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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 14 (1923)

Heft: 3

Artikel: Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in alkoholhaltigen Flüssigkeiten mit Hilfe der Wiegner'schen Destillationsgleichung

Autor: Kleiber, Max / Wiegner, Georg

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983050

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: 15.07.2025

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

Ou encore les dextrines, qui précisément sont la cause de la déviation dextrogyre de tels miels, subissent-elles une lente hydrolyse, phénomène qui serait assez conforme aux propriétés spéciales qu'ont observées *Hilger* [14]), *Barschall* [15]) et *Fiehe* [16]) sur les dextrines de miel, en opposition à celles dérivant de l'amidon (faible grandeur moléculaire, hydrolyse facile par de faibles acides). J'ai, moi-même, constaté que les solutions aqueuses de ces miels accusent une teneur croissante en substances réductrices, jour après jour, et au fur et à mesure que la déviation polarimétrique dextrogyre va en diminuant.

Quoiqu'il en soit, si cette observation se généralise, cette réaction serait spécifique pour les miels dextrogyres naturels. A noter que dans ces miels, l'indice polarimétrique initial est moindre, s'ils sont filtrés sur kieselguhr que sur l'acétate de plomb. Le phénomène est assez complexe et on se trouve finalement embarrassé de savoir à quel chiffre il faut s'arrêter.

En définitive, il parait préférable d'adopter la méthode allemande (observation 24 heures après la dissolution) en utilisant, d'une façon générale, une solution clarifiée avec l'acétate de plomb et le phosphate de sodium, et, éventuellement en cas d'un miel brun dextrogyre, une deuxième solution filtrée sur kieselguhr ou hydrate d'alumine, ce qui permettra de suivre comparativement la marche de la multirotation dans les deux solutions.

Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in alkoholhaltigen Flüssigkeiten mit Hilfe der Wiegner'schen Destillationsgleichung.

Von MAX KLEIBER, Assistent, Zürich.

(Mitteilung aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Vorstand: Prof. Dr. Georg Wiegner.)

Die Methoden der Bestimmung flüchtiger Fettsäuren.

Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in Flüssigkeiten sind zwei verschiedene Destillationsmethoden in Anwendung:

1. Die theoretisch einfache, aber praktisch oft langwierige Destillation in *strömendem Wasserdampf*. (Man leitet durch die zu untersuchende Flüssigkeit Wasserdampf und treibt damit die flüchtigen Säuren aus, solange, bis im Rückstand keine flüchtige Säure mehr vorhanden ist.)

2. Die theoretisch kompliziertere, aber praktisch handlichere quantitative, *fraktionierte Destillation* durch Abkochen, die empirisch von Duclaux ausgearbeitet wurde (Duclaux-Destillation). Diese empirische

[14]) Z. U. N. G., 1904, **8**, 110.

[15]) Z. U. N. G., 1908, **14**, 414.

[16]) Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte, 1909, **32**, 218.

Methode wurde hauptsächlich von Biologen angewendet zur Bestimmung von zwei Säuren nebeneinander. Die theoretischen Grundlagen dieser Methode blieben lange unaufgeklärt. Wohl hatten Barrel, Thomas und Young[1]) auf Grund von Versuchen von F. D. Brown eine Differentialgleichung für die fraktionierte Destillation aufgestellt, doch blieb diese Formel den Analytikern ziemlich unbekannt. *G. Wiegner* und *J. Magasanik*[2]) stellten unabhängig von den oben genannten Autoren für die Duclaux-Destillation einfache logarithmische Formeln auf, die auch ohne graphische Aufzeichnungen rechnerisch leicht zu gebrauchen sind. Aehnliche Versuche und Rechnungen, wie von Wiegner und Magasanik wurden in letzter Zeit auch von amerikanischen Forschern angestellt.

Die Duclaux-Destillation ist in sehr vielen Varianten bekannt. Man kocht die zu untersuchende Flüssigkeit auf ein bestimmtes Mass ab. Empirisch gefundene Zahlen geben an, wie aus der Titration des Destillates der Säuregehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit berechnet werden kann. Meist geben diese Zahlen an, wieviel Prozente der Gesamtsäure bei der betreffenden Destillation im Destillat vorhanden sind.

Die Anwendung der Bestimmungsmethoden auf alkoholische Flüssigkeiten.

a) Die Destillation im strömenden Wasserdampf.

Die zuerst genannte Destillation im strömenden Wasserdampf ist natürlich ohne weiteres anwendbar zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in alkoholhaltigen Flüssigkeiten (z. B. in Wein).

b) Die fraktionierte Abkochdestillation.

