

Zur kolorimetrischen Bestimmung der höhern Alkohole in Spirituosen : Modifikation der Methode Komarowski - von Fellenberg

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **20 (1929)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983854>

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.

Zur kolorimetrischen Bestimmung der höhern Alkohole in Spirituosen. Modifikation der Methode Komarowski - von Fellenberg.

Von Dr. TH. von FELLENERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Bei der kolorimetrischen Bestimmung der höhern Alkohole in Enzianbranntwein nach der Methode *Komarowski-von Fellenberg*¹⁾ haben verschiedene Analytiker mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass die entstehenden Färbungen nicht ganz der Färbung des vorgeschriebenen Typs entsprechen. Auch bei andern Branntweinen tritt dieser Uebelstand gelegentlich auf.

Diese Methode besteht darin, dass ein auf 30% Alkohol eingestelltes, in geeigneter Weise vorbereitetes Branntweindestillat mit Salicylaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure in bestimmtem Verhältnis versetzt wird, wobei eine Färbung entsteht, die mit einem in gleicher Weise zur Reaktion gebrachten Typ verglichen wird.

Als Typ ist früher ein von der eidgenössischen Alkoholverwaltung gelieferter «Cognacfuseltyp» in zwei Stärken, entsprechend 2 und 3% höheren Alkoholen, benützt worden, ein Cognacdestillat von 30% Alkoholgehalt, welches so eingestellt war, dass es nach der Methode von *Röse* die entsprechenden Gehalte an höhern Alkoholen ergab.

Ich habe bereits vor 19 Jahren vorgeschlagen²⁾, den Typ von 2‰ höhern Alkoholen — dieser Typ wird hauptsächlich benützt — durch einen künstlich hergestellten zu ersetzen, welcher bereitet wird, indem man 0,8 cm³ Isoamylalkohol und 0,2 cm³ Isobutylalkohol zu 100 cm³ 30%igem Alkohol löst und 61 cm³ dieser Lösung mit 30%igem Alkohol zum Liter verdünnt. Dieser Typ enthält auch tatsächlich 2‰ (genau 2,03‰) höhere Alkohole, auf den Aethylalkohol berechnet, was aber nicht wesentlich ist.

Ich habe mich nun neuerdings davon überzeugt, dass ein so hergestellter Typ in der Farbstärke und in der Färbung seines Reaktionsproduktes genau dem Cognacfuseltyp von 2‰ des eidgenössischen Alkoholamtes entspricht. Die höheren Alkohole werden vor Gebrauch destilliert und der Mittellauf zur Herstellung des Typs verwendet.

Wie bereits früher (l. c.) ausgeführt worden ist, kann keine der gebräuchlichen Methoden der Fuselbestimmung den Anspruch erheben, wirklich die genaue Menge der höhern Alkohole anzuzeigen, weder die Ausschüttelungsmethode nach *Röse*, noch die kolorimetrische Methode. Die hauptsächlichsten höhern Alkohole der Spirituosen sind Amylalkohol (Isoamylalkohol nebst einer gewissen Menge des davon durch fraktionierte Destil-

¹⁾ Siehe Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., S. 330.

²⁾ Diese Mitt., 1, 348, 1910.

lation nicht abtrennbaren Methyläthylcarbinols), Isobutylalkohol und Normalpropylalkohol. Daneben kommt in selteneren Fällen Normalbutylalkohol vor, entstanden durch Vergärung von Zucker oder Glycerin durch den *Bacillus butylicus*.

Die *Röse*-Methode beruht auf einer verschiedenen Verteilung der höhern Alkohole zwischen 30%igem Aethylalkohol und Chloroform. Eine Unzulänglichkeit dieser Methode besteht darin, dass die verschiedenen höhern Alkohole beim Ausschütteln die Steighöhe des Chloroforms verschieden beeinflussen, Normalbutylalkohol 0,57, Isobutylalkohol 0,5, Normalpropylalkohol 0,33 mal so stark, wie Amylalkohol. Ein weiterer Fehler besteht darin, dass gewisse Bestandteile der Branntweine die Steighöhe des Chloroforms herabsetzen, indem sie seine Löslichkeit in dem 30%igen Alkohol erhöhen. Dies muss bei Tresterbranntweinen, Kirsch- und Zwetschgenwasser, Enzian, überhaupt bei allen auf den Trestern vergorenen Branntweinen der Fall sein, da diese Branntweine Methylalkohol enthalten, der aus dem Pektin der Früchte bzw. Wurzeln stammt. Methylalkohol als «niedrigerer Alkohol» muss natürlich den «höhern Alkoholen» entgegengesetzt wirken, da sich die physikalischen Eigenschaften einer homologen Reihe mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül sukzessive ändern. Alle diese Branntweine geben also nach *Röse* zu niedrige Werte.

Die kolorimetrische Bestimmung hat ebenfalls ihre prinzipiellen Fehler. Die verschiedenen höhern Alkohole geben mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure sehr verschieden starke Färbungen. Isobutylalkohol gibt eine 3—4 mal stärkere Färbung als Amylalkohol, Normalbutylalkohol eine ungefähr 15 mal schwächere und Normalpropylalkohol eine ungefähr 11 mal schwächere als Amylalkohol.

Somit entspricht also weder die Steighöhe des Chloroforms, noch die Stärke der Farbreaktion dem wirklichen Gehalt an höheren Alkoholen. In beiden Fällen haben wir es mit rein konventionellen, analytischen Kennzahlen zu tun, wobei einziges Erfordernis ist, dass die Werte auf möglichst einfache Weise möglichst genau zu bestimmen, also leicht zu reproduzieren sind. Bei einer konventionellen Methode ist natürlich die genaue Einhaltung der einmal aufgestellten Vorschrift in allen wesentlichen Punkten unerlässlich. Manche Fehlresultate mögen denn auch ihren Grund einfach in willkürlichen «Vereinfachungen» haben.

