

längere Zeit (8 Tage) auf dem Wasserbade stehen lässt<sup>1)</sup>. Es empfiehlt sich demnach, bei der Untersuchung von Margarine auf Sesamöl dieselbe nur so lange vorher bei möglichst niedriger Temperatur zu erwärmen, wie es zur Gewinnung eines klaren Fettes erforderlich ist, um damit die Baudouin'sche Reaktion anstellen zu können.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche wurden zum grössten Theil von Herrn Apotheker K. Winter ausgeführt, der über dieselben an anderer Stelle eingehend berichten wird.

## Ueber die Bestimmung des Fuselgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten.

Von

E. Beckmann in Leipzig.

Nach Versuchen mit H. Brüggemann<sup>2)</sup>.

Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg.

Ueber die Bestimmung des Fuselöls in Alkohol und alkoholischen Flüssigkeiten ist schon viel gearbeitet und geschrieben worden. In einer Litteraturübersicht führt Bigelow<sup>3)</sup> bis September 1895 bereits 65 Veröffentlichungen auf. Gleichwohl sind nur wenige Wege, welche zum Ziele führen, ausfindig gemacht worden. Praktische Verwendung haben davon folgende gefunden:

Zunächst die Methode von Marquardt, nach welcher aus der verdünnten alkoholischen Flüssigkeit das Fuselöl mit Chloroform ausgeschüttelt, sodann bei Gegenwart von Chloroform durch Kaliumpermanganat oxydirt und aus der gebildeten organischen Säure unter Abzug der entstandenen Salzsäure ermittelt wird. Gleich diesem chemischen Verfahren haben auch die von Traube vorgeschlagenen physikalischen Methoden, den Fuselölgehalt aus der Oberflächenspannung vermittelst des Stalagmometers und Kapillarimeters zu bestimmen, heutzutage nur mehr historische Bedeutung.

Seit einer Reihe von Jahren werden in der Praxis die Bestimmungen des Fuselöls fast ausschliesslich nach der physikalischen Methode von Roese ausgeführt. Bekanntlich wird nach derselben der Alkoholgehalt der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser auf genau 30 % gebracht und nun die Volumzunahme oder Steighöhe ermittelt, welche eine bestimmte Menge Chloroform beim Durchschütteln damit erfährt. Eine nähere Beschäftigung mit dieser Methode hat bald ergeben, dass zur Gewinnung zuverlässiger Zahlenwerthe ein peinliches Einhalten von zahlreichen Bedingungen nothwendig ist. Die Arbeiten der letzten Jahre beschäftigen sich mit der Ausmittlung der zu

<sup>1)</sup> Die Salzsäure färbt sich alsdann anfangs gelblich und später gelbbraun.

<sup>2)</sup> Dissertation Leipzig 1899.

<sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Society 1895, 18, 397—402.

beobachtenden Vorsichtsmaassregeln, nehmen damit aber auch der Methode viel von ihrer Handlichkeit. Selbstverständlich müssen alle Stoffe, welche aus wässrig-alkoholischer Lösung leichter als Alkohol in das Chloroform übergehen, gleich den Fuselölen die Steighöhe desselben vermehren. In alkoholischen Getränken hat man aber auch schon Stoffe beobachtet, welche dem Uebertritt von Fuselöl und Alkohol entgegenzuwirken scheinen, indem sich bisweilen sogen. negative Steighöhen ergeben.

Um derartigen Unsicherheiten zu entgehen, haben wir uns entschlossen, von der physikalischen Methode der Steighöhenbestimmung wieder zu mehr chemischen, die Alkoholnatur der Fuselöle mehr berücksichtigenden Verfahren überzugehen.

Zunächst wurde auf die Methode von Marquardt zurückgegriffen und versucht, den wesentlichsten Bestandtheil des Fuselöls, den Amylalkohol, nach geeigneter Isolirung durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, Kaliumpermanganat oder Chromsäure mit Schwefelsäure, zu titiren, bezw. zu verbrennen.

