer Alkohol als Methylalkohol vorliegt. Es fand sich also in allen untersuchten Drogen nirgends ein Körper, welcher fälschlicherweise Methylalkohol nach dem Verfahren von *Denigès* vorgetäuscht hätte.

Aus der erwähnten Arbeit geht hervor, dass der Methylalkohol ein Abbauprodukt des Pektins ist. Es ist somit gar nicht zu verwundern, dass man ihn in zahlreichen Branntweinen antrifft. Es liegt nicht der geringste Grund vor, bei jedem positiven Nachweis von Methylalkohol in Branntwein einen Fehlschluss zu befürchten oder gar, wie ich es von einem Kollegen

¹⁾ Diese Zeitschrift, 1913, 4, 136.

²⁾ Diese Mitteilungen, 1913, 4, 141.

³⁾ Ebenda, 1913, 5, 172.

hörte, zu behaupten, eine sichere Methode zum Nachweis des Methylalkohols gebe es überhaupt nicht, denn man erhalte ja mit Tresterbranntweinen nach allen Verfahren positive Reaktionen.

Bis das Gegenteil durch Angabe von Branntweinbestandteilen, welche Methylalkohol nach *Denigès* vortäuschen, bewiesen ist, glaube ich somit diesen Nachweis als einen äusserst einfach auszuführenden und sichern, der auch die quantitative Abschätzung mit einer gewissen Genauigkeit zulässt, warm empfehlen zu können.

Die Entsäuerung der Weine in analytischer, physikochemischer und hygienischer Beziehung.

Von Dr. W. J. BARAGIOLA (Referent) und Dr. Ch. GODET.

(Mitteilung aus der Chemischen Abteilung der Schweiz. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil, vorgetragen an der Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Bern, am 5. Juni 1914.)

Gelegentlich der vor zwei Jahren stattgefundenen Sitzungen der gemischten Expertenkommission für die Vorarbeiten zur Neugestaltung der Weinverordnung habe ich, unterstützt von einigen ostschweizerischen Praktikern, den Antrag gestellt, es sei die Entsäuerung des Weines mit Kalziumkarbonat auch in der Schweiz als zulässiges Kellerbehandlungsverfahren anzuerkennen. Der Antrag wurde abgelehnt, weil von verschiedenen Lebensmittelchemikern und anderen Fachmännern entgegengehalten wurde, die Wirkungsweise des Kalziumkarbonats auf den Wein, insbesondere auf schweizerische Erzeugnisse, sei noch nicht genau bekannt. In jener Sitzung wollte ich daraufhin eine vielleicht etwas verfängliche Gegenfrage an meine Kollegen richten. Ich wollte etwa folgendes sagen. Wir haben seit Jahren die Einfuhr gegipster Weine zugelassen und haben dieses Zugeständnis auch bei der Neugestaltung der Lebensmittelverordnung wieder bestätigt. Sind wir etwa über die Wirkungsweise des Gipsens auf den Wein genauer unterrichtet? Ich glaube, wir hätten fast alle mit Nein antworten müssen. Die neueren italienischen physikochemischen Arbeiten, welche über die Frage der Wirkungsweise des Gipsens erst Klarheit geschaffen haben, sind den Kollegen schwer zugänglich und daher vielleicht auch jetzt noch nicht allgemein bekannt geworden. Uebrigens werde ich im Verlaufe meiner Ausführungen auf diese Arbeiten zurückkommen müssen. Damals stand aber auch mir bezüglich des Einflusses der künstlichen Entsäuerung auf schweizer Weine kein genügendes wissenschaftliches und praktisches Material zur Verfügung. Ich hatte aber auf Grund meiner an Moselweinen gemachten Erfahrungen die Ueberzeugung, dass die Entsäuerung sich auch für schweizer Weine gut eignen würde. Immerhin unternahmen wir es in Wädenswil, die Frage nochmals zu prüfen. In Verbindung mit Herrn Prof. Dr. O. von