

# Zur Bestimmung des Acetylmethylcarbinols in Gärungsessigen

Autor(en): **Jungkunz, Rob. / Pritzker, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **31 (1940)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983995>

## **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.

		I. Teneur sur la subst. sèche %	II. Teneur sur le poumon hydraté %	III. % des cendres en silice
1 <sup>er</sup> cas	Cendres . .	31,0	6,20	58,8
	Silice . .	18,2	3,64	
2 <sup>e</sup> »	Cendres . .	16,0	3,20	50,0
	Silice . .	7,97	1,60	
3 <sup>e</sup> »	Cendres . .	14,2	2,84	50,8
	Silice . .	7,2	1,44	
4 <sup>e</sup> »	Cendres . .	10,45	2,09	41,5
	Silice . .	4,33	0,87	
5 <sup>e</sup> »	Cendres . .	9,61	1,92	28,2
	Silice . .	2,70	0,54	
6 <sup>e</sup> »	Cendres . .	9,40	1,88	32,0
	Silice . .	3,03	0,60	
7 <sup>e</sup> »	Cendres . .	9,2	1,84	27,2
	Silice . .	2,50	0,50	
8 <sup>e</sup> »	Cendres . .	8,54	1,71	28,7
	Silice . .	2,45	0,49	
9 <sup>e</sup> »	Cendres . .	8,53	1,71	43,2
	Silice . .	3,68	0,74	
10 <sup>e</sup> »	Cendres . .	7,84	1,57	23,0
	Silice . .	1,80	0,36	

## Zur Bestimmung des Acetylmethylcarbinols in Gärungssessigen.

Von ROB. JUNGKUNZ, Basel.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Verbandes schweizerischer Konsumvereine,  
Vorstand: Dr. J. Pritzker).

Von den zahlreichen Arbeiten, welche bis heute in der einschlägigen Literatur über die Bestimmung des Acetylmethylcarbinols erschienen sind, sollen hier nur diejenigen Erwähnung finden, welche sich auf die Ermittlung dieser Verbindung in Produkten der essigsauren Gärung beziehen.

Schon im Jahre 1899 von *Farnsteiner*<sup>1)</sup> in essigstichigen Fruchtsäften beobachtet, wurde das Acetylmethylcarbinol 1905 von *Pastureau*<sup>2)</sup> identifiziert und in einem «Vinaigre de féculé» zu 3,25 g im Liter durch Reduktion von Silbernitratlösung bestimmt.

Die Beobachtung von *Farnsteiner*, dass der von ihm festgestellte «leichtflüchtige, ketonähnliche Körper» Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduziert, wurde dann in der Folge mehrfach zum Nachweis und zur Bestimmung dieser Verbindung herangezogen. So versuchte *Arbenz*<sup>3)</sup> 1924 Wein- und Obstessig auf die genannte Weise von einander zu unterscheiden

<sup>1)</sup> *Farnsteiner*, Z. U. N. G. 2, 204, 1899 und Z. U. N. G. 15, 321, 1908.

<sup>2)</sup> *Pastureau*: Journ. de Pharm. et de Chim. 21, 593, 1905.

<sup>3)</sup> *Arbenz*, Mitt. 15, 52, 1924.

und zwei Jahre später — 1926 — machten *Pritzker* und *Jungkunz*<sup>4)</sup> mit einem an Farnsteiner angelehnten Verfahren die ersten quantitativen Bestimmungen in 6 selbst nach dem Orleans-Prinzip hergestellten Gärungseessigen. Als Kommentar zu den gefundenen Ergebnissen schrieben wir damals:

«Bei den Weinessigen sind Gehalte von 0,1 bis 0,55 g i. l, bei den Obstessigen 1,05 bis 1,4 g i. l konstatiert worden. Zur vollständigen Klärung müsste vor allem eine in jeder Beziehung einwandfreie Methode zur Acetylmethylcarbinolbestimmung ausgearbeitet werden».

In einem anderen Zusammenhange kamen wir<sup>5)</sup> dann im Jahre 1930 auf die Acetylmethylcarbinolbestimmung zurück und empfahlen jetzt eine Methode, welche auf den von *Lemoigne*<sup>6)</sup> und *van Niel*<sup>7)</sup> bekanntgegebenen Grundlagen beruhte.