Bei den vorliegenden Untersuchungen ging ich zuerst darauf aus, eine Typlösung aufzusuchen, welche für Enzianbranntweine geeignet wäre. Später trat dieser Gesichtspunkt mehr zurück gegenüber dem allgemeineren, die kolorimetrische Methode überhaupt genauer und zugleich einfacher zu gestalten. Es würde zu weit führen, alle die zahlreichen Versuche, welche zur Auffindung einer für Enzian geeigneten Typlösung unternommen wurden, im einzelnen aufzuführen. Ich werde mich mit einer mehr summarischen Wiedergabe der hauptsächlichsten Resultate begnügen.

Wie erwähnt, enthält der künstlich hergestellte Fuseltyp Amyl- und Isobutylalkohol im Verhältnis von 4 : 1. Da Isobutylalkohol eine nahezu 4 mal stärkere Färbung gibt als Amylalkohol, sind diese beiden Alkohole an der entstehenden Färbung ungefähr in gleicher Weise beteiligt, wobei aber Amylalkohol ein gelbstichiges, Amylalkohol ein blaustichiges Rot liefert.

Ich bereitete mir zwei Stammlösungen, die eine von 0,8 cm³ Amylalkohol, die andere von 0,2 cm³ Isobutylalkohol in je 50 cm³ 30%igem Aethylalkohol. Eine Mischung von je 3 cm³ der beiden Stammlösungen und Verdünnen mit 30%igem Alkohol auf 100 cm³ gab nahezu genau den bisherigen Typ (genau wären je 3,05 cm³ nötig gewesen). Durch Mischen der Stammlösungen in den Verhältnissen 1 : 5, 2 : 4, 4 : 2 und 5 : 1 resultierten anders gefärbte Typen, welche zur Vergleichung mit den Branntweinen benutzt werden sollten. Um aber auch überall so gut wie genau dieselben Farbstärken zu erhalten, musste von den Stammlösungen die folgende Anzahl cm³ mit 30%igem Aethylalkohol auf je 100 cm³ verdünnt werden:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Stammlösung Isobuthylalkohol	1,10	2,2	3,0	3,85	4,59
» Amylalkohol	5,53	4,2	3,0	1,92	0,92

Die Berechnung dieser Zahlen ergab sich aus den Intensitäten, welche die einzelnen höhern Alkohole bei der Farbreaktion liefern (siehe l. c. S. 333). Die Vergleichung im Kolorimeter von *Duboscq* zeigte, dass die Intensitäten auch wirklich übereinstimmten, soweit sich so verschiedene Färbungen eben vergleichen lassen. Notwendig ist dabei die Einhaltung einer geeigneten Schichthöhe, da bei verschiedener Schichthöhe zu verschieden getönte Färbungen in der Farbstärke scheinbar etwas differieren.

Diese Färbungen sind recht kompliziert zusammengesetzt. Der Farbstoff scheint teilweise in ächter, teilweise in kolloidaler Lösung vorhanden zu sein. Der kolloidale Anteil bedingt eine gewisse graue Trübung. Der in ächter Lösung befindliche Anteil besteht aus einer gelbstichig roten und einer blaustichig roten Komponente. Daneben ist, obgleich das gelbe Reaktionsprodukt des Salicylaldehyds mit der Schwefelsäure durch Verdünnen mit 60%iger Schwefelsäure nahezu zum Verschwinden gebracht ist, doch noch ein gewisser leichter bräunlich-gelber Ton geblieben, der von dieser Reaktion stammt. Amylalkohol (für n-Butylalkohol und n-Propylalkohol gilt ähnliches) liefert eine klarere, gelbstichig rote Färbung, Isobutylalkohol eine trübere, blaustichig rote. Je nach der Art der Beleuchtung ändert sich die Resultante bei gleicher Zusammensetzung mehr nach der gelbstichigen oder der blaustichigen Seite hin.

Unsere Typen werden von 1 nach 5 hin immer blaustichiger und gleichzeitig weniger klar, also schwerer durchsichtig.

Es wurden nun einige Enzianbranntweine mit diesen Typen verglichen, um zu sehen, ob sich der eine oder andere Typ vielleicht besser eigne, als der bisher verwendete Typ 3. Die Vorbereitung der Branntweine geschah

durch Verseifung mit AgNO_3 und KOH in der vorgeschriebenen Weise³⁾, jedoch ohne Zerstörung der eventuell vorhandenen Acetale. Die Angabe «gelbstichiger» oder «blaustichiger» bezieht sich auf die Färbung des Enziandestillats in Bezug auf den Typ. Die Vergleichung geschah vorerst im Kolorimeter von *Duboscq*.

Tab.1. Vergleichung von Enzianbranntweinen mit verschiedenen Fuseltypen.

Nr.	Typ Nr. 3 (2 ‰)		Typ Nr. 2 (2 ‰)		Typ Nr. 1 (2 ‰)	
	Intensität	Färbung	Intensität	Färbung	Intensität	Färbung
1	2,25	Spur gelbstichiger	2,47	Spur gelbstichiger	2,25	ungefähr identisch, aber trüber
2	4,45	» »	4,55	ungefähr identisch	—	—
3	2,59	» »	2,85	Spur blaustichiger	—	—
4	1,46	» »	1,56	» gelbstichiger	1,44	Spur blauer, trüber
5	2,25	kaum »	2,25	ungefähr identisch	—	—
6	2,89	etwas »	2,90	etwas gelbstichiger	2,90	ungefähr identisch, aber trüber
7	2,35	Spur »	2,95	Spur blaustichiger	—	—

Der Typ Nr. 1 ist entschieden zu klar, so dass die Enzianreaktionen dagegen trübe erscheinen.

Der Typ Nr. 3 ist etwas zu blaustichig; die Enzianproben fallen zu gelbstichig aus. Nr. 2 gibt in 2 Fällen ungefähr identische Färbungen, in 3 zu gelbstichige und in 2 Fällen zu blaustichige. Er würde sich also am besten eignen, obschon bei der Verschiedenheit der Enziane unter sich eine konstante Aehnlichkeit mit dem Typ nicht erreicht worden ist. Die Vergleiche mit den Typen 4 und 5 sind nicht aufnotiert worden, da diese Typen zu blaustichig sind.