Die Duclaux-Destillation (Abkoch-Destillation) ist für die Bestimmung der flüchtigen Säuren in alkoholischen Flüssigkeiten nicht ohne weiteres zu gebrauchen. Sie versagt besonders dann, wenn der Alkoholgehalt variabel ist. Es kann dann eine bestimmte Methode der fraktionierten Destillation gar nicht innegehalten werden, da ein erheblicher Teil, sowohl des Rückstandes am Anfang der Destillation, als auch des Destillates am Ende derselben, nicht aus einem Gemisch von Säure und Wasser besteht, sondern von Säure, Wasser und Alkohol. — Man weiss z. B., dass beim Abkochen von in Wasser verdünnter Essigsäure auf die Hälfte 36,58 % der Essigsäure im Destillat erscheint, demnach 63,42 % derselben im Rückstande bleiben; destilliert man aber von 100 cm^3 Wein, der z. B. 10 Vol. % Alkohol enthält, 50 cm^3 ab, so entspricht dies nicht der Destillation von in Wasser verdünnter Essigsäure auf die Hälfte, denn in den 100 cm^3 Wein waren nur 90 cm^3 in Wasser verdünnte Essigsäure und 10 cm^3 Alkohol, im Destillat sind dann 40 cm^3 in Wasser verdünnte Essigsäure mit 10 cm^3 Alkohol.

---

[1]) Phil. Mag. (5), **37**, 8 (1894).

[2]) *G. Wiegner* und *J. Magasanik*, Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren. Mitt. a. d. Geb. d. Lebensmittelunters. u. Hyg. — Schweiz. Gesundheitsamt, Bd. 10, 3/4, 156—174 (1919).

Es besteht aber doch die Möglichkeit, die fraktionierte Abkoch-Destillation auch auf alkoholhaltige Säuregemische anzuwenden auf Grund der Kenntnis über das Verhalten von Alkohol-Wassergemischen und der Annahme, dass Alkohol und flüchtige Säure unabhängig von einander aus der wässerigen Lösung destillieren, ähnlich wie sich mehrere Säuren in Wasser bei der Destillation nicht gegenseitig beeinflussen, was schon Duclaux feststellte.

1. Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, dass der Alkohol rasch aus dem Wasser herausdestilliert.

Beim Abkochen eines Alkohol-Wassergemisches auf die Hälfte ist praktisch aller Alkohol im Destillat.

Herr dipl. ing. chem. Rudolf Engler hat im agr.-chem. Labor. der E. T. H. Zürich die Alkohol-Destillation untersucht und gefunden, dass für Aethylalkohol die Beziehung besteht:

$$\frac{\log a_1 - \log a_2}{\log w_1 - \log w_2} = 12{,}9$$

wo bedeuten: a_1, a_2 die Alkoholmengen im Rückstand am Anfang resp. Ende der Destillation,

w_1, w_2 die entsprechenden Wassermengen im Rückstand.

Auf die allgemeine Form dieser Gleichung von Wiegner und Magasanik soll später (S. 136) eingegangen werden. Es lässt sich daraus berechnen, dass nach dem Abkochen auf die Hälfte im Rückstand nicht mehr als 0,09 % des anfänglich vorhandenen Alkohols bleibt.

2. *Man kann annehmen, dass Alkohol und Essigsäure aus der wässerigen Lösung unabhängig voneinander mit Wasser destillieren.*[3])

Aus der wässerigen Lösung gehen im gleichen Moment die Anzahl da Moleküle Alkohol, dw Moleküle Wasser und de Moleküle Essigsäure in Dampfform über. Die angenommene Unabhängigkeit ist nun erfüllt, wenn das Verhältnis $\frac{da}{dw}$ bei Gegenwart von Essigsäure gleich gross ist, wie es

[3]) Nach Versuchen, die Verfasser auf Anregung seines Chefs (Prof. Dr. G. Wiegner) im agr.-chemischen Laboratorium der E. T. H. ausgeführt hat, beeinflussen Elektrolyte die Destillation in charakteristischer Weise, die Annahme der unabhängigen Destillation gilt also nicht streng; für unsere Zwecke genügt sie aber, da es für uns gleichgültig ist, ob der Alkohol etwas rascher oder langsamer destilliert; wenn nur beim Destillieren auf die Hälfte praktisch aller Alkohol im Destillat ist. — Es zeigte sich bei diesen Versuchen, dass die Beeinflussung der Destillation durch gelöste Stoffe wahrscheinlich zusammenhängt mit deren Hydratation. Da Elektrolyte viel stärker wirken als Nichtelektrolyte mit ähnlicher Hydratation, so glaubt Verfasser zwei Arten der Hydratation unterscheiden zu müssen: 1. die Bindung des Wassers durch elektrische Kräfte im Feld der Jonen, 2. die unelektrische Hydratation.

Eine Beeinflussung der Essigsäuredestillation durch Alkohol ist unwahrscheinlich, weil der Alkohol rasch aus dem Rückstand verschwindet und weil zudem, wie sich gezeigt hat, nur die elektrische Hydratation die Destillation erheblich beeinflusst, Zucker z. B. beinahe unwirksam ist.

ohne Essigsäure wäre, und ebenso, was für unsern Fall wichtiger ist, das Verhältnis $\frac{de}{dw}$ bei Gegenwart von Alkohol gleich ist dem entsprechenden Verhältnis ohne Alkohol.