Als dies nicht zu einem brauchbaren Ergebnisse führte, suchten wir dem Amylalkohol ein Element einzuverleiben, welches den Alkoholen selbst, wie auch den hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten fremd war und eine bequeme Mengenbestimmung zuließ. Wir erreichten unsern Zweck mit der sogenannten salpetrigen Säure, welche gestattet, Alkohole leicht in stickstoffhaltige Ester überzuführen, deren Stickstoffgehalt bequem quantitativ zu ermitteln ist. Amylnitrit siedet bei  $99^{\circ}$ , Aethylnitrit bei  $16^{\circ}$ ; da aber im Verhältniss zum Aethylalkohol nur sehr kleine Mengen Fuselöl in Betracht kommen, erschien es trotz des grossen Siedepunktsunterschiedes der Nitrite geboten, den Amylalkohol zunächst von der grossen Menge Aethylalkohol zu befreien.

### 1. Isolirung des Amylalkohols bezw. der Fuselöle.

Nach vergleichenden Versuchen, welche mit Holzkohle, Platinmohr und verschiedenen organischen Flüssigkeiten angestellt wurden, empfiehlt es sich besonders, die höheren Alkohole mit Tetrachlorkohlenstoff auszuschütteln. Derselbe ist widerstandsfähiger als das bisher verwendete Chloroform. Der Spiritusgehalt der auszuschüttelnden Flüssigkeit kann bis 50 % betragen. Die Erfahrung, dass Methyl- und Aethylalkohol mit Chlorcalcium Verbindungen bilden, die höheren Alkohole aber damit ausgesalzen werden können, führte zu dem Versuche, eine bessere Abtrennung der Alkohole durch Chlorcalciumzusatz zu erreichen. Ein solcher Zusatz hat sich thatsächlich als sehr vortheilhaft erwiesen.

Zweckmässig löst man in 50 ccm des zu untersuchenden, nöthigenfalls zu verdünnenden Branntweines unter Abkühlen 30 g reines, gekörntes Chlorcalcium und schüttelt diese Lösung nacheinander mit 30 ccm (15 Minuten) und zweimal mit je 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff (10 bezw. 5 Minuten) aus; nachher ist der Tetrachlorkohlenstoff noch mit 25 ccm Wasser (5 Minuten) durchzuschütteln. Kommen, wie bei Branntweinen, wasserlöslichere Alkohole in Betracht, so wird das Waschwasser nach Zusatz von 15 g Chlorcalcium wieder zweimal (je 5 Mi-

nuten) mit je der Hälfte des angewandten Tetrachlorkohlenstoffs durchgeschüttelt. Zur Beseitigung der Wassertrübung des Tetrachlorkohlenstoffs dient geglühtes schwefelsaures Natrium in Pulverform.

## 2. Veresterung mit salpetriger Säure.

Zur Erzeugung der Nitrite leitet man in die Tetrachlorkohlenstofflösung, welche sich im Maasskölbchen A (Fig. 46) befindet, am Rückflusskühler B durch das seitliche Rohr r salpetrige Säure ein. Dieselbe wird zweckmässig im Kipp'-schen Apparat aus Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und mit konc. Schwefelsäure getrocknet. Arsentrioxyd und Salpetersäure liefern ein Gas, durch welches die Schwefelsäure bald zu Nitrosulfonsäure erstarrt.

Bei Gegenwart höherer Alkohole trübt sich die Flüssigkeit, um sich bald wieder zu klären. Aethylalkohol kann die Trübung verhindern und die Verdichtung von Aethylnitrit im Kolbenhals veranlassen, welches sich schon durch Handwärme bei gleichzeitigem Abheben des Kühlers beseitigen lässt.

Nachdem noch  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade unter Einleiten von salpetriger Säure erwärmt ist, ohne dass der Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden kommt, wird durch Einleiten trockener Kohlensäure, kurzes, schwaches Sieden und Ausblasen des Rückflusskühlers mit trockener Luft der Ueberschuss von salpetriger Säure verdrängt. Sobald die braunen Dämpfe entfernt sind, wird Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom und eventuellem Auffüllen mit Tetrachlorkohlenstoff<sup>1)</sup> kann zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes geschritten werden.