Die Vergleichung mit Typ Nr. 3 wurde auch in meinem Mikrokolorimeter⁴⁾ vorgenommen. Die Färbungen von Typ und Branntweinen waren durchweg gelbstichiger, als sie im *Duboscq*-Apparat erschienen; die Intensitäten waren in 5 Fällen gleich wie im anderen Kolorimeter, bei den Branntweinen 3 und 4 aber um 0,2 ‰ höher. Die Vergleichung der Färbungen ergab von 1—7 folgende Resultate: gelbstichiger, blaustichiger, blaustichiger, gelbstichiger, blaustichiger, gelbstichiger, blaustichiger. Das Resultat ist also nicht ganz dasselbe in den beiden Apparaten.

Bei den bisherigen Versuchen ist auf die eventuelle Anwesenheit von Acetalen nicht Rücksicht genommen worden. Als ich vor 19 Jahren die Methode ausarbeitete, habe ich die Zerstörung der Acetale aus Sicherheitsgründen vorgeschlagen, da eben ihre Aldehydkomponente genau wie freies Aldehyd die Färbung verstärkt. Dabei war ich aber ganz im Unklaren darüber, ob Acetale in merkbarer Menge oft in den Branntweinen auftreten oder nicht. Am ehesten sind sie natürlich in denjenigen Branntweinen zu

³⁾ Siehe auch Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., S. 330.

⁴⁾ Siehe diese Mitt., 14, 177, 1923; 19, 243, 1928.

erwarten, welche reich sind an Aldehyden, also in Trösterbranntweinen. *W. Müller*⁵⁾ ist der Ansicht, dass die Zerstörung der Acetale nur notwendig sei, wenn in jedem Branntwein Acetale in nachweisbaren Mengen vorhanden sei. Er hat 9 verschiedene Branntweine ohne Zerstörung der Acetale und unter Zerstörung derselben untersucht und Werte erhalten, die ungefähr gleich waren, die also dafür sprechen, dass die Acetale im allgemeinen nicht in störender Menge vorhanden sind.

Ich habe nun bei einem Enzianbranntwein den Einfluss der verschiedenen Art der Vorbehandlung studiert und folgendes gefunden.

Verschiedene Vorbehandlung von Enzianbranntweinen. Vergleich mit Typ Nr. 2 im Duboscq-Kolorimeter.

	Intensität	Färbung
1. Direkt destilliert	2,82	Spur blauer, weniger klar
2. Mit KOH destilliert	2,82	» » » »
3. Mit KOH und AgNO ₃ destilliert . . .	2,20	» gelber
4. Mit KOH und AgNO ₃ 5 Min. verseift	2,20	» »
5. Mit KOH und AgNO ₃ 30 Min. verseift	2,09	» »
6. Vorbehandlung mit H ₂ SO ₄ , dann wie 5	1,92	» »

Der Versuch zeigt, wie wichtig die Zerstörung der Aldehyde und Terpene mit Silbernitrat ist. Sie verringert die Intensität um 0,60/00 und entfernt grossenteils die kolloidale Trübung. Aber auch die Vorbehandlung mit Schwefelsäure zur Aufspaltung der Acetale ist in diesem Fall nicht wirkungslos geblieben; sie hat das Resultat um 0,170/00 herabgesetzt. Bei den folgenden Versuchen wurde diese Behandlung durchgeführt.

Die in Tab. 1 angeführten Vergleichen mit Typ Nr. 2 befriedigten immer noch nicht genügend, auch da, wo die Färbungen weder gelbstichiger noch blautichiger waren. Es blieb eine gewisse Verschiedenheit im Ton, welche daraufhin zu deuten schien, dass ausser Amyl- und Isobutylalkohol vielleicht noch in grösserer Menge ein weiterer höherer Alkohol vertreten sein könnte, etwa n-Propyl- oder n-Butylalkohol. Man stellte nun eine Reihe weiterer Typen her, welche neben Amyl- und Isobutylalkohol noch n-Propyl- oder n-Butylalkohol enthielten. Die Vergleichen geschahen teils im Kolorimeter von *Duboscq*, teils in meinem Mikrokolorimeter. Man arbeitete in 300/0-alkoholischer Lösung und in 100/0iger, verglich die Färbungen bei verschiedener Beleuchtung, nach Osten, nach Westen hin, bei klarem und trübem Wetter, zu verschiedenen Tageszeiten und bei künstlicher Beleuchtung, in verschiedener Schichthöhe. Bei all diesen zahlreichen Versuchen kam nichts ganz Befriedigendes heraus, besonders auch, weil die verschiedenen Enzianbranntweine unter sich verschiedene Färbungen gaben. Es zeigte sich immer wieder, dass die Färbungen mit Salicylaldehyd infolge der komplexen Zusammensetzung der Branntweine zu verschieden ausfallen.

⁵⁾ Diese Mitt., 14, 106, 1923.

Schon in meiner frühern Arbeit (l. c. S. 323) hatte ich Versuche mit einigen andern aromatischen Aldehyden ausgeführt und gefunden, dass p-Oxybenzaldehyd zum Unterschied von Salicylaldehyd und andern Aldehyden mit Schwefelsäure allein vollkommen farblos bleibt und dass er mit höhern Alkoholen sehr klare Färbungen gibt. Ein grosser Vorteil dieses Aldehyds besteht auch darin, dass er, wie ich früher (l. c. S. 338) festgestellt hatte, mit den Aldehyden der Fettreihe keine Färbungen gibt. Die Frage, ob die Acetale zu zerstören seien oder nicht, löst sich also bei diesem Aldehyd von selber. Die Zerstörung ist zwecklos und auch bei der Silberoxydbehandlung handelt es sich jetzt weniger mehr darum, die Aldehyde quantitativ zu entfernen, als die Terpene und was sonst an ungesättigten Verbindungen etwa noch zugegen sein könnte.