Barrel, Thomas und Young haben nach Versuchen von F. D. Brown (Trans. Chem. Soc. 1879, p. 550; 1880, p. 49 und 304; 1881, p. 517)[4]), *Wiegner* und *Magasanik*[5]) nach den Versuchen von Konowalow und Duclaux für die fraktionierte Destillation die Gleichung aufgestellt:

$$\frac{dx}{dy} = k . \frac{x}{y}$$

worin bedeuten: dx und dy im gleichen Moment in Dampfform übergehenden, x und y die im selben Moment im Rückstand befindlichen Gewichtsmengen der beiden Komponenten und k eine von der Natur der beiden Komponenten abhängige Konstante.

Für verdünnte Essigsäure berechnen Wiegner und Magasanik nach Versuchen von Duclaux:

$$\frac{de}{dw} = 0{,}657 \frac{e}{w}$$

Für verdünnten Alkohol (unter 20 %) fand dipl. ing. chem. Engler:

$$\frac{da}{dw} = 12{,}9 \frac{a}{w}$$

0,657 bezeichnen Wiegner und Magasanik als die *Destillationskonstante* für wässerige Essigsäure, 12,9 als die Destillationskonstante für wässerigen Alkohol.

Destillieren nun aus dem ternären Gemenge Alkohol und Essigsäure unabhängig voneinander, so müssen diese beiden Gleichungen dabei erfüllt bleiben (dann ist natürlich auch das Verhältnis $\frac{da}{de} = \frac{12{,}9}{0{,}657} \frac{a}{e} = 19{,}6 \frac{a}{e}$ bestimmt, wie sich durch Division der letzten Gleichung durch die vorletzte direkt ergibt). Wenn beim Destillieren also mit da Molekülen Alkohol dw Moleküle Wasser übergehen (entsprechend der Beziehung $\frac{da}{dw} = 12{,}9 \frac{a}{w}$), so nehmen diese dw Moleküle Wasser gleichzeitig de Moleküle Essigsäure mit, entsprechend der Gleichung $\frac{de}{dw} = 0{,}657 \frac{e}{w}$. Für diesen Fall, dass die überdestillierende Menge Essigsäure also einfach eine bekannte Funktion der überdestillierenden Wassermenge ist, lässt sich das Problem in Gedanken vereinfachen. Man denkt sich, dass der Alkohol in reiner Form unabhängig für sich, die Essigsäure mit dem Wasser zusammen unabhängig vom Alkohol destilliere. Es ist so die Destillation des ternären Gemenges zerlegt in eine Destillation von reinem Alkohol einerseits und eine Destillation von wässeriger Essigsäure anderseits.

---

[4]) Cit. in *Nernst*, Theoret. Chem., III. Aufl., S. 112.

[5]) *Wiegner* und *Magasanik*, l. c.

Mit Hülfe dieser Vorstellung ist es nun leicht, die fraktionierte Destillation mit den dabei geltenden Konstanten auch anzuwenden auf ternäre Gemenge aus Wasser, Fettsäure und Alkohol, und als ein solches kann für die Säurebestimmung der Wein betrachtet werden.

Da beim Abkochen auf die Hälfte, — um diese Methode als Beispiel zu wählen — wie schon ausgeführt, praktisch aller Alkohol ins Destillat übergeht, kann man sich nach obiger Annahme denken, zuerst dampfe aller Alkohol ohne Wasser ab und dann beginne eine gewöhnliche Essigsäure-Wasserdestillation. Danach sind nun zwei Arten der Duclaux-Destillation möglich.

1. Die Variation des Verhältnisses $\frac{\textit{Rückstand}}{\textit{Destillat}}$ *je nach dem Alkoholgehalt.*

Wäre von der Essigsäure-Destillation nur bekannt, dass beim Abkochen auf die Hälfte 36,58 % der Essigsäure ins Destillat übergehen, so müsste man in der zu untersuchenden Flüssigkeit jeweils zuerst den Alkoholgehalt bestimmen und dann gemäss dem Alkoholgehalt das Mengenverhältnis von Rückstand und Destillat so wählen, dass die Destillation der wässerigen Essigsäure (nach Abzug des Alkohols) eine solche auf die Hälfte wäre.

Beispiel.

Es handle sich um Wein mit 10 Vol. % Alkohol. In 200 cm³ dieses Weines sind neben 20 cm³ Alkohol 180 cm³ wässerige Essigsäure. Soll nun eine Destillation der wässerigen Essigsäure auf die Hälfte ausgeführt werden, so muss der Rückstand nach der Destillation $\frac{180}{2} = 90$ cm³ betragen. Es ist in diesem Fall von 200 cm³ Wein 110 cm³ abzudestillieren. Also:

In den Kolben . . .	200 cm³ Wein	= 180 cm³	wässeriger Essigsäure
Davon ins Destillat .	110 »	= 90 »	» »
	+ je 20 cm³ Alkohol		
Bleibt im Rückstand .	90 cm³	= 90 cm³	wässeriger Essigsäure
	+ 0 cm³ Alkohol.		