Unsere Anweisung lautete:

«In einen Jenaer Stehkolben von ca. 300 cm<sup>3</sup> Inhalt werden 50 cm<sup>3</sup> Essig und daraufhin 50 cm<sup>3</sup> 30 % ige Ferrichloridlösung (Pharm. Helv.), sowie etwas Bimsstein gegeben. Der Kolben wird sofort mit dem von *Polenske* angegebenen Destillationsaufsatz versehen und auch im übrigen mittels der Apparatur, wie sie von *Polenske* zur Bestimmung der R. M. Z. und P. Z. vorgeschrieben wurde, vorsichtig destilliert. Das Ende des Destillationsrohres taucht dabei in eine Mischung ein, welche auf 100 mg Acetylmethylcarbinol

2 cm<sup>3</sup> 20 % iges Hydroxylaminchlorid

3 cm<sup>3</sup> 20 % iges Natriumacetat und

1 cm<sup>3</sup> 10 % ige Nickelchlorürlösung (NiCl<sub>2</sub>)

enthält. Nachdem  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen Volumens in ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden langsam abdestilliert worden sind, wird das Kölbchen mit dem Destillat verschlossen während 1 Stunde in ein Wasserbad, das bei einer Temperatur von 80° gehalten wird, hineingestellt. Man lässt abkühlen und filtriert den Niederschlag durch ein Allihn'sches Röhrchen».

Nach dieser Methode sind dann in der Folge die Gärungseessige auf ihren Gehalt an Acetylmethylcarbinol geprüft worden. Hierbei fiel mitunter auf, dass Doppelbestimmungen keine gute Uebereinstimmung aufwiesen, deren Gründe aber nicht festgestellt werden konnten.

Im Jahre 1937 veröffentlichten sodann *Mohler* und *Hämmerle*<sup>8)</sup> eine Arbeit, betitelt: «Unterscheidung des Weinessigs von Verfälschungen» in der die folgende Methode zur Bestimmung des Acetylmethylcarbinols angegeben wird:

50 cm<sup>3</sup> Essig und 50 cm<sup>3</sup> 30 % ige Ferrichloridlösung werden unter Zusatz von etwas Bimsstein im Reichert-Meissl-Apparat destilliert. Das verlängerte Kühlerende taucht in eine Lösung von

1 cm<sup>3</sup> 10 % ige Nickelchloridlösung

2 cm<sup>3</sup> 20 % ige Hydroxylaminchloridlösung

3 cm<sup>3</sup> 20 % ige Natriumacetatlösung.

4) *Pritzker* u. *Jungkunz*, Mitt. 17, 52, 1926.

5) *Pritzker* u. *Jungkunz*, Mitt. 21, 355, 1930.

6) *Lemoigne*, Ann. de l'Inst. Pasteur, 27, 856, 1913.

7) *van Niel*, Biochem. Z. 187, 482, 1927.

8) *Mohler* u. *Hämmerle*, Mitt. 28, 297, 1937.

Es werden 60 bis 70 cm<sup>3</sup> abdestilliert. Das Destillat wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, über Nacht stehen gelassen und der rote Nickeldimethylglyoximniederschlag durch einen Glasfiltertiegel genutscht, mit Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen».

Wie aus der Gegenüberstellung der beiden letzten Methoden zu ersehen ist, lehnen sich die zuletzt genannten Autoren eng an die Vorschriften von Pritzker und Jungkuz an, nehmen aber 2 Aenderungen vor, für deren Berechtigung jedoch keine Angaben gemacht werden. Diese Aenderungen bestehen darin, dass das Destillat alkalisch gemacht, der Aufenthalt auf dem Wasserbad gekürzt und dafür das Stehenlassen über Nacht empfohlen wird.

Da das Schweizerische Lebensmittelbuch zur quantitativen Ermittlung des Acetylmethylcarbinols keine Stellung nimmt, so bestand keine Klarheit darüber, welche der beiden Vorschriften zu berücksichtigen wäre.

Bei Ausführung unserer Methode machte ich mitunter die Beobachtung, dass der charakteristische rote Niederschlag während der Destillation ausblieb und erst beim Aufstellen aufs Wasserbad dann plötzlich auftrat, während beim Arbeiten nach Mohler und Hämmerle der Niederschlag zuweilen erst beim Zufügen des Ammoniaks ausfiel. Bei beiden Ausführungsformen tritt der rote Niederschlag meistens schon während des Destillierens auf.

Infolge diverser ungeklärter Momente ergab sich die Notwendigkeit, einmal an Hand eigener Versuche die Bestimmung des Acetylmethylcarbinols durchzuführen und die verschiedenen Phasen derselben näher zu verfolgen.

Zu diesem Zwecke wurde ein grösseres Quantum Weinessig beschafft, um so mit dieser «Stamm-Lösung» alle nötigen mehrfachen Destillationen usw. vornehmen zu können.

Diese Weinessig-Stammlösung hatte folgende Zusammensetzung:

Spez. Gewicht bei 15° C. . . . .	1,0119
Alkohol . . . . .	0,3 Vol. %
Extrakt . . . . .	11,8 g i. l
Zucker . . . . .	0,8 »
Zuckerfreies Extrakt . . . . .	11,0 »
Gesamtsäure . . . . .	4,9 g i. 100 cm <sup>3</sup>
Acetylmethylcarbinol . . . . .	161 mg i. l
Sinnenprüfung . . . . .	normal

Da zur üblichen Acetylmethylcarbinol-Bestimmung von 50 cm<sup>3</sup> Weinessig ausgegangen wird, entsprechen die 161 mg im Liter = 13,2 mg *Nickeldimethylglyoxim pro 50 cm<sup>3</sup>*.

Ein Doppelversuch mit Hilfe unserer Methode (II) ergab 12,3 und 11,6 mg Nickeldimethylglyoxim. Wenn auch diese Abweichung unbedeutend erscheint, so wirkt sie sich umgerechnet auf Acetylmethylcarbinol im Liter doch beachtlich aus; denn an Stelle von 161 mg im Liter sind so nur 150 mg im Liter respektive 141 mg im Liter gefunden worden. Die Arbeiten müssen ungemein sorgfältig und genau durchgeführt werden und eine Verschärfung der Bestimmungsbedingungen dürfte daher nur zu begrüßen sein.

Die verschiedenen Versuchsreihen sollten über die folgenden Punkte Aufschluss geben:

1. Einfluss der Zeit auf die Oxydation des Acetylmethylcarbinols.
2. Einfluss der Konzentration des Oxydationsmittels auf die Bildung des Diacetyls.
3. Einfluss der Essigbestandteile auf die Bildung des Diacetyls.
4. Einfluss des Reagenzes auf die Fällung des Nickeldimethylglyoxims.
5. Einfluss der Filtrierhilfsmittel und Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims.
6. Einfluss der Apparatur auf die Ausbeute an Nickeldimethylglyoxim.

Dabei wurden als Mindestwert für den Acetylmethylcarbinolgehalt pro 50 cm<sup>3</sup> Weinessig = 13,2 mg Nickeldimethylglyoxim zugrunde gelegt. Für alle Bestimmungen mit Ausnahme der letzten Versuchsreihe ist die Apparatur von Reichert-Meissl benutzt worden.

1. *Oxydationsdauer*: 50 cm<sup>3</sup> Stammlösung sind mit 50 cm<sup>3</sup> 30%iger Ferrichloridlösung rasch zum Sieden erhitzt worden, worauf die Heizquelle entfernt wurde. Nun ist in einem ersten Versuche Luft während  $\frac{1}{4}$  Stunde durch die erhitzte Lösung gesaugt worden, um so das gebildete Diacetyl in einer mit dem üblichen Reagensgemisch beschickten Vorlage aufzufangen. In einem zweiten Versuche wurde Wasserdampf (ähnlich wie bei der Bestimmung der flüchtigen Säure in Wein) durch die vorbereitete Lösung geleitet und ebenfalls in einer entsprechend beschickten Vorlage das Diacetyl aufgefangen. Im ersteren Falle konnten 11,9 mg, im letzteren 11,6 mg Nickeldimethylglyoxim festgestellt werden.

Aus diesen Versuchen darf geschlossen werden, dass ca. 90% des vorhandenen Carbinols durch 10 Minuten lange Einwirkung von Wärme und Oxydationsmittel in Diacetyl umgewandelt worden sind. Wie in allen solchen Fällen aber erfordert die Erfassung der letzten geringen Mengen die weitgehendste Beachtung, wie später noch gezeigt werden soll.

2. *Änderungen in der Konzentration des Oxydationsmittels*: In allen bisherigen Vorschriften werden auf 50 cm<sup>3</sup> Essig 50 cm<sup>3</sup> 30%ige Ferrichloridlösung vorgeschrieben. *Kniphorst* und *Kruisheer*<sup>9)</sup> benutzten jedoch zur Oxydation von 50 mg Acetylmethylcarbinol in 25 cm<sup>3</sup> Lösung nur die Hälfte der von uns bisher angewandten Mengen an Ferrichloridlösung. Dabei Essiguntersuchungen pro 50 cm<sup>3</sup> mit 5 mg bis 20 mg Acetylmethylcarbinol gerechnet werden kann, so lag es nahe, Versuche nach dieser Richtung hin vorzunehmen. Es wurden zu diesem Zwecke 5 Destillationen unter jeweils veränderten Mengen Ferrichloridlösung angesetzt; dabei sollte noch erwogen werden, ob nicht auch das Volumen des Oxydationsmittels reduziert werden könnte und ob ein Vorschlag von *Kniphorst* und *Kruisheer* zur Mitverwendung von 5 g FeSO<sub>4</sub>·7aq, eine bessere Ausbeute zeitigen würde.

<sup>9)</sup> *Kniphorst* u. *Kruisheer*, Z. U. L. 73, 8, 1937.

Ueber die Bedingungen und Resultate dieser fünf Versuche gibt nachstehende Aufstellung Aufschluss:

a)	50 cm <sup>3</sup> Stammlösung,	50 cm <sup>3</sup> 10 % Ferrichloridlösung	( 5 g FeCl <sub>3</sub> . 6 aq )	= 13,7 mg Nickeldimethylglyoxim
b)	50 »	» 50 » 30 %	( 15 g » )	= 12,8 » »
c)	50 »	» 50 » 50 %	( 25 g » )	= 9,2 » »
d)	50 »	» 10 » 50 %	( 5 g » )	= 13,0 » »
e)	50 »	» 10 » 50 %	plus 5 g FeSO <sub>4</sub>	= 14,7 » »

Wenn auch berücksichtigt werden muss, dass gewisse Differenzen bei den verschiedenen Resultaten innerhalb der Fehlergrenzen zu suchen sind, so kann doch erkannt werden, dass sowohl die Verringerung der Konzentration als auch diejenige des Volumens der Ferrichloridlösung bei der Bestimmung sich eher günstiger auswirken. Ferner konnten die Angaben von Kniphorst und Kruisheer bezüglich der Zugabe von FeSO<sub>4</sub> bestätigt werden.

3. *Einfluss der Essigbestandteile:* Um einen eventuellen Einfluss derselben bei der Oxydation des Acetylmethylcarbinols zu Diacetyl und bei der Destillation desselben auszuschalten wurde ein Doppelversuch in der Weise angesetzt, dass zunächst der Alkohol, mit welchem auch das unveränderte Acetylmethylcarbinol übergeht, aus 50 cm<sup>3</sup> unserer Stammlösung nach erfolgter genauer Neutralisation mittels 1 n-NaOH in der Kreis'schen Apparatur zur Alkoholbestimmung abdestilliert wurde. Die Destillation ist nach Uebergang von 70 cm<sup>3</sup> als beendet angesehen worden. In beiden Destillaten erfolgte dann nach vorangegangener Oxydation unter Benutzung der R.-M.-Apparatur die Bestimmung des Diacetyls. Erhalten wurde so:

durch Versuch a) = 12,1 mg Nickeldimethylglyoxim  
 » » b) = 11,1 » »

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass bei der *üblichen* Alkoholbestimmung nicht *restlos* alles Acetylmethylcarbinol mit übergeht. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass durch langsamere Destillation und Auffangen grösserer Destillationsmengen die Ausbeute auf die fehlenden 2—4 mg. erhöht werden könnte. Ebenfalls kann aus diesen Versuchen gefolgert werden, dass die üblichen Essigbestandteile das Ergebnis nicht beeinflussen.

Auch berechtigt obiges Resultat zu der Annahme, dass beim Vorliegen sehr geringer Mengen an Gärungsessig die weitere Verarbeitung des alkoholischen Destillates unter Berücksichtigung der genannten Punkte bei seiner Gewinnung zur Ermittlung des Acetylmethylcarbinolgehaltes in der später folgenden definitiven Bestimmungsart vorgenommen werden kann.

4. *Einfluss des Reagenses auf die Ausbeute:* Schmalfluss und Rethorn<sup>10)</sup> haben in ihrer Arbeit «Bestimmung des Diacetyls» festgestellt, dass die Mengen an Hydroxylaminchlorid und Nickelchlorid innerhalb weiter Grenzen schwanken können. Eigene Versuche, die nach dieser Richtung hin angestellt worden sind, haben diese Feststellung von Schmalfluss und Rethorn

<sup>10)</sup> Schmalfluss u. Rethorn, Z. U. L. 70, 240, 1935.

bestätigt. Bei der bisherigen Zusammensetzung des Reagenses trat sofortige Fällung beim Abdestillieren des Diacetyls auf, was zur Folge hatte, dass Niederschlagsmengen in das Einmündungsrohr gelangten und von dort nur schwer wieder dem übrigen Niederschlag beigefügt werden konnten. Dies kann verhindert werden, wenn das Reagens ohne Natriumacetatzusatz vorgelegt wird; ferner ist beobachtet worden, dass es unbedingt notwendig ist, das Einmündungsrohr unter der Reagensoberfläche ausmünden zu lassen. Als Reagens hat sich folgende Zusammensetzung bewährt:

- 1 cm<sup>3</sup> 10%ige Nickelchloridlösung (NiCl<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O),
- 2 cm<sup>3</sup> 20%ige Hydroxylaminchloridlösung,
- 7 cm<sup>3</sup> 10%ige Ammoniumchloridlösung.

Um die ungefähre Menge des später zuzusetzenden Ammoniaks festzulegen, habe ich in 3 Versuchen nach Abdestillieren von 75 cm<sup>3</sup> Destillat dieses mit 10% NH<sub>3</sub>-Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert und dabei 8—9 cm<sup>3</sup> verbraucht. Die Fällung des Nickeldimethylglyoxims gestaltet sich nun so, dass nach Abspülen des Eintauchrohres das Destillat mit 10 cm<sup>3</sup> ca. 10%iger Ammoniaklösung versetzt wird, worauf unmittelbar die Fällung eintritt.

5. *Die Prüfung der Eignung verschiedener Filtrierhilfsmittel und der Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims:* Sie erstreckte sich auf die üblichen Papierfilter, Glasfiltrertiegel, Gooch-Tiegel und Glasfiltrerröhrchen (Allihn-Röhrchen). Papierfilter bewährten sich nicht. Am besten kam ich zum Ziele mit Glasfiltrerröhrchen (Allihn'sche), welche eine nur dünne Asbestschicht aufweisen müssen. Das Filtrieren geht auch bis zu 25 mg Nickeldimethylglyoxim noch gut von statten und zudem benötigt man nur ca. 20—30 cm<sup>3</sup> Wasser zum Auswaschen. Ueber die Temperatur der Auswaschflüssigkeit herrscht ebenfalls noch wenig Klarheit, da die Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims in Wasser sehr verschieden angegeben wird. Schmalfluss und Rethorn (a. a. O.) schreiben z. B.:

«Im Gegensatz zu *van Niel* wuschen wir das Nickeldioximin nicht mit heissem Wasser, sondern mit Eiswasser, weil sich das Nickeldioximin in wärmerem Wasser merklich löst».

