

Ueber die Analyse von Spriten. II. Mitteilung, Anwendung der Reaktion nach Komarowsky bei der Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen

Autor(en): **Glutz, B.R.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **58 (1967)**

Heft 2

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982938>

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.

Literaturverzeichnis

1. Komarowsky A.: Chem. Ztg. **27**, 807, 1086 (1903).
2. Bergander E. und Babel W.: Die Nahrung **8**, 192 (1964).
3. Boruff C. S.: J. Ass. off. agric. chem. **43**, 665 (1960).
4. Burmeister H.: Z. Lebensm.-Unters. u. Forsch. **118**, 233 (1962).
5. Maurel A., Sansoulet O. und Giffard Y.: Ann. Fraudes exp. chim. **58**, 219 (1965).
6. von Fellenberg Th.: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **1**, 311 (1910).
7. «Sprite — Alkohol — Branntwein». Herausgegeben von der Eidg. Alkoholverwaltung, Bern, 1963.

Ueber die Analyse von Spriten

B. R. Glutz

(Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung)

Mitteilung II. Anwendung der Reaktion nach Komarowsky bei der Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen

1. Einleitung

Dieser Studie liegt unsere Arbeit über die Bestimmung der höheren Alkohole in Spriten zugrunde (1), deren Ergebnisse sinngemäß auf Branntweine übertragen werden können. Unter Bestimmung ist hier eine relative Konzentrationsmessung des Gesamtfuselgehalts bezüglich eines Fuselstandards zu verstehen. Wie in (1) gezeigt wird, bestünde eine exakte Bestimmung der Fusel in der qualitativen Erfassung der Komponenten, ihrer Trennung und anschließender Konzentrationsmessung der einzelnen Komponenten. Ein solches Verfahren kann aber kaum innert nützlicher Frist genügend genaue Resultate liefern. Man wird trotzdem einer relativen Bestimmung den Vorzug geben, da sie bei viel geringerem Aufwand einen Vergleich zwischen den verschiedenen Branntweinen gestattet.

Folgende Punkte sind bei der Uebertragung der Methode auf Branntweine zu beachten:

- Die Sprite enthalten bis 2 mg Isobutanol oder 5 mg Standardfusel (SF)/100 ml reinen Alkohol, während der Fuselgehalt in Branntweinen etwa 100 mg Isobutanol oder 250 mg SF/100 ml r. A. betragen mag. Um unter gleichen Bedingungen messen zu können, muß der Branntwein 10—50mal verdünnt werden; dies geschieht mit einem fuselfreien Spirit (Extrafinsprit oder synthetischer Alkohol absolutus).
- Die Branntweine enthalten größere Mengen Aldehyde, welche allein schon die Reaktion nach Komarowsky durch Färbung zu stören vermögen. Die Extinktion (zum Beispiel für Salicylaldehyd [SA] bei 550 nm, 1-cm-Küvette), die durch Aldehyde verursacht wird, läßt sich durch eine einfache Beziehung wieder-

geben. Für niedrige Aldehydkonzentrationen hat man die Möglichkeit, ohne vorherige Abtrennung die Bestimmung der höheren Alkohole durchzuführen. Das normale Verfahren wird jedoch darin bestehen, durch geeignete Verfahren die Aldehyde abzutrennen und hernach die Bestimmung der höheren Alkohole vorzunehmen.

Die wichtigsten Methoden zur Abtrennung der Aldehyde sind:

1. Oxydation mit Silberoxyd (Methode des Schweiz. Lebensmittelbuches; nach *von Fellenberg* [2; 6]);
2. Behandlung mit m-Phenylendiaminhydrochlorid (Methode nach *Boruff* und *Plöttner* [3]);
3. Anwendung eines Ionentauschers, der die Hydroxymethylsulfonsäuren (Additionsprodukte der Aldehyde mit H_2SO_3) zurückzuhalten vermag (Methode nach *Burmeister* [4]);
4. Destillation (eigene Methode).

Bei der Durchsicht der neuesten Publikationen auf dem Gebiet der Fuselbestimmung ist die Arbeit von *Koch* und *Heß* (5) zu erwähnen; die Autoren vergleichen die Ergebnisse der Messungen mit Salicylaldehyd (SA) und mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (DAB) anhand der einzelnen Fuselkomponenten. Einem Weinbrand werden steigende Fuselmengen zugesetzt und nach der Aldehydabtrennung dessen Fuselkonzentration bestimmt. Dabei entspricht der Meßwert nur bedingt genau der Menge an zugegebenem Alkohol, und zwar ist die Uebereinstimmung besser bei der Anwendung von DAB. *Singer* und *Stiles* (8) vergleichen die Resultate der gaschromatographischen Bestimmung mit den nach *Boruff* (3) erhaltenen Werten und finden eine Uebereinstimmung mit ca. $\pm 6\%$ Genauigkeit.

2. Experimenteller Teil

In der vorliegenden Arbeit sollen folgende Fragen geklärt werden:

- Einfluß der Aldehyde auf die *Komarowsky*-Reaktion;
- Aldehydabtrennung durch Destillation;
- Ergebnisse der Fuselbestimmung nach Abtrennung der Aldehyde; Test von vier verschiedenen Trennmethoden (im Gegensatz zu den Messungen von *Koch* und *Heß* sollen die Messungen nicht mit Zusätzen zu Weinbrand, sondern mit Zusätzen zu reinem Feinsprit ausgeführt werden, wodurch eine klare experimentelle Basis geschaffen wird).