Damit hat eine Destillation der wässerigen Essigsäure auf die Hälfte stattgefunden — nachdem gemäss unserer Vorstellung der Alkohol zuerst allein übergegangen ist. — Die im Destillat titrierbare Essigsäure ist 36,58 % der in 200 cm³ des Weines enthaltenen Essigsäure; hat man im Destillat (110 cm³) e gr. Essigsäure gefunden, so ist der Essigsäuregehalt dieses Weines $\frac{100 \cdot 100}{36{,}58 \cdot 200} \cdot e\ \% = 1{,}37\ e\ \%$.

2. Die Destillations-Methode mit konstantem Verhältnis: $\frac{\textit{Rückstand}}{\textit{Destillat}}$

(Bestimmung von Alkohol und Essigsäure mit einer Destillation.)

Aus der erwähnten Arbeit von G. Wiegner und Magasanik geht hervor, dass die Ergebnisse der fraktionierten Destillation von einer bestimm-

ten Methode unabhängig sind. Die beiden Autoren berechnen für zwei aufeinanderfolgende Messungen einer fraktionierten Destillation (durch Integration der Seite 134 angeführten Gleichung $\frac{dy}{dx} = k \frac{y}{x}$):

$$k = \frac{\log y_1 - \log y_2}{\log x_1 - \log x_2},$$

worin bedeuten:

y_1, y_2 die Säuremengen im Rückstand vor resp. nach der Destillation;
x_1, x_2 Wassermengen im Rückstand vor resp. nach der Destillation;
k die Destillationskonstante (für Essigsäure k = 0,657).

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es nun möglich, durch Destillation *einer* Fraktion sowohl Alkohol-, als auch Essigsäuregehalt einer Flüssigkeit zu bestimmen. (Natürlich mit der Einschränkung, dass nicht andere Komponenten der Flüssigkeit, z. B. andere flüchtige Stoffe oder Salze die Destillation erheblich beeinflussen.) Zudem geht es dabei an, das Mengenverhältnis von Rückstand und Destillat für alle Bestimmungen (auch für verschiedene Alkoholgehalte) konstant zu lassen, was für die Praxis zweifellos von Vorteil ist.

Als besonders praktisch hat sich erwiesen, von 200 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit 100 cm^3 abzudestillieren.

Handelt es sich bloss um wässerige Essigsäure in der geringen Konzentration, wie sie im Wein vorkommt, so kann man für diese Destillation die Gleichung ansetzen:

$$\frac{\log e_1 - \log e_2}{\log 200 - \log 100} = 0{,}657$$

darin bedeuten, wie oben:

e_1, e_2 die Säuremengen im Rückstand am Anfang resp. Ende der Destillation;

200, 100 die Wassermengen im Rückstand am Anfang resp. Ende der Destillation.

(Das Volum der Essigsäure ist dabei vernachlässigt.)

Enthält nun die zu untersuchende Flüssigkeit a Vol.% Alkohol, sind also in den 200 cm^3, die zur Destillation verwendet werden, 2 a cm^3 Alkohol, so ist als Wasserrückstand am Anfang der Destillation x = 200 — 2a einzusetzen, der Wasserrückstand am Ende der Destillation indessen bleibt x = 100, denn es ist ja im Rückstand nach der Destillation, wie mehrfach erwähnt, kein Alkohol mehr vorhanden. Die Gleichung lautet nun:

$$\frac{\log e_1 - \log e_2}{\log (200-2a) - \log 100} = 0{,}657$$

setzt man darin $e_1 = 100$, so erhält man die zurückbleibende Menge Essigsäure e_2 in Prozent der anfangs vorhandenen Essigsäure nach der Gleichung:

$$\log e_2 = \log 100 - 0{,}657 (\log (200-2a) - \log 100).$$

Die Essigsäure, die im Destillat zu titrieren ist, ist dann (100 — e) % der in 200 cm³ Wein enthaltenen Essigsäure.

Rechnet man für verschiedene Alkoholgehalte nach der obigen Gleichung diese (100—e) Prozent aus, so resultiert folgende Tabelle:

Einfluss des Alkoholgehaltes auf die Destillation von wässeriger Essigsäure beim Abkochen auf die Hälfte.

Berechnet nach der Gleichung:

$\log e_2 = \log 100 - 0{,}657 (\log (100-a) - \log 50)$.

a = cm³ Alkohol in 100 cm³ der zu untersuchenden Flüssigkeit;

e_2 = nach der Destillation im Rückstand bleibende Menge Essigsäure in % der vor der Destillation darin vorhandenen Essigsäure.