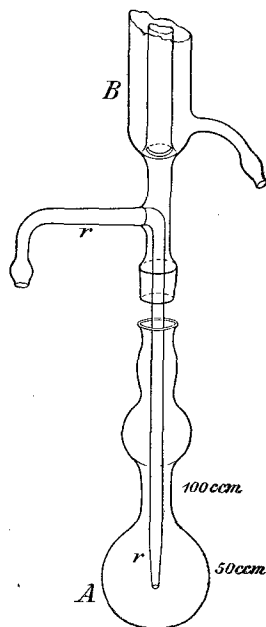


Fig. 46.  
Apparat zur Veresterung.  
 $\frac{1}{4}$  der wirkl. Grösse.

## 3. Bestimmung der Nitrite.

Die Ermittlung der Nitrite inmitten der Tetrachlorkohlenstofflösung geschieht einfach dadurch, dass man dieselben mit einer Auflösung von Eisenchlorür in Salzsäure zersetzt und das entwickelte Stickoxyd volumetrisch bestimmt. Bei Anwesenheit von Salpetrigsäureester wird die Tetrachlorkohlenstofflösung durch Salzsäure und Eisenchlorürlösung sofort braun bis schwarz gefärbt ein Zeichen, dass die Bildung von Stickoxyd leicht von Statten geht. Als Apparat dient der bekannte, von Schulze-Tiemann zur Bestimmung der Salpetersäure angegebene, nur wird nach Fig. 47 das zur Füllung dienende

<sup>1)</sup> Die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten sind vom Luftgehalt durch Einleiten von Kohlensäure oder Sieden stets thunlichst zu befreien.

Rohr F bis auf den Boden des Kölbchens verlängert und das Gasableitungsrohr G zur Zurückhaltung des Tetrachlorkohlenstoffs zunächst aufwärts durch einen Kühler K geführt.

Zweckmässig lässt man sich den ganzen Apparat nach Fig. 47 blasen, und lässt nur in dem Einfüllrohr F und dem Ableitungsrohr G eine Unterbrechung durch ein kurzes Stück starken Gummischlauchs  $S_1$  und  $S_2$  zum Aufsetzen von Quetschhähnen.

Beim Versuch wird zunächst Wasser durch F angesaugt, die Luft durch Sieden bei leerem Kühler durch das in Lauge eingetauchte Rohr G entfernt, sodann das überschüssige Wasser durch Rohr F, welches selbst stets mit Flüssigkeit gefüllt bleiben muss, abgelassen. Durch vorübergehendes Entfernen der

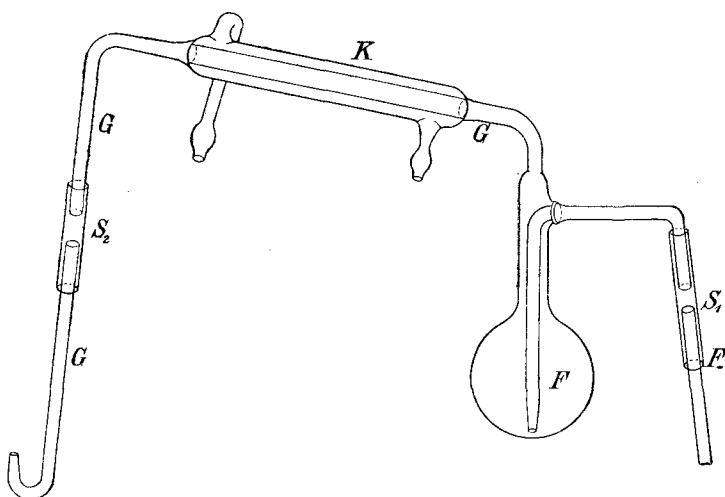


Fig. 47.

Apparat zur Zersetzung der Nitrite.  $\frac{1}{4}$  der wirklichen Grösse.

Flamme wird erstens aus dem Maasskölbchen A (Fig. 46) bis zu einer Marke Tetrachlorkohlenstofflösung und zweitens eine konc. Lösung von Ferrochlorid in 25%-iger Salzsäure (ca. 30 ccm) eingesaugt. Das Austreiben und Auffangen des Stickoxyds geschieht in bekannter Weise. Die letzten Mengen desselben treibt man nach Entleeren des Kühlers durch Dämpfe des Tetrachlorkohlenstoffs über.