2.1. Einfluß der Aldehyde auf die Fuselbestimmung

Aus aldehydfreiem Feinsprit wurde durch steigende Zusätze von Acetaldehyd eine Konzentrationsreihe hergestellt. Diese wurde der *Komarowsky-Reaktion* unterzogen, wobei man folgende Ergebnisse erhielt:

Tabelle 1: Färbung durch Aldehyde

| mg Aldehyd/100 ml r. A. | E_{SA} | E_{DAB} |
|-------------------------|----------|-----------|
| 0 | 0,082 | 0,205 |
| 0,1 | 0,088 | 0,203 |
| 0,2 | 0,099 | 0,222 |
| 0,5 | 0,124 | 0,225 |
| 1,0 | 0,157 | 0,277 |
| 2,0 | 0,222 | 0,325 |
| 5,0 | 0,442 | 0,340 |
| 10,0 | 0,792 | 0,831 |
| 20,0 | 1,450 | 1,297 |

Diese Extinktionswerte wurden mit den Reagentien Salicylaldehyd (SA) und p-Dimethylaminobenzaldehyd (DAB) nach der in (1) beschriebenen ΔT -Methode erhalten.

Die Extinktionswerte stehen in linearer Abhängigkeit zur Aldehydkonzentration. Die durch Aldehyde zusätzlich hervorgerufene Extinktion E_a läßt sich wie folgt berechnen:

$$\text{SA: } E_a = 0,0694 \cdot \text{mg Aldehyd/100 ml r. A.}$$

$$\text{DAB: } E_a = 0,0568 \cdot \text{mg Aldehyd/100 ml r. A.}$$

Die Extinktion E_{exp} eines aldehydhaltigen Alkohols setzt sich demnach zusammen aus der durch Fusel hervorgerufenen Färbung und einem Aldehyd-Inkrement:

$$E_{\text{exp}} = E_{\text{Fusel}} + E_a$$

Für geringe Aldehydmengen besteht demnach die Möglichkeit, durch eine Korrektur den Fuselgehalt zu bestimmen, ohne die Aldehyde eigens entfernen zu müssen. Viele Branntweine enthalten jedoch mehr als 20 mg Aldehyd/100 ml r. A., daher wird man auf die Abtrennung in den wenigsten Fällen verzichten können.

2.2. Herleitung einer Aldehydabtrennung auf destillativem Wege

Eine Abtrennung der Aldehyde durch Destillation ist deshalb möglich, weil die Aldehyde in den Vorläufen angereichert werden. Da aber die höheren Alkohole je nach Gradstärke der siedenden Alkohollösung im Vor- oder Nachlauf auftreten, muß ein zweistufiges Verfahren in Betracht gezogen werden:

Je 150 ml von drei Branntweinen verschiedener Qualität (Nr. 1: Tresterbranntwein 70,7 Vol.%; Nr. 2: Tresterbranntwein 71,5 Vol.%; Nr. 3: Kirsch 64,2 Vol.%)

wurden mit einer Laborkolonne nach Jantzen¹ destilliert. 7—8 Fraktionen (je ca. 15 ml) mit einer Gradstärke > 90 Gew.% wurden aufgefangen; danach wurde die Destillation beendet. Die Fraktionen zeigten folgende Aldehydverteilungen (Tabelle 2):

Tabelle 2: Aldehydverteilung bei der Destillation von Branntweinen

| | | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 |
|---------------------------|------------|-------|-------|----------------------------|
| Branntwein: unbehandelt | | 27 | 38 | 16 mg Aldehyd/100 ml r. A. |
| Branntwein- destillat: | Fraktion 1 | 330 | 400 | 110 |
| | 2 | 45 | 51 | 14 |
| | 3 | 10 | 12 | 4 |
| | 4 | 2 | 3 | < 1 |
| | 5 | < 1 | < 1 | < 1 |
| | 6 | < 1 | < 1 | < 1 |
| | 7 | < 1 | < 1 | < 1 |
| | 8 | < 1 | < 1 | — |

Die Bestimmung wurde nach den beiden folgenden Methoden ausgeführt:

m-Phenylendiaminhydrochlorid-Methode:

- 10 ml Branntwein (40 Vol.%) ins Reagenzglas bringen;
- 1 ml filtrierte, mit Aktivkohlepulver entfärbte *m*-Phenylendiaminhydrochlorid-Lösung (enthält in 100 ml wässriger Lösung 10 g Reagens und 5 g H₃PO₄) zugeben und mischen;
- nach 3 bis 5 Stunden in der 1-cm Küvette bei 404 nm mit dem Spektrophotometer die Extinktion messen und mit gleichzeitig behandelten Proben bekannter Konzentrationen vergleichen.

Nitroprussid - Natrium - Piperidin - Methode:

- 10 ml Branntwein (40 Vol.%) ins Reagenzglas bringen;
- 5 ml einer 2prozentigen wässrigen Nitroprussid-Natrium-Lösung zugeben und umrühren;
- 5 ml einer 10prozentigen wässrigen Lösung von Piperidin zugeben und umrühren;

¹ Es handelt sich um eine Wendelrohrkolonne von 4,5 m ausgestreckter Länge, 6 mm Rohrdurchmesser, 50 mm Windungsdurchmesser und 12 mm Steighöhe mit hochevakuiertem, versilbertem Mantel von 10 cm Durchmesser. Der Mantel muß so versilbert sein, daß man die Wendel sieht.

— sofort mit dem Spektrophotometer in der 1-cm-Küvette bei 580 nm die maximale Extinktion messen und mit Vergleichslösungen bekannter Konzentration vergleichen.

Man sieht aus Tabelle 2, daß nach Destillation von ca. 40 % des Volumens die Aldehyde quantitativ aus dem Gemisch entfernt worden sind.

Andererseits erhält man in den Schlußfraktionen keine analoge einseitige Verteilung der Fusel. Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß wohl der größte Teil der höheren Alkohole im Destillationsrückstand bleibt, daß aber von den letzten bis zu den mittleren Fraktionen eine ungefähr konstante Fuselkonzentration mitläuft. (Für die aldehydhaltigen Spitzenfraktionen sind die Fuselgehalte nicht bestimmt worden). Es wäre wünschenswert, die Fraktionen, in denen die Aldehyde angereichert worden sind, zu verwerfen und durch eine entsprechende Menge reinen Feinsprites zu ersetzen, wodurch ein analoger, aber aldehydfreier Branntwein resultierte; dies kann aber erst nach einer zweiten Destillation realisiert werden, weil nach der ersten Destillation auch höhere Alkohole mit verworfen würden.

Tabelle 3: Fuselverteilung bei der Destillation von Branntweinen

| | | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 |
|--------------------------|-------|--------------|--------------|--|
| Branntwein, aldehydfrei | | 141,0 330 | 120,0 280 | 51,4 mg i BuOH/100 ml 120 mg SF /100 ml |
| Branntwein- destillat | Fr. 8 | 24,8 58 | 11,1 26 | — |
| | Fr. 7 | 24,8 58 | 14,1 33 | 3,8 9 |
| | Fr. 6 | 19,7 46 | 13,2 31 | 6,9 16 |
| | Fr. 5 | 13,7 32 | 13,2 31 | 6,0 14 |
| | Fr. 4 | — | — | 4,3 10 |

Deshalb wurde folgendes Vorgehen gewählt:

150 ml Branntwein werden mit einer Laborkolonnen nach Jantzen (4,5 m Länge; der evakuierte Kolonnenmantel und die Spirale sind zum größten Teil ihrer Oberfläche mit einer Silberschicht zur Vermeidung von Wärmeverlusten

versehen) destilliert, bis nahezu der gesamte Aethanol in die Vorlage übergetrieben ist. Das Destillat enthält dann in einer etwa 92gewichtspromzentigen alkoholischen Lösung die gesamten Aldehyde und einen Teil der höheren Alkohole; der Rückstand besteht zur Hauptsache aus einem Gemisch von Wasser und höheren Alkoholen. Unterwirft man jetzt das Destillat unverändert einer zweiten Destillation, ist gewährleistet, daß die Gradstärke der siedenden Lösung stets über 40 % bleibt, somit die Möglichkeit für das Auftreten von höheren Alkoholen in den Vorläufen ausgeschlossen ist. Damit ist nach Uebertritt von etwa 40 % des Volumens der Rückstand der zweiten Destillation aldehydfrei. Den aldehydfreien Branntwein erhält man durch Vereinigung der Destillationsrückstände R1 und R2 und durch Ergänzung des nach der zweiten Destillation verworfenen Volumens durch reinen Feinsprit.

2.3. Vergleich der vier Abtrennmethoden für Aldehyde

Zur Durchführung der Versuchsreihen wurde durch Verdünnen von Isobutanol bzw. von Standardfusel SF (nach der Vorschrift des Eidg. Gesundheitsamtes; siehe [1]) mit reinem Feinsprit ein künstlicher Branntwein mit einer Gradstärke von 40 Vol.% hergestellt, dem nach Bedarf die gewünschte Menge Acetaldehyd zugesetzt wurde. Der Gehalt an Isobutanol und Standardfusel betrug:

| | |
|---------------|----------------------------|
| 17,2 mg iBuOH | bzw. 40 mg SF/100 ml r. A. |
| 34,2 | 80 |
| 68,6 | 160 |
| 102,4 | 240 |
| 137,0 | 320 |
| 172,0 | 400 |

Die zugesetzte Menge Aldehyd betrug:

| |
|---------------------------|
| 0 mg Aldehyd/100 ml r. A. |
| 50 |
| 100 |
| 150 |
| 200 |

Somit wurden pro Trennmethode $6 \cdot 5 = 30$ verschiedene synthetische Branntweine untersucht.