(Alkoholgehalt) % a	% Essigsäure im Destillat 100 — e_2	(Alkoholgehalt) % a	% Essigsäure im Destillat 100 — e_2
0	36,58	11	31,53
1	36,16	12	31,02
2	35,73	13	30,50
3	35,30	14	29,97
4	34,86	15	29,43
5	34,41	16	28,88
6	33,95	17	28,32
7	33,48	18	27,75
8	33,01	19	27,16
9	32,53	20	26,56
10	32,04	25	23,39

Prüfung der Rechnung.

Verfasser hat mit seinen Schülern an der landwirtschaftlichen Schule Strickhof bei Zürich die Destillation von wässeriger Essigsäure (ca. 0,25 % Essigsäure) in mehrfachen Parallelversuchen mit und ohne Alkohol untersucht; auch hat Herr stud. agr. W. Engeler im agr.-chem. Laboratorium der E. T. H. für ihn mehrere Destillationen ausgeführt. Es ergibt sich, dass die in obiger Tabelle zusammengestellten, berechneten Zahlen mit den Resultaten der Experimente befriedigend übereinstimmen, wie folgender Vergleich zeigt (Tabelle S. 138).

Bei dem im Wein vorkommenden Alkoholgehalt macht die Abweichung in keinem Fall mehr als 1 % der Säuremenge aus; die Abweichung 1 von 30 verändert das Endresultat um 3 %, das bedeutet z. B. statt 0,100 % Essigsäure nur 0,097 %. Diese Genauigkeit ist für die Essigsäurebestimmung im Wein völlig hinreichend.

Alkoholgehalt %	Beim Abdestillieren auf die Hälfte gehen von der Essigsäure ins Destillat % berechnet	% gefunden	
5,5	34,18	34,40	Strickhof, Mittel von 3 Best.
10	32,04	32,60	» » » 2 »
10	32,04	31,15	Engeler,
12,5	30,76	30,08	» » » 2 »
25	23,39	22,50	» » » 2 »

Die Untersuchungen werden im agr.-chem. Labor. der E. T. H. weitergeführt; Verfasser glaubt aber, schon jetzt die oben angegebene Tabelle zur Bestimmung der Essigsäure im Wein und in ähnlichen alkoholhaltigen Flüssigkeiten vorschlagen zu dürfen und hält in Anlehnung an die Säurebestimmung in Silageextrakten von Wiegner und Magasanik besonders folgende Methode für praktisch:

Methode für Alkohol- und Essigsäurebestimmung in Wein und ähnlichen Flüssigkeiten.

Von 200 cm³ Wein werden 100 cm³ abdestilliert. Im Destillat wird der Alkoholgehalt bestimmt. Der Alkoholgehalt des Destillates dividiert durch 2 gibt den Alkoholgehalt des Weines.[6])

Nun wird das Destillat titriert gegen Phenolphtalein (1 % in 96 % Alkohol). Wir verwenden zur Titration $\frac{n}{20}$ NaOH.

Man liest alsdann aus der angeführten Tabelle oder noch einfacher aus einer danach gezeichneten Kurve (Fig. 1) ab, wieviel Prozent der gesamten Essigsäure die im Destillat gefundene Säure gemäss dem ermittelten Alkoholgehalt ausmacht und berechnet danach den gesuchten Essigsäuregehalt.

$$\text{Essigsäuregehalt} = e \frac{1 \,.\, 100}{2 \quad p}$$

wo bedeuten: e = im Destillat titrierte Essigsäure in gr;
p = aus der Tabelle abgelesene Prozentzahl.

[6]) Die im Destillat vorhandene Essigsäure stört natürlich die Alkoholbestimmung nach dem spezifischen Gewicht. 1 % Essigsäure erhöht das spezifische Gewicht um 0,0015; wenn in einem sehr sauren Wein von z. B. 0,3 % Essigsäure nach unserer Methode im Destillat ca. 0,1 % Essigsäure enthalten sind, so wird dadurch dessen spezifisches Gewicht um 0,00015 erhöht. — Einer Veränderung des Alkoholgehaltes von 20 % auf 21 % entspricht eine Aenderung des spezifischen Gewichtes um 0,0010, das ist ca. das 6-fache des Einflusses der Essigsäure (0,1 %). In dem 0,1 % Essigsäure enthaltenden Destillat ist also $^1/_6$ % mehr Alkohol, als die Bestimmung nach dem spezifischen Gewicht ergibt. Bei der Alkoholbestimmung mittelst Aräometer liegt der Einfluss der Essigsäure innerhalb der Ablesungsfehler; wird aber auf Grund genauerer Messungen des spezifischen Gewichtes mit dem Pyknometer der Alkoholgehalt mit Dezimalstellen angegeben, so sollte ein eventueller Einfluss der Essigsäure im Destillat berücksichtigt werden. Auf die Ergebnisse der Säurebestimmung hat dieser Fehler in der Bestimmung des Alkoholgehaltes keinen erheblichen Einfluss.