In einer Arbeit «Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims» teilt *P. Nuka*<sup>11)</sup> folgendes mit: Der Glyoxim-Niederschlag ist in kaltem Wasser, auch wenig Spiritus oder Essigsäure enthaltendem, praktisch unlöslich. Dagegen ist in 90—100° C. heissem Wasser und besonders in heissen, spiritushaltigen Lösungen die Löslichkeit so bedeutend, dass wesentliche Differenzen gegenüber der elektrolytischen Nickelbestimmung auftreten. *Nuka* empfiehlt vor dem Filtrieren mindestens eine Stunde abzukühlen und mit kaltem Wasser zu waschen.

6. *Einfluss der Apparatur auf die Ausbeute an Nickeldimethylglyoxim:* Hierzu wurden versuchsweise neben dem sogenannten Reichert-Meissl'schen

<sup>11)</sup> *P. Nuka*, Z. anal. Chem., Bd. 91, S. 29.

Destillationsapparat auch die Apparatur nach Kreis für die Alkoholbestimmung mit Schlangenkühler angewendet. Ein praktisch messbarer Unterschied war nicht festzustellen. Da der Siedepunkt des reinen Diacetyls zwischen 89 und 90° liegt und in dem zu destillierenden Quantum Weinessig nur Mengen von 4—15 mg Diacetyl vorkommen, frug ich mich, ob nicht auch durch den Weg, den das destillierende Diacetyl nehmen muss, eventuelle Verluste bedingt sein könnten. Um eine Abkürzung des Destillationsweges zu erreichen und auch die Ausmasse der Kolben- und Kühlerdurchmesser zu reduzieren, wählte ich für die diesbezüglichen Versuche jetzt die Apparatur\*) nach Zäch<sup>12)</sup>. Dadurch gelang es, allein den Weg um fast die Hälfte abzukürzen und kleinere Ausmasse für Kühler und Kolben zu wählen. Versuche, die nach dieser Richtung hin ausgeführt wurden, ergaben dann auch in der Tat bessere Ausbeuten, und zwar wurden: a) für die Stammlösung jetzt statt 13,2 = 16 mg Nickeldimethylglyoxim erhalten und b) für 6 Essige, die bereits früher untersucht worden waren, Mehrbeträge pro 50 cm<sup>3</sup> Essig von 3,7—9,4 mg festgestellt.

Aus all den bisher aufgezählten Schlussfolgerungen zahlreicher Versuche ergab sich nachfolgende abgeänderte

*Arbeitsvorschrift für die Bestimmung des Acetylmethylcarbinols:*

50 cm<sup>3</sup> Gärungseisig (Doppelessige sind entsprechend zu verdünnen\*\*) werden in ein 150-cm<sup>3</sup>-Stehkölbchen abpipettiert, mit 5 g Ferrosulfat (FeSO<sub>4</sub>·7aq), 10 cm<sup>3</sup> 50%iger Ferrichloridlösung (Ferrum sesquichloratum solutum Pharm. Helv. V) und etwas Bimssteinpulver versetzt und an den Zäch'schen Kühler angeschlossen. Als Vorlage dient ein 100-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkölbchen, welches bei 50 cm<sup>3</sup> eine Marke trägt und mit

- 1 cm<sup>3</sup> 10%iger Nickelchloridlösung (NiCl<sub>2</sub>·6 aq),
- 2 cm<sup>3</sup> 20%iger Hydroxylaminchloridlösung,
- 7 cm<sup>3</sup> 10%ige Ammoniumchloridlösung.