Die Reinigung und Neubeschickung des Apparats geschieht in bequemer Weise durch Ansaugen und Abblasen von Flüssigkeiten.

Wie besondere Versuche gezeigt haben, ist die Gefahr, dass durch Reduktion der salpetrigen Säure auch Stickoxydul und Stickstoff entstehen, bei der niedrigen Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs sehr gering und für die Ergebnisse nicht bedenklich. Nach Reduktion des Stickoxydes auf 760 mm Barometerstand und 0° erhält man die entsprechende Menge Amylalkohol durch Multiplikation der gefundenen Kubikcentimeter Stickoxyd mit 0,00394.

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens darzuthun, mögen einige Bestimmungen von Amylalkohol mitgetheilt werden, bei welchen dem Analytiker die der alkoholischen Flüssigkeit hinzugefügte Menge nicht bekannt war.

Versuch A	Gegeben: Absoluter Alkohol + 0,206 % Amylalkohol				
	Gefunden:	Versuch a)	0,204 -	-	= 99,0 %
		„ b)	0,205 -	-	= 99,5 %
Versuch B	Gegeben: 50 %-iger Alkohol + 0,0896 % Amylalkohol				
	Gefunden:		0,0894 -	-	= 99,8 %
Versuch C	Gegeben: 50 %-iger Alkohol + 0,0302 % Amylalkohol				
	Gefunden:		0,0291 -	-	= 96,4 %

Blinde Versuche mit reinem Alkohol gaben höchstens 0,49 ccm Gas, entsprechend 0,002 g Amylalkohol.

#### 4. Anwendung der Methode auf Branntweine

(Kognak, Arrak, Rum).

Es steht jetzt wohl ausser Zweifel, dass alle durch Gährung und folgende Destillation erhaltenen Branntweine Fuselöle enthalten, in welchen höhere Alkohole vorhanden sind. Da im Branntwein die Alkohole auch verestert sein können, war festzustellen, ob die Reaktion durch salpetrige Säure durch Ester beeinflusst werde. Das ist aber nicht der Fall. Reines Aethylacetat und Amylacetat gaben für sich keine bemerkenswerthe Menge Nitrit, noch auch machten sie die Bestimmung von Amylalkohol in alkoholischer Lösung fehlerhaft.

		Amylacetat	Amylalkohol
Versuch A	Angewandt:	0,0796	0,2296
	Gefunden:	—	0,2341
Versuch B	Angewandt:	0,2046	0,0842
	Gefunden:	—	0,0913

Man wird also in der salpetrigen Säure ein Mittel haben, die freien Alkohole und nach der Verseifung die gebunden gewesenen besonders zu bestimmen.

Für die Ergebnisse ist es nicht von Belang, ob ein Branntwein vor der Behandlung mit salpetriger Säure destillirt wurde oder nicht. In einem billigen, 50 %-igen Kognak, worin mit salpetriger Säure die Abwesenheit von Fuselöl erkannt war, konnten die zu 100 ccm zugesetzten Mengen Amylalkohol vor oder nach der Destillation mit folgendem Ergebnisse bestimmt werden:

1. Ohne Destillation				2. Nach vorgenommener Destillation			
Gegeben:	0,0592	0,1852	0,0408	Gegeben:	0,0592	0,1852	0,0408
Gefunden:	0,0574	0,1827	0,0394	Gefunden:	0,0582	0,1832	0,0398
Procent:	97,1	98,7	96,6	Procent:	98,3	98,9	97,5

Vor allem war es wichtig, das Verhalten garantirt echter Branntweine kennen zu lernen. Herr Professor Dr. L. Janke, Direktor des Staatslaboratoriums in Bremen, war so freundlich, uns solche von der Firma Segnitz & Co. daselbst zu vermitteln. Es sei bemerkt, dass diese Firma volle Garantie für Herkunft und Alter der gelieferten Waare übernimmt und auch das grundlegende

Material für die von E. Sell ausgeführten Untersuchungen zum Theil geliefert hat. Zwei weitere echte Marken verdanken wir den Firmen Schimmel & