— 20,42° zu ersetzen, welche sie auf Grund dreier Versuche als die richtige spezifische Drehung des Invertzuckers ansehen. Diese Auffassung stimmt mit den Ergebnissen unserer Bestimmungen (l. c. S. 255) und mit den Angaben der älteren Autoren nicht überein, vielmehr ergibt sich die spezifische Drehung des Invertzuckers bei 20° sowohl nach den Arbeiten v. Lippmann's als auch nach der Clerget-Formel zu — 21,5°. Die bekannten Einflüsse verschiedener Faktoren, wie der Konzentration und Reaktion der Lösung, sind noch zu wenig klargestellt, als daß sie die Abänderung dieser grundlegenden Zahl wünschenswert erscheinen ließen.

Wenn ich dann zum Schlusse noch die komplizierte, jeden Mathematiker mit Grauen erfüllende Formel auf S. 178 ins Auge fasse, die abgesehen von ihrer Unförmlichkeit noch mehrere Fehler enthält, so möchte ich bezweifeln, daß viele Fachgenossen sich den Vorschlägen Härtel's und Sölling's anschließen werden, sondern viel eher meinen, daß sie bei der altgewohnten Arbeitsweise, die wir lediglich in ein paar Sätze zusammengefaßt haben, verharren werden.

Zum Nachweis von Fuselöl in Trinkbranntwein.

Von

Eduard Herzog, k. k. Assistent.

Mitteilung aus der K.-k. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in
Czernowitz.

[Eingegangen am 21. Dezember 1910.]

Eine einfache und dabei zuverlässige Methode zum Nachweis von Fuselöl in Trinkbranntwein ist trotz der vielen in Vorschlag gebrachten Reaktionen bisher nicht bekannt geworden. In letzter Zeit wurden einige Farbenreaktionen zum Nachweise von Amylalkohol empfohlen, über welche in dieser Zeitschrift¹⁾ berichtet wurde.

Eine neue Farbenreaktion, welche angeblich in einfacher Weise den Nachweis von Amylalkohol ermöglicht, gab Hugo Holländer²⁾ bekannt; sein Verfahren ist folgendes:

„25 ccm des zu prüfenden Branntweins werden mit 1 ccm Normalkalilauge versetzt und in den Destillierkolben gebracht. Nach Abdampfung der ganzen Flüssigkeitsmenge wird zu etwa 5 ccm des Destillates ebensoviel konzentrierte Essigsäure in einem Reagensglas hinzugesetzt, die Mischung durch Erhitzen bis zum Sieden gebracht und etwa 1 Minute lang weitergekocht. Sodann wird dem Gemisch ein einziger Tropfen Phenylhydrazinum purum (Merck) beigegeben, die klare Lösung wieder aufgeköcht und dann durch Abkühlung auf Eis oder in fließendem Wasser auf Normaltemperatur gebracht. Dasselbe kann auch durch ruhiges Stehenlassen bewirkt werden.

¹⁾ Vergl. Komarowsky, diese Zeitschrift 1904, 7, 563 und P. Tokahashi, diese Zeitschrift 1906, 11, 353.

²⁾ Münch. m.-d. Wochenschr. 1910, 57, 82—83; Chem. Zentralbl. 1910, I, 671.

Bei der Unterschichtung dieser Lösung mit konzentrierter Salzsäure entsteht auf der Berührungsfläche ein deutlich grüner Ring, der bei höherer Konzentration einen intensiv smaragdgrünen Farbenton annimmt. Die über diesem Farbenring manchmal sich bildende braune Verfärbung ist von keiner Bedeutung“.

Zur Erklärung dieser Farbenreaktion nimmt Holländer an, daß die Kalilauge zur Verseifung der möglicherweise vorhandenen Amylesterverbindungen dient, wodurch der Amylalkohol freigemacht wird. Durch Vermengung und Kochen des Destillats mit Essigsäure soll nach dessen Annahme Amylacetat und Wasser gemäß der Gleichung:

entstehen. Dieser Körper läßt sich, wie Holländer ausführt, mit Phenylhydrazin „verschmelzen“ nach folgender Formel:

Dazu bemerkt Holländer weiter: „Das so entstandene Acetylamylphenylhydrazin — ein äußerst thermolabiler Körper — geht nun nach gehöriger Abkühlung mit Salzsäure eine ebenfalls hitzeunbeständige, grün gefärbte Verbindung ein. Die Bildung dieses grünen Farbstoffes kann nach meinen bisherigen Erfahrungen als für Amylalkohol spezifisch bezeichnet werden.“

Schon die Aufstellung dieser Gleichungen erschien etwas gewagt, und es war daher eine Überprüfung dieser im hygienisch-bakteriologischen Institut des Kgl. ungarischen Ministeriums des Innern ausgeführten Arbeit notwendig.