Vorschriften über die Abtrennung der Aldehyde

- a) *Oxydation mit Silberoxyd* (Methode des Schweiz. Lebensmittelbuches [6]):
- 50 ml Branntwein in einem 250 ml Erlenmeyerkolben pipettieren;
 - 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugeben, umschütteln und 5 Minuten stehen lassen;
 - mit 30prozentiger NaOH oder KOH gegen Phenolphthalein neutralisieren und anschließend noch 1 ml NaOH oder KOH zugeben;
 - 2 ml 1 n AgNO₃ zugeben;

- 15 Minuten am Rückfluß kochen und abkühlen lassen;
 - filtrieren, dann nahezu vollständig überdestillieren.
- b) *Elimination mit m-Phenylendiaminhydrochlorid* (Methode nach *Plöttner* [3]):
- 50 ml Branntwein in einen 250 ml Erlenmeyerkolben pipettieren;
 - 0,25 g m-Phenylendiaminhydrochlorid zugeben;
 - 30 Minuten am Rückfluß kochen und abkühlen lassen;
 - nahezu vollständig überdestillieren;
 - zum Destillat 1 ml NaOH oder KOH (30 %) zusetzen und 30 Minuten am Rückfluß kochen;
 - abkühlen lassen und nahezu vollständig überdestillieren.
- c) *Abtrennung mit Ionentauscher* (Methode nach *Burmeister* [4]):
- 10 ml Branntwein mit 0,5 ml einer 5prozentigen H_2SO_3 -Lösung versetzen und mindestens 30 Minuten stehen lassen;
 - Ionentauschersäule mit einem stark basischen Anionentauscherharz bereitstellen (Durchmesser 1—2 cm, Länge 10—20 cm) und mit 40volumenprozentigen Feinsprit spülen;
 - das Branntwein- H_2SO_3 -Gemisch langsam auf die Säule auftragen und mit 40volumenprozentigem Feinsprit nachspülen bis zu einem Totalvolumen von 100 ml. Die Abtropfgeschwindigkeit soll rund 1 Tropfen pro Sekunde betragen;
 - die erhaltene Lösung entspricht einem zehnmal verdünnten aldehydfreien Branntwein.
- d) *Abtrennung durch Destillation* (eigene Methode):
- 150 ml Branntwein mit ca. 30 ml Wasser in 250 ml Rundkolben geben; langsam destillieren und 150 ml Destillat auffangen;
 - die 150 ml Destillat in einer Wendelrohrkolonne nach *Jantzen* destillieren, bis nahezu aller Aethanol sich in der Vorlage befindet (ergibt 50—60 ml eines etwa 92gewichtprozentigen Destillates *D1* und einen Rückstand *R1*, der Wasser und die Hauptmenge der höheren Alkohole enthält);
 - *R1* in einen 150 ml Meßkolben geben;
 - *D1* unverändert mit der gleichen Kolonne erneut destillieren, bis etwa 40 % in die Vorlage übergetreten sind;
 - das Destillat *D2* verwerfen, den Rückstand *R2* in den Meßkolben zu *R1* gießen;
 - mit aldehydfreiem Feinsprit bis zur Marke auffüllen, wodurch man den aldehydfreien Branntwein erhält.

2.4. Ergebnisse der Meßreihen

2.4.1. Wirksamkeit der Aldehydabtrennung

Für alle (je 30) Proben wurde nach der Behandlung der Aldehydgehalt nach der unter Kapitel 2.2. beschriebenen Nitroprussid-Natrium - Piperidin - Methode bestimmt.

Für alle vier Methoden ergaben die Messungen, daß der Aldehydgehalt nach der Behandlung von der gleichzeitig anwesenden Fuselkonzentration unabhängig ist. In den Tabellen ist jeweils der Mittelwert aus den 6 Messungen bei verschiedenen Fuselgehalten angegeben.

a) Silberoxyd

Tabelle 4: Aldehydabtrennung nach der Silberoxydmethode

| Gehalt an Aldehyd in mg/100 ml reinem Alkohol | | |
|---|------|------------|
| vor | nach | entfernt % |
| 0 | 1,0 | — |
| 50 | 1,0 | 98 |
| 100 | 1,3 | 99 |
| 150 | 1,8 | 99 |
| 200 | 9,5 | 95 |

Die Oxydation von 1 Mol Aldehyd erfordert 2 Mole Ag^+ ; für 50 ml Branntwein (von 40 Vol.%) entsprechen:

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| mg Aldehyd/100 ml r. A. | Mole Aldehyd |
| 50 | $0,228 \cdot 10^{-3}$ |
| 100 | 0,454 |
| 150 | 0,682 |
| 200 | 0,910 |

Zur Oxydation werden $2 \cdot 10^{-3}$ Mole AgNO_3 zugesetzt, genügend, um die Aldehyde zu entfernen. Zusätzlich wird — wie die Tabelle zeigt — noch etwas Acetaldehyd gebildet.

b) m-Phenylendiaminhydrochlorid:

Tabelle 5: Aldehydabtrennung nach der m-Phd.-Methode

| Gehalt an Aldehyd in mg/100 ml reinem Alkohol | | |
|---|------|------------|
| vor | nach | entfernt % |
| 0 | 0,5 | — |
| 50 | 3,3 | 93 |
| 100 | 6,4 | 94 |
| 150 | 8,0 | 95 |
| 200 | 8,0 | 96 |

Es wurden $1,38 \cdot 10^{-3}$ Mole Reagens zugegeben, eine genügende Menge, um die Aldehyde quantitativ zu entfernen.

c) Ionentauscher

Die zur Trennoperation benötigten 10 ml Branntwein enthielten folgende Aldehydmengen:

| mg Aldehyd/100 ml r. A. | Mole Aldehyd |
|-------------------------|-----------------------|
| 50 | $0,046 \cdot 10^{-3}$ |
| 100 | 0,091 |
| 150 | 0,136 |
| 200 | 0,182 |

0,5 ml einer 5prozentigen H_2SO_3 -Lösung entsprechen $0,31 \cdot 10^{-3}$ Mol. Da die Bildung der Hydroxymethylsulfonsäure eine Gleichgewichtsreaktion ist, wurde geprüft, ob mit 0,5 ml eine völlige Entfernung der Aldehyde gewährleistet sei, und ob durch Erhöhen der zugesetzten Menge H_2SO_3 eine bessere Ausbeute erzielt werden könne.