Dass ich seinerzeit bei der Ausarbeitung der Methode doch beim Salicylaldehyd blieb, hatte seinen Grund darin, dass die Färbungen mit p-Oxybenzaldehyd bei Reagensglasversuchen im Wasserbad während sehr langer Zeit an Intensität zunahmten, während bei Salicylaldehyd unter diesen Bedingungen schon nach 6 Minuten das Maximum erreicht war. Den Grund für dieses verschiedene Verhalten habe ich früher angegeben.

Es schien mir nun doch, dass die Unvollständigkeit der Reaktion kein genügender Grund sei, auf die Verwendung der Para-Verbindung zu verzichten, da ja immer die Typlösung genau gleich behandelt wird, wie der Branntwein und da es keine Schwierigkeiten bietet, sich an ganz bestimmte Reaktionsbedingungen zu halten.

Da bei meinen vielen vergleichenden Versuchen mit den beiden erwähnten Kolorimetern, dem *Duboscq'schen* und meinem Mikro-Apparat, immer beide sehr ähnliche Resultate ergeben hatten, beschloss ich, die Methode zu einer Mikromethode umzugestalten. Die Reaktionen werden in Reagensgläsern im Wasserbad ausgeführt. Auf die Verdünnung des Reaktionsproduktes mit verdünnterer Schwefelsäure konnte man verzichten, da diese Verdünnung ja nur den Zweck hatte, die Eigenfärbung des Salicylaldehyds mit Schwefelsäure rückgängig zu machen. Bei p-Oxybenzaldehyd ist sie also zwecklos, falls man nicht etwa zu starke Färbungen aufhellen will, um sie besser beobachten zu können. Diesen Zweck erreicht man aber besser durch geeignete Konzentrationsverhältnisse bei Ausführung der Reaktion.

Bei Einhaltung derselben Schwefelsäurekonzentration, wie bei den Versuchen mit Salicylaldehyd — 1 Teil alkoholische Lösung + 2 Teile konzentrierte Schwefelsäure — gibt der p-Oxybenzaldehyd mit Amylalkohol leuchtend gelbstichig rote, mit Isobutylalkohol blaustichigere Färbungen, welchen die Trübheitskomponente, welche uns bisher so viel zu schaffen gemacht hatte, fehlt. Der Farbstoff scheint ganz vorwiegend in ächter Lösung vorhanden zu sein. n-Propyl- und n-Butylalkohol liefern etwas blaustichigere Färbungen.

Die Reaktion wurde vorerst in Anlehnung an die früheren Versuche folgendermassen ausgeführt. 0,5 cm³ einer Lösung von Amyl- oder Isobutylalkohol in 30%igem Alkohol werden mit einer genauen Pipette in ein Reagensglas gebracht, mit 0,25 cm³ einer 1%igen Lösung von p-Oxybenzaldehyd in 30%igem Alkohol versetzt und mit 0,25 cm³ Wasser verdünnt. Nun wird mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, das Reagensglas umgeschwenkt und sofort in ein siedendes Wasserbad getaucht. Man erhitzt genau 5 Minuten lang, kühlt unter der Röhre ab und vergleicht im Mikrokolorimeter.

Man verglich auf diese Weise vorerst die beiden genannten höheren Alkohole bei verschiedenen Verdünnungen, um festzustellen, ob die Farbenintensitäten sich proportional der Konzentration ändern. Es war dies nicht ganz der Fall. Die verdünnteren Lösungen gaben immer verhältnismässig zu starke Färbungen.

Gewisse Ueberlegungen führten nun zu Versuchen, die Konzentration der Schwefelsäure zu ändern. Alle mit starker Schwefelsäure erzeugten Farbenreaktionen hängen ausserordentlich von der Konzentration der Säure ab. So gab beispielsweise der Salicylaldehyd bei Reagensglasversuchen im Wasserbad nach 6 Minuten langem Erhitzen unter Verwendung von 30-fach normaler Schwefelsäure mit Amylalkohol nur noch 45%, mit Isobutylalkohol noch 40% der Färbung, welche konzentrierte, in diesem Falle 34,4-fach normale Säure lieferte. Mit 25-fach normaler Säure blieben die Färbungen überhaupt aus.

Es schien mir trotzdem zweckmässig, mit der Schwefelsäurekonzentration auf 30-fach normal herunterzugehen, einerseits, um stets gleiche, genau definierte Verhältnisse zu haben, andererseits, um die Anfangsreaktion etwas zu mildern. Beim Mischen der alkoholischen Flüssigkeit mit der Schwefelsäure findet eine starke Temperaturerhöhung statt. Je höher diese Temperatur aber ist, desto leichter können kleine Schwankungen durch ungleiches Arbeiten auftreten, die unter Umständen den Ausfall der Reaktion beeinflussen können. Um aber trotz der verdünnteren Säure ungefähr dieselbe Farbenintensität zu erhalten, wurde der Wasserzusatz weggelassen, so dass jetzt dieselbe Schwefelsäuremenge auf eine kleinere Menge alkoholischer Flüssigkeit kommt. Wir bringen also 0,5 cm³ Brannweindestillat, 0,25 cm³ p-Oxybenzaldehydlösung und 2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure in Reaktion. Die Reaktionen wurden nach folgendem Schema angesetzt:

	1.	2.
Amyl- bzw. Isobutylalkohollösung (in 30%igem Alkohol)	0,5 cm ³	0,5 cm ³
p-Oxybenzaldehydlösung (1% in 30%igem Alkohol)	0,25 »	0,25 »
Wasser	0,25 »	—
2 cm ³ Schwefelsäure der Normalität	35,3-N	30-N
Intensität bei Amylalkohol	100	100
» » Isobutylalkohol	100	88

Bei Amylalkohol ist also die Farbstärke bei Verwendung der 30-fach normalen Säure dieselbe geblieben, bei Isobutylalkohol hat sie um 12% abgenommen.