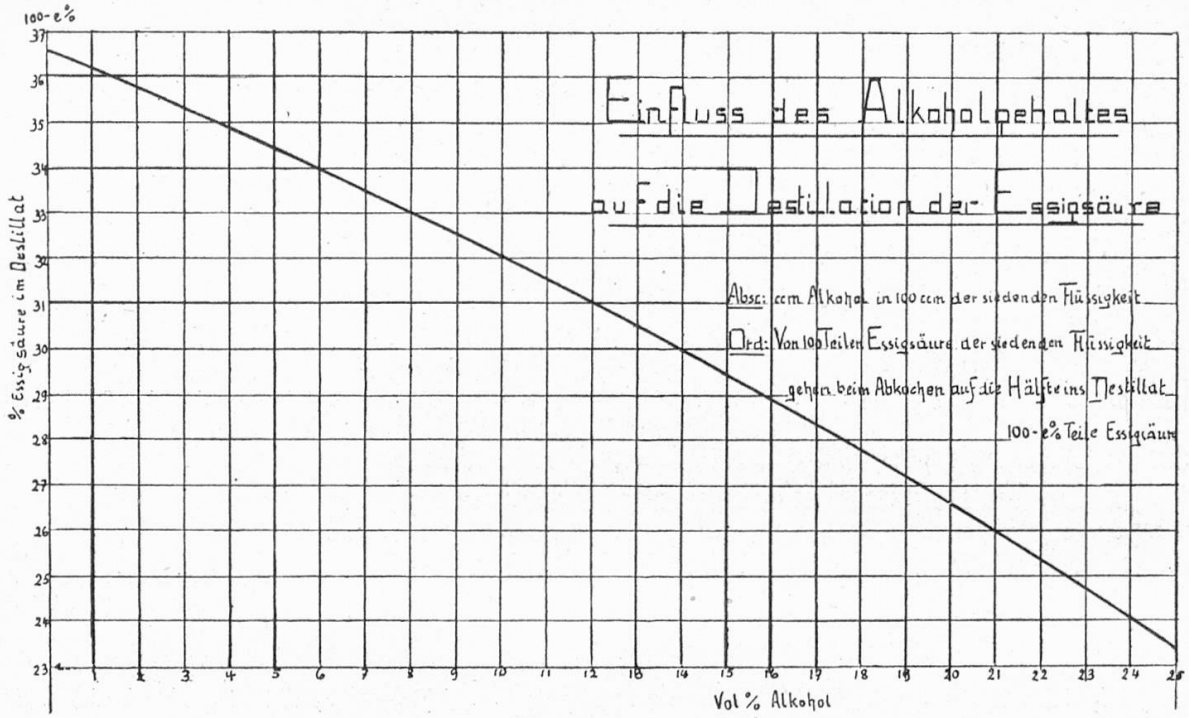


Fig 1

Beispiel für die Bestimmung der Essigsäure nach unserer Methode.

Obstwein von Herrn Pfister, Dübendorf.

Im Destillat 13,5 % Alkohol; also Alkoholgehalt des Obstweines *6,75 %*.

Titration des Destillates: Destillat neutr. m. 10,9 cm³ $\frac{n}{20}$ NaOH; 10,9 cm³ $\frac{n}{20}$ entsprechen 10,9 $\frac{60}{20}$ = 32,7 mg Essigsäure. Diese 32,7 mg Essigsäure sind (nach der Kurve) für 6,75 % Alkohol 33,6 % der in 200 cm³ Wein enthaltenen Essigsäure.

In 200 cm³ Obstwein sind also enthalten: $\frac{32{,}7 \cdot 100}{33{,}6} = 97{,}3$ mg und im Liter 5 mal mehr = 486,5 mg Essigsäure.

Der Obstwein enthält also 6,75 % Alkohol und 0,049 % Essigsäure.

Vergleich unserer Methode mit der Destillation in strömendem Wasserdampf.

Herr stud. agr. O. Meier fand nach unserer Methode in einem Obstwein 0,13 % Essigsäure, im selben Obstwein nach der üblichen Destillation im strömenden Wasserdampf[7]) 0,11 % Essigsäure. Herr stud. agr. Schobinger ermittelte in einem Rotwein nach unserer Methode 0,019 % Essigsäure, nach der üblichen Destillation im strömenden Wasserdampf im selben Wein 0,017 % Essigsäure.

Wir vermuteten, bei der Destillation im strömenden Wasserdampf sei nicht alle Essigsäure übergegangen, behandelten deshalb den Rückstand nochmals mit Wasserdampf und fanden im zweiten Fall (Rotwein) darin

[7]) *Toggenburg*, Nahrungsmittelchemisches Praktikum, p. 191. Man leitet durch 50 cm³ Wein Wasserdampf, bis man im Destillat 200 cm³ Flüssigkeit hat, dabei soll der Wein selber auf die Hälfte eindampfen.

in der Tat noch weitere 0,004 % Essigsäure (auf das anfängliche Weinquantum umgerechnet), so dass also der Wein dann 0,017 + 0,004 = 0,021 % Essigsäure aufweist.