Zunächst wurden Versuche mit reinem Äthylalkohol (Kahlbaum) ausgeführt. Derselbe wurde auf seine Reinheit geprüft; er war vollständig frei von Fuselöl, Furfurol und Aldehyd. Der Alkohol wurde auf 50 Vol.-% verdünnt und genau nach der Vorschrift von Holländer behandelt. Beim Unterschichten der phenylhydrazinhaltigen Probe mit Salzsäure war nicht die geringste Färbung zu beobachten. Derselbe Alkohol wurde darauf mit einigen Tropfen Amylalkohol versetzt und diese Flüssigkeit nach Holländer untersucht. Auch hier konnte beim Unterschichten mit Salzsäure die angeblich für Amylalkohol charakteristische Grünfärbung nicht beobachtet werden. Eine weitere Probe des reinen Alkohols wurde mit etwas Amylacetat vermischt, auch diese Probe lieferte nach Holländer geprüft ein negatives Ergebnis. Nun wurde ein Versuch mit gewöhnlichem Trinkbranntwein, der geringe Mengen Fuselöl und Furfurol enthielt, ausgeführt. Beim Unterschichten mit Salzsäure färbte sich die darüberstehende Flüssigkeit anfangs grünlichgelb, später gelbbraun. Ein smaragdgrüner Farbenring war in keinem Falle zu beobachten. Da die meisten bisher bekannt gewordenen Farbenreaktionen zum Nachweis von Fuselöl durch die Gegenwart von Furfurol bedingt sind, welcher Körper bekanntlich als regelmäßiger Begleiter fuselhaltiger Trinkbranntweine auftritt, war es naheliegend, auch die von Holländer angegebene Probe als Furfurolreaktion zu deuten. Zur Prüfung dieser Annahme wurde reiner verdünnter Alkohol mit 0,003 g % Furfurol versetzt und von dieser Flüssigkeit, die ganz frei von Amylalkohol war, 25 ccm nach der Methode von Holländer untersucht. Beim Unterschichten mit Salzsäure trat sofort ein smaragdgrüner Ring auf. Nun wurde der furfurolhaltige Alkohol ohne weitere Vorbehandlung mit einem Tropfen Phenylhydrazin versetzt und mit Salzsäure unterschichtet; an der Berührungsstelle trat bald die

smaragdgrüne Färbung auf. Die Reaktion fiel übrigens noch schöner aus, wenn an Stelle von Salzsäure sirupöse Phosphorsäure verwendet wurde.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, daß die smaragdgrüne Färbung durch die Gegenwart von Furfurol bedingt ist. Die Probe nach Holländer ist somit eine ausgesprochene Furfurolreaktion und die von ihm aufgestellte Reaktionsgleichung zwischen Phenylhydrazin und Amylacetat ganz unbegründet. Da nunmehr das Furfurol als der eigentliche reaktionsgebende Körper erkannt wurde, war es von Interesse die Empfindlichkeit der Probe festzustellen. Die grüne Zonenfärbung trat bei einem Gehalte von 0,3 mg Furfurol in 100 g 50⁰/o-igem Alkohol noch merklich auf. Dagegen zeigen die bisher bekannten Methoden zum Nachweis von Furfurol eine bedeutend größere Empfindlichkeit. So gab eine gleichzeitig ausgeführte Anilinacetatprobe nach Jorissen¹⁾ den Gehalt von 0,003 mg Furfurol in 50⁰/o-igem Alkohol deutlich an. Die von Udranszky²⁾ empfohlene α -Naphtholprobe zeigt noch bei Gegenwart von nur 0,004 mg Furfurol eine deutliche Farbenreaktion.

Es ist somit die Reaktion mit Phenylhydrazin zum Nachweis von Furfurol in alkoholischen Flüssigkeiten weit weniger empfindlich als die schon früher bekannten Proben.

Im übrigen besitzt die Probe nach Holländer auch den Nachteil aller anderen Farbenreaktionen zum Nachweis von Fuselöl, welche sich auf die Gegenwart von Furfurol gründen. Wie Neumann Wender³⁾ schon vor längerer Zeit nachgewiesen hat, geben zahlreiche Stoffe, welche als Zusatz zu Trinkbranntwein Verwendung finden, gleiche oder ähnliche Reaktionen wie das Furfurol oder verhindern das Auftreten der charakteristischen Farbenreaktion des Furfurols.

Auch die Probe nach Holländer wird durch die Gegenwart derartiger Stoffe beeinflusst. Besonders geben Benzaldehyd, Fenchelöl und Zimtöl eine dem Furfurol ganz ähnliche Färbung.

¹⁾ Jorissen hat ursprünglich die Anilinacetatprobe gleichfalls zum Nachweis von Amylalkohol angeführt (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1880, 13, 2439). Später erkannte Wender dieselbe als für Furfurol charakteristisch, welcher Körper im käuflichen Amylalkohol gewöhnlich enthalten ist (Zeitschr. für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde 1891, 5, 1).

²⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1888, 12, 355.

³⁾ Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde 1891, 5, 1.