Der Farbton ist bei Amylalkohol ganz bedeutend blaustichiger geworden, bei Isoamylalkohol um eine Spur blaustichiger. Dadurch ist überraschenderweise bewirkt worden, dass nun beide Alkohole bei entsprechender Konzentration genau dieselbe Färbung geben. Auch n-Propyl- und n-Butylalkohol geben denselben Farbton. Diese Uebereinstimmung bei den 4 höhern Alkoholen gilt aber streng genommen nur für Konzentrationen, welche gleich starke Färbungen liefern. Sind die Farbenintensitäten verschieden, so erscheinen die schwächern Intensitäten etwas gelbstichiger, die stärkern etwas blaustichiger. Die Unterschiede sind aber nur bei ziemlich grossen Intensitätsunterschieden deutlich bemerkbar und stören nicht sehr.

Man konnte nun hoffen, dass auch alle Branntweine dieselbe Färbung liefern würden, falls ihre Reaktion nur durch die höhern Alkohole und nicht etwa noch durch weitere störende Bestandteile bedingt wird.

Wie sich später zeigte, findet wirklich im ganzen eine recht gute Uebereinstimmung zwischen unserm Typ und den meisten Branntweinen statt. In einzelnen Fällen sind allerdings gewisse kleine Farbenunterschiede da, die aber nicht eigentlich stören. So ist bei den Enzianbranntweinen ein leichter dunkler Ton vorhanden, der nicht die Farbe, wohl aber die Klarheit beeinträchtigt und der sich vorläufig durch keine Vorbehandlung vermeiden liess.

Wir können hiermit unsere Aufgabe als ziemlich weitgehend gelöst betrachten. Es ist nicht nur ein für Enzianbranntweine brauchbarer Typ aufgefunden, sondern es sind überhaupt alle Farbenunterschiede, die bei der Bestimmung der höhern Alkohole bisher aufgetreten sind, in genügendem Masse ausgeglichen, so dass eine Hauptschwierigkeit der kolorimetrischen Bestimmung gelöst ist.

Unsere Reaktion musste nun noch nach verschiedenen Richtungen hin ausgearbeitet werden.

Die folgenden Versuche sollten den Einfluss der Zeitdauer des Erhitzens zeigen. Man erhielt nach 4—16 Minuten langem Erhitzen im Wasserbad bei Amylalkohol und Isobutylalkohol folgende Intensitäten:

	Zeitdauer:	4 Min.	8 Min.	12 Min.	16 Min.
Intensität Amylalkohol . . .		36	61	85	100
« Isobutylalkohol . . .		26	63	90	100

Zeichnen wir nach diesen Zahlen Kurven, so sehen wir in beiden Fällen ein steiles und bis zur 12. Minute ziemlich gleichmässiges Ansteigen; dann erst flacht sie mehr oder weniger ab. Da ein Ende der Reaktion besonders bei Amylalkohol praktisch noch nicht abzusehen ist, sind wir berechtigt, eine beliebige, praktisch scheinende Erhitzungsdauer zu wählen. Ich bleibe bei der Dauer von 5 Minuten. Jede Minute Verminderung oder Erhöhung

dieser Zeitdauer würde bei Amylalkohol eine Differenz von 6% oder jede Sekunde eine solche von 0,1% ausmachen, bei Isobutylalkohol 0,3%. Wir sind also genötigt, die zu vergleichenden Lösungen immer genau gleich zu behandeln, sie gleichzeitig ins Wasserbad zu stellen und gleichzeitig wieder herauszunehmen. Da die Reaktion auch bei gewöhnlicher Temperatur noch langsam weitergeht, muss die Typlösung stets neu angesetzt werden. Eine ältere Typlösung wäre bereits etwas zu stark. Man beobachtete nach 14-stündigem Stehen Intensitätssteigerungen von 25% bei stärkern und von 32% bei schwächern Lösungen.

Man suchte nun den Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Farbstärke festzustellen. Die Lösungen, zu denen die Schwefelsäure zugefügt wurde, enthielt gleiche Mengen des höhern Alkohols, aber steigende Alkoholkonzentrationen von 20 zu 52%. Man fand für

	Amylalkohol			Isobutylalkohol		
	20 %	30 %	52 %	20 %	30 %	52 %
Alkoholkonzentration	20 %	30 %	52 %	20 %	30 %	52 %
Intensität	100	100	85	106	100	85

Ein Herabgehen von 30 auf 20% Alkohol hatte bei Amylalkohol keinen Einfluss; bei Isobutylalkohol vermehrte es die Intensität um 6%. Eine Erhöhung auf 52% verminderte die Intensität in beiden Fällen um 15%.

Man entschied sich nun dafür, die Reaktion mit Lösungen in 10% Alkohol auszuführen; bei 30% Alkohol ist z. B. eine Lösung mit 3/1000 höhern Alkoholen, bezogen auf den Aethylalkohol, bereits viel zu stark zur kolorimetrischen Vergleichung. Als nun gleichzeitig die 1%ige p-Oxybenzaldehydlösung in 30%igem Alkohol auf 1/3 verdünnt wurde, erhielt man merkwürdig schwache Färbungen. Ihre Intensität betrug nur 40% von derjenigen, die unter sonst gleichen Umständen mit der unverdünnten Aldehydlösung erzielt wurde. Es zeigte sich hier wieder dieselbe Erscheinung, die seinerzeit (l. c. S. 329) bei Salicylaldehyd festgestellt worden war, dass die niedrigen Konzentrationen an höhern Alkoholen relativ mehr Aldehyd erfordern, als die höhern, dass man also gut tut, bei Erniedrigung der Konzentration nicht gleichzeitig die Aldehydmenge zu erniedrigen. Ferner zeigte sich, dass bei den höhern hier in Betracht fallenden Konzentrationen sogar die bisher angewandte Aldehydmenge etwas niedrig ist und auf 1,5% erhöht werden muss.

Man bemerkte nun, dass bei dem Heruntergehen des Alkoholgehaltes von 30 auf 10% sich die Färbungen etwas geändert hatten und zwar in ungünstigem Sinne, so dass nun der Isobutylalkohol wieder bläustichigere Lösungen gab, als der Amylalkohol. Man sah sich daher genötigt, die Alkoholkonzentration wiederum zu erhöhen und zwar geschah dies dadurch, dass man den p-Oxybenzaldehyd statt in 30%igem Alkohol nun in 70%igem löste. Man erhält dann durch Mischen von 2 Teilen 10%-alkoholischer Lösung mit 1 Teil 70%iger Lösung wieder die Mischung von 30% Alkohol, die sich am besten bewährt hatte.

Man konnte nun daran gehen, die endgültigen Typlösungen zu bereiten.

Bei kolorimetrischen Arbeiten wird die Genauigkeit immer umso grösser, je ähnlicher die zu vergleichenden Flüssigkeiten in der Konzentration sind. Ich hielt es daher für angebracht, drei Typen von 1, 2 und 3‰ herzustellen, damit die Möglichkeit besteht, den Versuch in der Weise zu wiederholen, dass man das Branntweindestillat auf die Konzentration des nächst niedrigen Typs verdünnt. Wie bereits angedeutet, ist ja die Farbintensität nicht ganz proportional dem Gehalt und zudem findet mit sinkender Konzentration eine leichte Aenderung des Farbtons nach der gelben Seite hin statt, die allerdings, wie erwähnt, erst bei starken Unterschieden stört.

Wir gehen zur Bereitung der Typlösungen wieder von einer Stammlösung aus, welche die beiden in Betracht fallenden höhern Alkohole im Verhältnis von 4 : 1 enthält, indem wir 0,8 cm³ Amylalkohol und 0,2 cm³ Isobutylalkohol in 10‰igem Alkohol lösen und damit auf 100 cm³ auffüllen. Um daraus die einzelnen Typen herzustellen, verdünnen wir für den Typ von 3‰ 36, für den Typ von 2‰ 24 und für denjenigen von 1‰ 12 cm³ der Stammlösung mit 10‰igem Alkohol zum Liter.

Diese Typen sind genau auf den alten Cognactyp von 3‰ der eidgenössischen Alkoholverwaltung eingestellt. Sie sind um 18% stärker, als der für die Salicylaldehydmethode eingestellte Typ. Sie enthalten in Wirklichkeit 3,6, 2,4 und 1,2‰ höhere Alkohole von der von mir gewählten Zusammensetzung. Da die Zusammensetzung des Cognactyps ja eine andere ist, als die der künstlichen Typlösungen, ist nicht zu verwundern, dass eine Aenderung der kolorimetrischen Methode auch eine Aenderung der Konzentration des Typs erfordert.

Ich bestimmte nun die Farbenintensitäten bei den verschiedenen Verdünnungen, bezogen auf die einzelnen Typen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Man kann sich danach für den Gebrauch leicht die entsprechenden Kurven zeichnen.

Tab. 3. *Farbstärken der künstlichen Fuseltypen bei verschiedener Verdünnung.*

Typ 3‰		Typ 2‰		Typ 1‰	
‰ höh. Alkohole	Farbstärke	‰ höh. Alkohole	Farbstärke	‰ höh. Alkohole	Farbstärke
0,6	0,81	0,4	0,53	0,2	0,32
1,2	1,50	0,8	0,98	0,4	0,52
1,8	2,11	1,2	1,39	0,6	0,72
2,4	2,60	1,6	1,76	0,8	0,88
3,0	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0
3,6	3,63	2,4	2,44	1,2	1,18
4,2	4,20	2,7	2,78	1,4	1,41
4,8	4,67	3,0	3,04	1,6	1,65
5,4	5,10			1,8	1,81
				2,0	1,92

Deutlich gelbstichiger gefärbt als die betreffenden Typen sind eigentlich nur die beiden ersten Proben jeder Reihe; als schwer vergleichbar kann man nur die erste Probe der zweiten und dritten Reihe bezeichnen. Der etwas blaustichigere Ton, der bei den höchsten Gehalten jeder Reihe auftrat, störte durchaus nicht; der Unterschied war zu gering.

Man konnte nun daran gehen, Branntweine zu untersuchen. Herr Kantonschemiker Dr. *von Weber* war so freundlich, mir eine Reihe von Branntweinen zur Verfügung zu stellen, von welchem in seinem Laboratorium die höhern Alkohole nach der Methode *Komarowsky-von Fellenberg* bestimmt worden waren. Es sei ihm auch an dieser Stelle dafür gedankt.

Die Vorbehandlung geschah an Hand von Versuchen, die mit Obstrester- und Enzianbranntwein ausgeführt worden waren. Es hatte sich gezeigt, dass ein 5 Minuten langes Erhitzen am Rückflusskühler mit Silberoxyd und Lauge genügt, um die störenden Stoffe zu oxydieren. Man erhält dann dieselben Werte, wie nach 1/2-stündigem Erhitzen. Bei den extrakt-haltigen Branntweinen geht eine einfache Destillation voran, bei den extraktfreien kann direkt mit Silbernitrat und Lauge erhitzt werden. Bei den Mengen- und Konzentrationsverhältnissen, die hier gewählt worden sind, bietet die Destillation der alkalischen Flüssigkeit nicht die geringste Schwierigkeit. Es ist also nicht notwendig, vor der Destillation zu neutralisieren, wie *W. Müller* (l. c.) dies empfiehlt.

Man destillierte diejenige Menge Branntwein, welche 2 cm³ Alkohol entspricht und brachte das Destillat zum Schluss auf 20 cm³, so dass ein 10% Alkohol enthaltenes Destillat resultiert. Davon wurde vorerst in jedem Falle 0,5 cm³ mit 0,25 cm³ p-Oxybenzaldehydlösung und 2 cm³ Schwefelsäure in Reaktion gebracht und kolorimetrisch mit dem Typ von 3/00 verglichen. Aus der Farbstärke wurde nach der Kurve der Gehalt an höhern Alkoholen festgestellt. Dann wurde eine zweite Bestimmung mit demselben Destillat vorgenommen. Hatte der Gehalt mehr als 3/00 betragen, so verwendete man nun so viel Destillat, wie 3/00 entsprach. Hatte er weniger betragen, so nahm man nun so viel, wie dem Typ 2 oder 1/00 entsprach. Das Resultat wird wieder, falls es mit dem Typ nicht ganz übereinstimmt, an Hand unserer Kurven korrigiert und gibt nun den endgültigen Gehalt an.