Es ist auch in andern Fällen beobachtet worden, dass bei der ersten Destillation im strömenden Wasserdampf nach der üblichen Methode nicht alle Essigsäure im Destillat erschien.

Rechnet man aber nach der Gleichung $\frac{k \cdot x}{w} + \lg y = 2$, die Wiegner (l. c.) für die Wasserdampfdestillation angibt, und worin bedeuten:

k-Destillationskonstante (0,66);
x die im Destillat erscheinende Flüssigkeit;
w die Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit;
y die Essigsäuremenge im Rückstand in Prozent der ursprünglich vorhandenen Essigsäure;

in unserm speziellen Fall $\frac{0{,}66 \cdot 200}{50} + \lg y = 2$, so findet man bei gleichbleibendem Volumen des Rückstandes y = 0,23, wenn man den Rückstand dann noch auf die Hälfte abkocht, soll noch 0,23 - 0,63 = 0,14, also 0,14 % der ursprünglich vorhandenen Essigsäure im Rückstand sein[8]).

Das stimmt nun durchaus nicht mit dem überein, was wir oben konstatierten. Es ist dies wahrscheinlich damit im Zusammenhang, dass bei der Wasserdampfdestillation kein richtiges Gleichgewicht zwischen der Zusammensetzung des Dampfes $\frac{dy}{dx}$ und der Zusammensetzung des Rückstandes $\frac{y}{w}$ erreicht wird, weil wahrscheinlich zu grosse Dampfblasen den Rückstand zu rasch passieren. Man müsste wohl zur Verbesserung dieses Gleichgewichtes den Wasserdampf an mehreren Stellen und in kleinen Bläschen durch die zu untersuchende Flüssigkeit leiten.

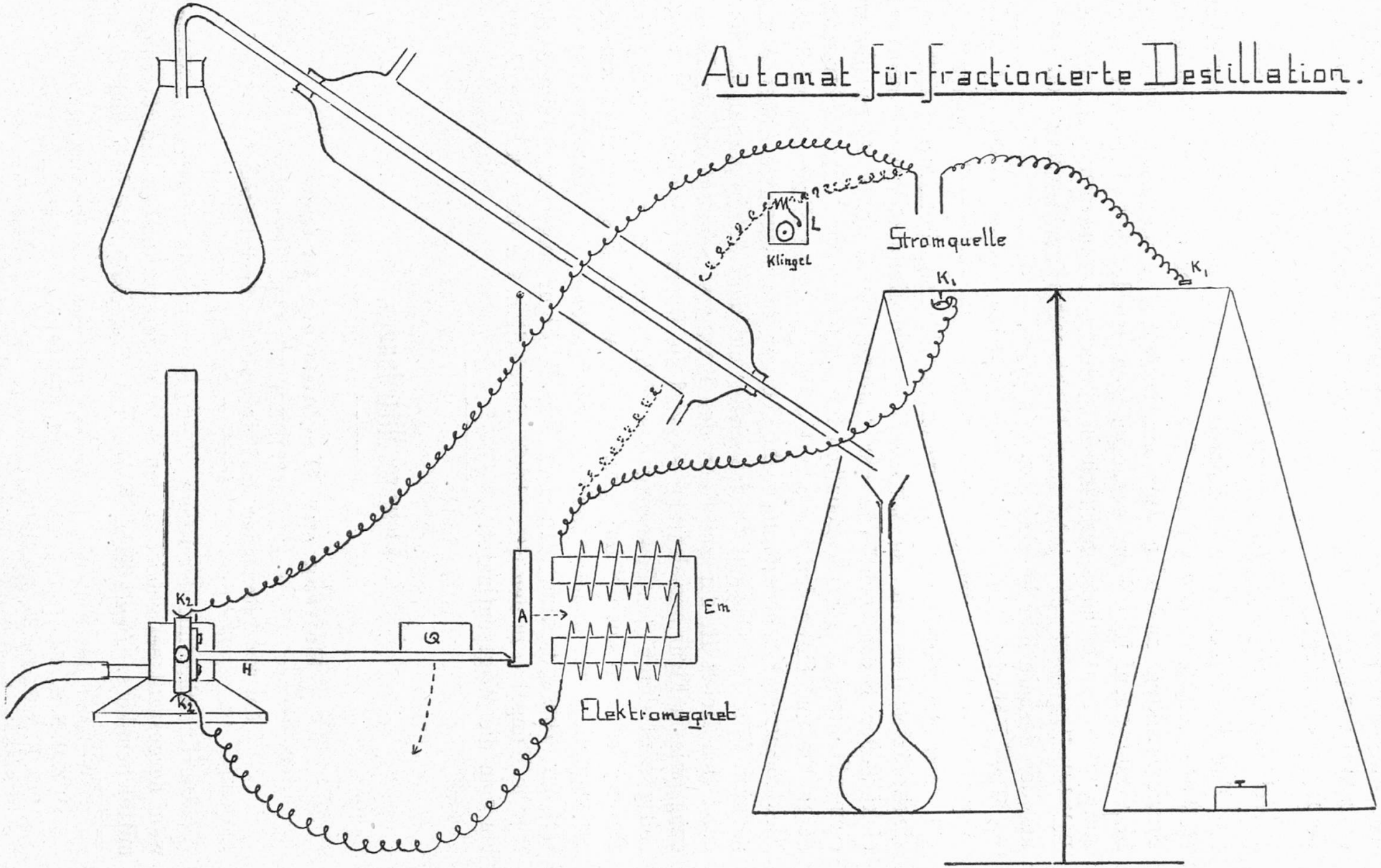
Auf alle Fälle geht aus diesen, natürlich bloss kurz orientierenden Versuchen, meines Erachtens hervor, dass unsere Methode zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in alkoholischen Flüssigkeiten nicht weniger sichere Resultate liefert, als die übliche Methode in strömendem Wasserdampf.