beschickt ist. Das verlängerte Kühlerende taucht in die Reagensmischung ein. Sodann wird während 20 Minuten langsam angeheizt und während 40 Minuten so destilliert, dass 40 cm<sup>3</sup> Destillat übergehen. Hernach hebt man das Erlenmeyerkölbchen so weit vom Kühlerende ab, dass weitere 2—3 cm<sup>3</sup> Destillat die innere Kühlerwandungen abspülen können, während man auch von aussen mit wenig Wasser abspritzt. Sofort setzt man dann 10 cm<sup>3</sup> 10%iges Ammoniak zu. Unmittelbar nach der Ammoniakzugabe fällt das rote Nickeldimethylglyoxim aus, und die Flüssigkeit soll deutlich nach Ammoniak riechen. Man bedeckt hernach das Kölbchen mit einem kleinen Trichterchen, schwenkt um und stellt es auf das Wasserbad, welches man von diesem Momente an anheizt. Im ganzen verbleibt das Kölbchen 1½ Stunden auf dem Wasserbade; dann stellt man es 2 Stunden lang in Wasser

<sup>12)</sup> C. Zäch, Zur Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen. Mitt. 22, 89, 1931.

\*) Kleiner senkrechter Liebig'scher Kühler, dessen Kühlrohr 30 cm lang und 5 mm weit ist.

\*\*) Es sollen nicht mehr als 25 mg Ni-dimethylglyoxim zur Wägung gelangen.



von 12—15°. Nach dieser Zeit\*) wird der Niederschlag durch ein gewogenes Allihn'schen Röhrchen abfiltriert, mit ca. 25 cm<sup>3</sup> gekühlten Wassers nachgewaschen und während 1½ Stunden bei 105° getrocknet. Nach völligem Erkalten wird gewogen.

mg Niederschlag mal 12,2 = mg Acetylmethylcarbinol im Liter.

## Méthode chromatographique par adsorption appliquée à l'analyse des denrées alimentaires

par Dr P. BALAVOINE, Chimiste-adjoint du Chimiste cantonal, Genève.

La méthode de *Tswett*<sup>1)</sup> utilisant le pouvoir adsorbant de certains corps a déjà été appliquée avec succès par quelques auteurs pour fractionner et séparer les unes des autres des substances mélangées, qui, sans ce procédé, ne peuvent l'être que difficilement. En particulier, de bons résultats ont été obtenus en pharmacie dans l'étude des drogues et la recherche des falsifications.

On connaît le principe de cette méthode, de sorte que je peux me dispenser de l'exposer longuement et de décrire en détail le mode opératoire et les appareils auxquels on a recouru. Cependant il convient d'insister sur l'importance d'une préparation soignée de la colonne adsorbante. Mes essais ont été effectués en utilisant le dispositif de *Thaler*<sup>3)</sup> et en employant l'oxyde d'aluminium technique, tel que cet auteur le préconise, à juste titre selon mes propres expériences. On le prépare en calcinant dans une capsule de fer ou de nickel, de l'hydroxyde d'aluminium technique jusqu'à disparition de toute vapeur d'eau. Le pouvoir adsorbant et séparateur de cette préparation est supérieur à celui de l'oxyde puriss. Cette forte adsorption a toutefois un inconvénient en ce sens que la matière adsorbée ne se laisse parfois que difficilement extraire, au cas où l'on voudrait en faire une étude plus approfondie. Mais en général cette étude n'est pas nécessaire pour la conclusion du problème posé dans le cadre de mes recherches.

Il m'a donc paru intéressant d'étudier jusqu'à quel point on pouvait appliquer la méthode *Tswett* à la résolution de certains problèmes d'analyse des denrées alimentaires, notamment quels résultats elle pouvait donner dans la détermination de la coloration artificielle. A vrai dire quelques essais ont déjà été faits à ce sujet et ont donné satisfaction à leurs auteurs<sup>2, 3, 4, 5)</sup>. Ceux-ci relatent leurs travaux en décrivant l'apparence que la colonne adsorbante présente après le passage de la solution contenant les substances

\*) Eine längere Wartezeit schadet nicht.

1) *Tswett*, Ber. Deutsch. Botan. Ges. 24, 384 (1906).

2) *Mohler*, Z. U. L. 70, 193 et 71, 186 (1935 et 1936).

3) *Thaler*, Z. U. L. 75, 130 (1938).

4) *Boekenvogen*, Rec. Trav. Ch. Pays-Bas, 56, 351 (1937).

5) *M. Fichter*, Ph. Act. helv. 1939, 158.