Tabelle 6: Aldehydabtrennung mit Ionentauscher

| H_2SO_3 | | Prozentsatz nicht entfernter Aldehyde | | | | |
|--------------|----------------------|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----------------|
| ml 5% Lösung | Mole | 50 | 100 | 150 | 200 | mg/100 ml r. A. |
| 0,1 | $0,06 \cdot 10^{-3}$ | 28 | 46 | 40 | 40 | |
| 0,2 | 0,12 | 58 | 25 | 34 | 38 | |
| 0,5 | 0,31 | 20 | 35 | 73 | 92 | |
| 1,0 | 0,62 | 4 | 13 | 2 | 8 | |
| 2,0 | 1,24 | 10 | 2 | 5 | 7 | |
| 5,0 | 3,10 | 6 | 5 | 9 | 2 | |

Man sieht, daß nach der Arbeitsvorschrift von *Burmeister* (4) die Aldehyde nur teilweise eliminiert werden; ein Zusatz von 2—5 ml 5prozentiger H_2SO_3 scheint hier bessere Resultate zu versprechen.

d) Destillation

Siehe Tabelle 7.

Der Vergleich der vier Methoden zeigt, daß im untersuchten Bereich von 0—200 mg Aldehyd/100 ml r. A. die Behandlung der Branntweine nach den

Methoden a) und d) eine praktisch vollständige, nach der Methode b) eine genügende und nach der Methode c) eine durchaus ungenügende Entfernung der Aldehyde gewährleistet. Ohne entsprechende Anpassungen dürfte sich demnach die Ionentauschermethode nur für die Behandlung von Branntweinen mit einem Gehalt unter 50 mg/100 ml r. A. eignen.

Tabelle 7: Aldehydabtrennung durch Destillation

| Gehalt an Aldehyd in mg/100 ml reinem Alkohol | | |
|---|------|------------|
| vor | nach | entfernt % |
| 0 | 0 | — |
| 50 | 0,4 | 99 |
| 100 | 1,5 | 98 |
| 150 | 2,0 | 98 |
| 200 | 2,7 | 98 |

2.4.2. Bestimmung des Gehaltes an höheren Alkoholen in den behandelten Proben

In den behandelten Proben wurde die Konzentration an höheren Alkoholen nach der für die Sprituntersuchung empfohlenen Methode (1) durchgeführt, mit dem Unterschied, daß wegen des wesentlich höheren Fuselgehaltes eine entsprechende Verdünnung mit einem fuselfreien Sprit erfolgen mußte. Die Bestimmungen wurden mit SA und DAB durchgeführt.

Für die Bestimmung mit DAB wurde eine Verdünnung von 1 : 25, für SA eine Verdünnung von 1 : 50 gewählt, um bei der Ablesung mit dem Spektrophotometer im günstigsten Meßbereich arbeiten zu können.

Es wurden je 15 bis 20 Proben miteinander bestimmt. Für eine solche Serie wurde eine *Blindprobe* mit reinem Verdünnungssprit aufgenommen, dazu ein *Referenzwert* mit aldehydfreiem Branntwein. In den tabellierten Extinktionswerten ist die Blindprobe bereits berücksichtigt worden; die Werte geben die durch Zusatz höherer Alkohole bewirkte Zunahme der Farbintensität. Die Referenzwerte ermöglichen einen Vergleich der Resultate behandelter und nicht behandelter Proben.

Uebersicht

A. Silberoxyd:

Entsprechend der praktisch quantitativen Elimination der Aldehyde sind die Ergebnisse der Fuselbestimmung vom ursprünglichen Aldehyd Gehalt unabhängig.

Tabelle 8: Fuselbestimmung mit DAB nach Abtrennung der Aldehyde mit Silberoxyd

| | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 | 400 mg SF/ 100 ml r. A. 172,0 mg i BuOH/ 100 ml |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| E_{ref} | 0,069 | 0,111 | 0,185 | 0,347 | 0,417 | 0,488 |
| \pm | 0,023 | 0,023 | 0,037 | 0,068 | 0,023 | 0,032 |
| Mittel \pm | 0,034 | | | | | |
| E_{mess} | 0,058 | 0,082 | 0,169 | 0,311 | 0,311 | 0,360 |
| \pm | 0,006 | 0,001 | 0,028 | 0,020 | 0,056 | 0,013 |
| Mittel \pm | 0,021 | | | | | |
| $E_{\text{m}}/E_{\text{r}}$ | 84 % | 74 % | 92 % | 90 % | 75 % | 74 % |
| Mittel | 81 % | | | | | |

Tabelle 9: Fuselbestimmung mit SA nach Abtrennung der Aldehyde mit Silberoxyd

| | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 | 400 mg SF/ 100 ml r. A. 172,0 mg i BuOH/ 100 ml |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| E_{ref} | 0,051 | 0,103 | 0,176 | 0,303 | 0,359 | 0,474 |
| \pm | 0,011 | 0,009 | 0,019 | 0,019 | 0,005 | 0,023 |
| Mittel \pm | 0,014 | | | | | |
| E_{mess} | 0,039 | 0,074 | 0,133 | 0,215 | 0,262 | 0,313 |
| \pm | 0,005 | 0,002 | 0,009 | 0,009 | 0,016 | 0,011 |
| Mittel \pm | 0,009 | | | | | |
| $E_{\text{m}}/E_{\text{r}}$ | 77 % | 72 % | 76 % | 71 % | 73 % | 66 % |
| Mittel | 73 % | | | | | |

B. m-Phenylendiaminhydrochlorid:

Entsprechend der praktisch quantitativen Elimination der Aldehyde sind die Ergebnisse vom ursprünglichen Aldehydgehalt unabhängig.

Tabelle 10: Fuselbestimmung mit DAB nach Abtrennung der Aldehyde mit Phenylendiaminhydrochlorid

| | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 | 400 mg SF/ 100 ml r. A. 172,0 mg i BuOH/ 100 ml |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| E_{ref} | 0,069 | 0,111 | 0,185 | 0,347 | 0,417 | 0,488 |
| \pm | 0,023 | 0,023 | 0,037 | 0,068 | 0,023 | 0,032 |
| Mittel \pm | 0,034 | | | | | |
| E_{mess} | 0,055 | 0,097 | 0,189 | 0,239 | 0,283 | 0,338 |
| \pm | 0,007 | 0,009 | 0,026 | 0,027 | 0,026 | 0,020 |
| Mittel \pm | 0,019 | | | | | |
| E_m/E_r | 80 % | 87 % | | 69 % | 68 % | 69 % |
| Mittel | 79 % | | | | | |

Tabelle 11: Fuselbestimmung mit SA nach Abtrennung der Aldehyde mit m-Phenylendiaminhydrochlorid

| | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 | 400 mg SF/ 100 ml r. A. 172,0 mg i BuOH/ 100 ml |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| E_{ref} | 0,051 | 0,103 | 0,176 | 0,303 | 0,359 | 0,474 |
| \pm | 0,011 | 0,009 | 0,019 | 0,019 | 0,005 | 0,023 |
| Mittel \pm | 0,014 | | | | | |
| E_{mess} | 0,040 | 0,091 | 0,137 | 0,216 | 0,235 | 0,324 |
| \pm | 0,006 | 0,009 | 0,011 | 0,005 | 0,006 | 0,030 |
| Mittel \pm | 11 | | | | | |
| E_m/E_r | 78 % | 88 % | 78 % | 72 % | 71 % | 69 % |
| Mittel | 76 % | | | | | |

C. Ionentauscher:

Nachdem mit dem Ionentauscher nach der Methode von *Burmeister* die Aldehyde sich nur unvollkommen eliminieren ließen, ist die gemessene Fuselkonzentration durch den Restaldehydgehalt verfälscht.

Tabelle 12: Fuselbestimmung mit DAB nach Abtrennung der Aldehyde mit Ionentauscher

| | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 | 400 mg SF/ 100 ml r. A. 172,0 mg i BuOH/ 100 ml |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| E_{ref} | 17,2 | 34,2 | 68,6 | 102,4 | 137,0 | |
| \pm | 0,067 | 0,141 | 0,279 | 0,396 | 0,488 | 0,617 |
| Mittel \pm | 0,023 | 0,023 | 0,037 | 0,068 | 0,023 | 0,032 |
| E_{mess} für mg Aldehyd/ 100 ml r. A. | | | | | | |
| 0 | 0,148 | 0,068 | 0,160 | 0,227 | 0,208 | 0,310 |
| 50 | 0,093 | 0,069 | 0,103 | 0,210 | 0,242 | 0,309 |
| 100 | 0,178 | 0,127 | 0,138 | 0,241 | 0,253 | 0,385 |
| 150 | 0,278 | 0,201 | 0,225 | 0,343 | 0,347 | 0,433 |
| 200 | 0,353 | 0,263 | 0,266 | 0,434 | 0,449 | 0,461 |

Tabelle 13: Fuselbestimmung mit SA nach Abtrennung der Aldehyde mit Ionentauscher

| | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 | 400 mg SF/ 100 ml r. A. 172,0 mg i BuOH/ 100 ml |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| E_{ref} | 17,2 | 34,2 | 68,6 | 102,4 | 137,0 | |
| \pm | 0,051 | 0,107 | 0,216 | 0,307 | 0,416 | 0,552 |
| Mittel | 14 | 0,009 | 0,019 | 0,019 | 0,005 | 0,023 |
| E_{mess} | | | | | | |
| 0 | 0,076 | 0,089 | 0,198 | 0,237 | 0,304 | 0,358 |
| 50 | 0,078 | 0,090 | 0,155 | 0,233 | 0,301 | 0,359 |
| 100 | 0,124 | 0,134 | 0,202 | 0,268 | 0,338 | 0,406 |
| 150 | 0,194 | 0,196 | 0,257 | 0,363 | 0,420 | 0,517 |
| 200 | 0,232 | 0,240 | 0,326 | 4,456 | 0,528 | 0,557 |

D. Destillation:

Tabelle 14: Fuselbestimmung mit DAB nach Abtrennung der Aldehyde durch Destillation

| | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 | 400 mg SF/ 100 ml r. A. 172,0 mg i BuOH/ 100 ml |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| E_{ref} | 0,069 | 0,111 | 0,185 | 0,347 | 0,417 | 0,488 |
| \pm | 0,023 | 0,023 | 0,037 | 0,068 | 0,023 | 0,032 |
| Mittel \pm | 0,034 | | | | | |
| E_{mess} | 0,078 | 0,076 | 0,138 | 0,238 | 0,282 | 0,391 |
| \pm | 0,029 | 0,011 | 0,023 | 0,035 | 0,049 | 0,024 |
| Mittel \pm | 0,028 | | | | | |
| E_m/E_r | | 69 % | 75 % | 69 % | 68 % | 80 % |
| Mittel | 72 % | | | | | |

Tabelle 15: Fuselbestimmung mit SA nach Abtrennung der Aldehyde durch Destillation

| | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 | 400 mg SF/ 100 ml r. A. 172,0 mg i BuOH/ 100 ml |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| E_{ref} | 0,051 | 0,103 | 0,176 | 0,303 | 0,359 | 0,474 |
| \pm | 0,011 | 0,009 | 0,019 | 0,019 | 0,005 | 0,023 |
| Mittel \pm | 0,014 | | | | | |
| E_{mess} | 0,038 | 0,069 | 0,145 | 0,168 | 0,219 | 0,312 |
| \pm | 0,011 | 0,012 | 0,014 | 0,026 | 0,038 | 0,033 |
| Mittel \pm | 0,022 | | | | | |
| E_m/E_r | 75 % | 67 % | 82 % | 55 % | 61 % | 66 % |
| Mittel | 68 % | | | | | |

3. Diskussion und Schlußfolgerungen

Die drei beschriebenen Methoden A, B und D gewährleisten in ähnlicher Weise eine genügende Entfernung der Aldehyde. Eine Restkonzentration von < 8 mg Aldehyd/100 ml. r. A. kann noch toleriert werden, da zur Fuselbestimmung ohnehin eine Verdünnung von 1 : 25 bzw. 1 : 50 erfolgt und dabei der Aldehydgehalt gegenüber dem Fuselgehalt vernachlässigbar klein wird. Allen drei Methoden ist gemeinsam, daß sie nurmehr einen Teil der ursprünglich vorhandenen höheren Alkohole anzeigen, immerhin zu einem reproduzierbaren Prozentsatz.

Tabelle 16: Uebersicht über die Fuselbestimmungsmethoden

| Methode | nach Aldehydabtrennung erfaßter Fusel | |
|------------------|--|--------|
| | mit DAB | mit SA |
| Silberoxyd | 81 % | 73 % |
| m-Phenylendiamin | 79 % | 76 % |
| Destillation | 72 % | 68 % |

Die Resultate der drei Methoden sind ähnlich. Eine Möglichkeit zur Begründung der Verluste bei den ersten zwei Methoden ist gegeben durch die ein- bis zweimalige Destillation, die jeweils nahe bis zum völligen Eindampfen geführt werden muß. Für die Verluste bei der Destillationsmethode läßt sich nur weniger leicht ein Grund finden. Es besteht — bei allen drei Methoden — die Möglichkeit der chemischen Veränderung der Fusel (zum Beispiel Uebergang: primärer Alkohol \rightarrow sekundärer Alkohol). Bekanntlich geben ja die einzelnen Fuselkomponenten bei der *Komarowsky*-Reaktion Produkte mit unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten. Wird jedoch Branntwein unter Destillationsbedingungen

Tabelle 17: Vergleich der Streuung der Meßwerte

| | | | | | |
|------------------|-----|------------------|------------|-------------------|------------|
| Silberoxyd | DAB | s_{Ref} | $\pm 20\%$ | s_{Mess} | $\pm 20\%$ |
| | SA | s_{Ref} | $\pm 9\%$ | s_{Mess} | $\pm 19\%$ |
| m-Phenylendiamin | DAB | s_{Ref} | $\pm 20\%$ | s_{Mess} | $\pm 10\%$ |
| | SA | s_{Ref} | $\pm 9\%$ | s_{Mess} | $\pm 8\%$ |
| Destillation | DAB | s_{Ref} | $\pm 20\%$ | s_{Mess} | $\pm 20\%$ |
| | SA | s_{Ref} | $\pm 9\%$ | s_{Mess} | $\pm 19\%$ |

6 Stunden am Rückfluß gekocht, erhält man keine veränderten Extinktionswerte. Die Begründung für den «Verlust» eines Teils der höheren Alkohole zu finden, wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein.

Für die Bevorzugung einer Methode ist der erforderliche Arbeitsaufwand maßgeblich. Fehlerhafte Ausführung der Bestimmungsmethode führt in allen Fällen zu unbrauchbaren Resultaten. Immerhin ist bei der Destillationsmethode der Arbeitsaufwand und die Zahl der erforderlichen Arbeitsgänge wesentlich geringer als bei den anderen Methoden.