Natürlich lassen sich nach dieser Methode in alkoholischen Flüssigkeiten auch mehrere Fettsäuren nebeneinander bestimmen, auf Grund der verschiedenen Destillationskonstanten derselben, indem man einfach

---

[8]) Kocht man statt am Ende (wie in obiger Rechnung angenommen) schon am Anfang auf die Hälfte ab und beginnt erst dann die Destillation im strömenden Wasserdampf, so hat man analog die Rechnung $\frac{0{,}66 \cdot 175}{25} + \log y = 2$, woraus sich ergibt y = 0,0024 % der noch im Rückstand befindlichen Essigsäure, letztere ist 63 % der anfangs vorhandenen Essigsäure. Es bleibt also im Rückstand 0,0024 · 0,63 = 0,0015 der ursprünglich in 50 cm³ Wein enthaltenen Essigsäure, also ca. 100 mal weniger, als nach der vorigen Rechnung. Der Vergleich der beiden Rechnungen zeigt, dass es theoretisch besser ist, die Flüssigkeit zuerst auf die Hälfte abzukochen und dann die Destillation im strömenden Wasserdampf zu beginnen.

Automat für fractionierte Destillation.



das, was Wiegner und Magasanik für alkoholfreie Flüssigkeiten (Silageextrakte) vorschlagen, mit den entsprechenden, leicht zu ersehenden Aenderungen überträgt.

Vorschlag für einen Automaten zur Bestimmung der flüchtigen Säuren.

Für die fraktionierte Destillation, die wir nach der Wiegner'schen Methode seit $2^1/_2$ Jahren zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in Silageextrakten anwenden, wie sie bezüglich technischer Ausführung hier nun auch für Wein vorgeschlagen wurde, hat Verfasser einen Automaten konstruiert, der sich in unserem Laboratorium allgemeiner Beliebtheit erfreut, den jedermann leicht selber nachkonstruieren kann, und der deshalb hier beschrieben sein möge.

Das Kölbchen, in welches das Destillat tropft, steht auf einer Wage, die so tariert ist, dass, kurz bevor[9]) die gewünschte Menge (z. B. 100 cm^3) Destillat in der Vorlage ist, die Wagschale mit dem Kölbchen sinkt. Tritt dies ein, so wird bei K_1 ein Kontakt geschlossen, ein elektrischer Strom geht von der Stromquelle G (z. B. Akkumulatorelement) durch K_1 (der Wagebalken leitet), ferner durch den Elektromagneten Em und durch den Kontakt K_2. Fliesst dieser Strom, so wird der Elektromagnet Em erregt und zieht den vor ihm hängenden Anker A an; dadurch fällt das Gewicht Q, das bisher auf dem Anker geruht hat und setzt den Hebel H, der am Hahn des Brenners befestigt ist, in Bewegung (wie in Figur angedeutet); es wird die Flamme abgelöscht. Gleichzeitig wird durch die Bewegung des Hahns bei den Kontakten K_2 der Strom, der nun seine Schuldigkeit getan, wieder ausgeschaltet, um die Stromquelle nicht unnötigerweise zu erschöpfen.

Zur Vorsicht kann man noch wie in Figur angedeutet, eine elektrische Klingel L in den Stromkreis einschalten, die dann solange läutet, bis man die Wage entlastet.

Kleinere Mitteilungen.

Beitrag zur Wermutwein-Frage.

Von Dr. WILHELM MÜLLER.
(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes).

Die Entscheidung der Frage, ob ein Wermutwein wirklich aus Naturwein hergestellt sei, gehört zu den schwierigeren Aufgaben des Nahrungsmittelchemikers. *Beythien*[1]), *Behre* und *Frerichs*[2]), *Verda*[3]) und *Bara-*

[9]) Weil nach dem Ablöschen des Brenners stets noch etwas Destillat nachtropft.
[1]) Z. U. N. G., Bd. 10, 11 (1905); Bd. 21, 670 (1911).
[2]) Z. U. N. G., Bd. 25, 429 (1913).
[3]) Schweiz. Apotheker-Ztg., Jahrg. 53, 248 und 260 (1915).