Diese Doppelbestimmung bildet eine wichtige Kontrolle der Methode. Ob in der Praxis die zweite Bestimmung jedesmal auszuführen ist, dürfte Sache der Uebereinkunft sein.

Unsere Tabelle bringt die Werte, die nach der alten Methode und diejenigen, die nach der neuen Methode bei der ersten und zweiten Bestimmung erhalten worden sind und zwar habe ich bei der neuen Methode die direkt gefundenen Farbenintensitäten und die daraus erhaltenen Gehaltszahlen neben einander dargestellt. Die Differenzen zeigen, wie gross die Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Bestimmungen ist.

Tab. 4. Bestimmung der höheren Alkohole in einigen Branntweinen.

Sorte	a Nach Komarowski-von Fellenberg ‰	b 1. Bestimmung		c 2. Bestimmung				Differenzen		
		Vergl. m. Typ 3‰		cm ³ Dest.	Vergl. mit Typ	Farb- stärke	‰	a-b	a-c	b-c
		Farbstärke	‰							
1. Cognac fine Champ.	2,0	2,04	1,73	0,29	1	1,14	2,00	0,3	0	-0,3
2. Cognac	1,6	1,88	1,56	0,32	1	1,00	1,57	0	0	0
3. Cognac	4,0	4,2	4,2	0,36	3	3,00	4,18	-0,2	-0,2	0
4. Rhum, Jamaika . . .	1,4	1,81	1,49	0,33	1	0,99	1,48	-0,1	-0,1	0
5. Rhum, Martinique . .	1,8	1,86	1,54	0,32	1	1,02	1,60	0,3	0,2	-0,1
6. Rhum, Martinique . .	1,56	2,00	1,68	0,28	1	1,00	1,78	0,1	-0,2	-0,1
7. Kirschwasser	2,0	2,00	1,68	0,31	1	1,15	1,85	0,3	0,2	-0,2
8. Kirschwasser	3,84	4,17	4,18	0,36	3	2,62	3,82	-0,3	0	0,4
9. Kirschwasser	2,1	3,30	3,34	0,45	3	3,18	3,45	-1,0	-1,1	-0,1
10. Kirschwasser	0,7	1,02	0,78	0,5	1	0,83	0,62	-0,1	0,1	0,2
11. Zwetschgenwasser . .	2,4	3,15	3,19	0,47	3	3,00	3,20	-0,8	-0,8	0
12. Weintresterbranntwein	4,5	4,32	4,33	0,35	3	3,10	4,50	0,2	0	-0,2
13. Obsttresterbranntwein	2,2	2,27	1,92	0,5	2	1,96	1,93	0,3	0,2	0
14. Drusenbranntwein . .	3,7	3,70	3,68	0,41	3	2,95	3,60	0	0,1	0,1
15. Drusenbranntwein . .	5,0	5,84	ca. 6	0,2	3	2,49	5,65	-0,2	0,2	0,4
16. Enzianbranntwein . .	2,1	2,28	2,00	0,5	2	2,16	2,16	0,1	-0,1	-0,2
17. Enzianbranntwein . .	3,6	3,44	3,45	0,44	3	3,30	3,80	0,2	-0,2	-0,4
18. Enzianbranntwein . .	4,0	3,77	3,74	0,40	3	3,34	4,16	0,3	-0,2	-0,4

Die Differenz zwischen dem alten und neuen Verfahren ist in zwei Fällen sehr gross, beim Kirschwasser Nr. 9 (Differenz 1—1,1 ‰) und beim Zwetschgenwasser Nr. 11 (Differenz 0,8 ‰). In beiden Fällen habe ich die Bestimmung nach *Komarowski-von Fellenberg* nachgeprüft und genau bzw. auf 0,1 ‰ genau denselben Wert gefunden, wie das kantonale Laboratorium. Man muss also damit rechnen, dass es Fälle gibt — und diese scheinen sich speziell bei den Kernobstbranntweinen zu finden — wo infolge besonderer Zusammensetzung die beiden Methoden nicht übereinstimmen. Unter den übrigen Fällen finden sich Abweichungen bis zu 0,3 ‰. Wenn wir die beiden extremen Fälle weglassen, finden wir im Mittel nach der neuen Methode, 1. Bestimmung 0,1 ‰ mehr, als nach der alten Methode, nach der 2. Bestimmung genau denselben Wert, wie nach der alten Methode. Ziehen wir die beiden extremen Werte mit hinein, so ergibt sich bei der neuen Methode, 1. Bestimmung 0,01 ‰ weniger, bei der 2. Bestimmung 0,1 ‰ weniger, als nach der alten Methode.

Man kann also sagen, dass die Werte im Mittel ungefähr gleich ausfallen und dass somit die neuen Typlösungen zur neuen Methode im gleichen Verhältnis stehen, wie der alte Typ zur alten Methode.

Die 1. und 2. Bestimmung nach dem neuen Verfahren geben Differenzen bis zu 0,4 ‰. Die 2. Bestimmung ist natürlich die massgebende, während die erste mehr nur orientierenden Charakter hat. Im Durchschnitt hat die

zweite Bestimmung 0,05 0/00 mehr ergeben, als die erste. Die grössern, Differenzen ergeben sich im allgemeinen bei den höhern Gehalten bzw. da wo ein ziemlich grosser Unterschied zwischen dem Gehalt des Branntweins und der Typlösung vorhanden ist. Wir sind daher nicht der Meinung, dass in allen Fällen eine 2. Bestimmung zu erfolgen habe. Es wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein, ob dies angebracht ist.

Im Folgenden sei die Methode nochmals im Zusammenhang beschrieben

Soviel Branntweindestillat, wie 2 cm^3 Alkohol entspricht, nämlich $\frac{200}{a} \text{ cm}^3$, wobei a = Prozentgehalt des Branntweins, werden in einem 100 cm^3 Jenaer-Stehkölbchen mit $0,2 \text{ cm}^3$ N-AgNO₃-Lösung und $0,5 \text{ cm}^3$ N-NaOH versetzt und durch Verdünnen mit 10 cm^3 Wasser auf ca. 15 cm^3 gebracht. Man setzt einige Siedesteinchen zu und verbindet das Kölbchen durch ein U-förmig gebogenes Rohr, dessen Schenkel ca. 12 cm lang sind, mit einem senkrechten, etwa 30 cm langen Kühler. Als Vorlage dient ein 20 cm^3 fassendes Messkölbchen. Der aufsteigende Schenkel des U-Rohrs wird mit einem nassen Tuch unwunden, um als Rückflusskühler zu wirken. Man erhitzt zum Sieden, stellt die Flamme klein — die Sparflamme eines Bunsenbrenners genügt bereits — und hält 5 Minuten lang in ganz schwachem Sieden. Nun entfernt man das Kühl Tuch, destilliert den grössten Teil der Flüssigkeit über, füllt das Kölbchen mit Wasser bis zur Marke auf und mischt durch.

Zur eigentlichen Bestimmung sind erforderlich:

1. Ein Fuseltyp von 3 0/00 höhern Alkoholen, enthaltend $0,288 \text{ cm}^3$ Amylalkohol und $0,072 \text{ cm}^3$ Isobutylalkohol im Liter 10 0/0igem Alkohol (siehe S. 25) und entsprechende Typen von 2 und 1 0/00.
2. Eine Lösung von 1,5 g p-Oxybenzaldehyd in 100 cm^3 70 0/0igem Alkohol. Der Aldehyd muss tadellos rein sein und darf beim Mischen mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure nicht die geringste Färbung geben. Ist er unrein, so muss er, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, aus Wasser umkristallisiert werden.
3. 10 0/0iger Alkohol.
4. Eine 30-fach normale Schwefelsäure. Sie soll beim Gebrauch ungefähr die Temperatur von 20° haben.

Eine sehr genaue Pipette war bereits beim Abmessen des Branntweins notwendig. Zum Abmessen für die kolorimetrische Bestimmung verwende man 1 cm^3 -Pipetten, die in $1/100 \text{ cm}^3$ eingeteilt sind.

Man bringt in ein Reagensglas $0,5 \text{ cm}^3$ des vorbereiteten 10 0/0igen Branntweindestillats in ein zweites $0,5 \text{ cm}^3$ des Fuseltyps, indem man beide-mal beim Abmessen die Pipette ganz in das Reagensglas senkt, so dass sie dessen Boden berührt. Nun setzt man je $0,25 \text{ cm}^3$ p-Oxybenzaldehydlösung

hinzu. Sodann lässt man in jedes der beiden, schräg gehaltenen Reagensgläser genau 2 cm^3 der 30-fach normalen Schwefelsäure einfließen, schwenkt um und bringt die Reagensgläser in ein siedendes Wasserbad. Nach genau 5 Minuten werden die Lösungen abgekühlt und in einem Mikrokolorimeter mit einander verglichen. Man kann dazu das von mir konstruierte, bei *Karl Kirchner* in Bern erhältliche Mikrokolorimeter verwenden, welches übrigens nicht Anspruch auf grösste Genauigkeit erhebt oder aber irgend einen andern Apparat. Die Schichthöhe betrage bei 3‰ ca. 8 mm, bei 2‰ ca. 10 und bei 1‰ ca. 15 mm.

Aus der Farbenintensität berechne man den Gehalt nach der Tab. 3 oder nach einer nach diesen Zahlen gezeichneten Kurve. Liegt der Wert weit vom Gehalt des Typs ab, so wiederholt man die Bestimmung, indem man entsprechend weniger von dem 10‰igen Destillat nimmt und dieses mit 10‰igem Alkohol auf $0,5 \text{ cm}^3$ ergänzt. Die zweite Bestimmung gibt den definitiven Gehalt an, bezogen auf den Alkoholgehalt des Branntweins.

Ein Beispiel erläutere die Berechnung.

Ein Branntwein enthalte 46,5‰ Alkohol. $\frac{200}{46,5} = 4,30 \text{ cm}^3$ werden in der angegebenen Weise destilliert und auf 20 cm^3 gebracht. $0,5 \text{ cm}^3$ Destillat, verglichen mit Typ 3‰ ergibt eine 0,68 mal so starke Färbung, wie der Typ, also eine Färbung, die $3 \cdot 0,68 = 2,04$ Farbstärke entsprechen würde. Daraus ergibt sich nach einer nach Tab. 3 gezeichneten Kurve ein Gehalt von 1,73‰.

Die zweite Bestimmung wird auf den Typ 1‰ eingestellt. Es verhalten sich $0,5 : 1,73 = x : 1$.

$x = 0,29 \text{ cm}^3$ Destillat werden für die 2. Bestimmung verwendet und mit $0,21 \text{ cm}^3$ 10‰igem Alkohol auf $0,5 \text{ cm}^3$ gebracht. Man findet beim Vergleich mit Typ 1‰ eine 1,14 mal grössere Intensität. Das entspricht einem Gehalt von 1,16‰ in $0,29 \text{ cm}^3$ oder 2,0‰ in $0,5 \text{ cm}^3$. Somit enthält der Branntwein 2,0‰ höhere Alkohole, bezogen auf den Alkohol.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung der höheren Alkohole nach *Komarowski-von Fellenberg* wird in der Weise modifiziert, dass statt des Salicylaldehyds p-Oxybenzaldehyd verwendet wird, da dieser Aldehyd klarere Lösungen gibt und mit den Aldehyden der Fettreihe nicht reagiert. Die Reaktion wird im Wasserbad unter Einhaltung einer bestimmten Zeitdauer ausgeführt und die entstandenen Färbungen in einem Mikrokolorimeter verglichen.

Durch Verwendung einer Schwefelsäure von bestimmter Konzentration und eines bestimmten Alkoholgehalts der Lösungen ist erreicht worden, dass die verschiedenen höhern Alkohole der Branntweine dieselbe Färbung geben.