Vergleicht man die Streuung der Meßwerte, so ist ersichtlich daß mit SA etwas geringere Abweichungen vom mittleren Meßwert erhalten werden; besonders die Meßwerte der unbehandelten Referenzlösungen konnten mit größerer Genauigkeit erhalten werden. Obwohl für die Messung mit SA eine größere Verdünnung notwendig ist (entsprechende kleinere Einwaage und größere Fehlerwahrscheinlichkeit), sind die Resultate dennoch genauer. Die Extinktions-Konzentrationsgerade hat eine größere Steilheit; besonders im Gebiete niedriger Konzentrationen an höheren Alkoholen ist die Messung zuverlässiger. (Vgl. [1]). Ein Uebergehen vom bisher gebrauchten Reagens SA auf den DAB drängt sich somit für die Bestimmung der höheren Alkohole in Branntwein nicht auf.

Zusammenfassung

Der Aldehydgehalt von Branntweinen stört die Bestimmung der höheren Alkohole nach *Komarowsky*. Drei bekannte Abtrennmethoden für Aldehyde (Silberoxyd, m-Phenylendiamin, Anionentauscher) werden in ihrer Leistungsfähigkeit geprüft und mit einer neuen Abtrennmethode durch Destillation verglichen. Mit Silberoxyd, m-Phenylendiamin und durch Destillation wird eine genügende Entfernung der Aldehyde aus dem Branntwein erreicht. Mit den beiden Reagentien Salicylaldehyd und p-Dimethylaminobenzaldehyd kann nach den Trennoperationen ein gleichbleibender Anteil von 70—80 % der vorgelegten höheren Alkohole bestimmt werden.

Résumé

Le dosage des alcools supérieurs selon *Komarowsky* dans les eaux-de-vie est troublé par les aldéhydes. L'efficacité de trois méthodes pour éliminer les aldéhydes (oxyde d'argent, m-phenylènediamine, échangeurs d'anions) a été étudiée et comparée avec une nouvelle méthode à la base de distillation. Une élimination suffisante des aldéhydes est obtenue avec l'oxyde d'argent, la phénylènediamine et par distillation. Les réactifs aldéhyde salicylique et p-diméthylaminobenzaldéhyde permettent de doser une portion constante (70—80 %) des alcools supérieurs dans les eaux-de-vie après l'élimination des aldéhydes.

Summary

The *Komarowsky* determination reaction for higher alcohols in potable spirits is affected by aldehydes. Three separation methods for aldehydes (silver oxyde, m-phenylenediamine, and anion-exchangers) were tested and compared with a new distillation method. Sufficient aldehyde elimination is obtained for the silver oxyde-, m-phenylene-

diamine-, and the distillation methods. After the elimination of the aldehydes a constant part (70—80 %) of the higher alcohols in potable spirits is detected by using salicylaldehyde and p-dimethylaminobenzaldehyde as reagents.

Literatur

1. *Glutz B. R.*: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **58**, 114 (1967).
2. *von Fellenberg Th.*: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **1**, 311 (1910).
3. *Plöttner D.*: Branntweinwirtsch. **101**, 213 (1961).
4. *Burmeister H.*: Z. Lebensm.-Unters. u. Forsch. **118**, 242 (1962).
5. *Koch J. und Heß D.*: Z. Lebensm.-Unters. u. Forsch. **129**, 277 (1965).
6. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kap. 32/09.
7. *Maurel G., Sansoulet O. und Giffard Y.*: Ann. Fraudes Exp. chim. **58**, 219 (1965).
8. *Singer D. D. und Stiles J. W.*: Analyst **90**, 290 (1965).

Das Verhalten des Sorbits in Kernobstfrüchten

U. Stoll

Institut für Obstbau der Universität Bonn

Einleitung

Die Zuckeralkohole greifen bei Pflanzen in stoffwechselphysiologische Abläufe ein und fungieren außerdem als Energiespeicherer in Pflanzenorganen (*Bourne* 1958). In Rosaceen wurde fast ausschließlich Sorbit als höherer Alkohol aufgefunden. *Whetter* und *Taper* (1963) wiesen ihn in Blättern, Knospen und Früchten von *Pirus malus* nach. Bei Inkubationsversuchen mit markierten Verbindungen konnte gezeigt werden, daß Sorbit im Blatt eine zentrale Rolle spielt. *Williams* (1966) beobachtete, daß das Auftreten der Glasigkeit bei Äpfeln mit dem Abtransport großer Sorbitmengen aus den Blättern und ihrer Anreicherung in den Früchten kurz vor der Ernte korreliert war. Hierzu parallel stieg bei Red Delicious außerdem der Sorbitgehalt in Exsudaten und Gefäßbündeln derart erkrankter Früchte stark an. Nach *Webb* und *Burley* (1926) muß bei Rosaceen der Sorbit für die Translokation der Assimilate im Phloem verantwortlich gemacht werden*.

Methodik

Die Sorbitbestimmungen erfolgten an Durchschnittsproben, die sich aus etwa 20 repräsentativen Früchten zusammensetzten. Für die Querschnittuntersuchungen

* Dem Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen zu dieser Arbeit.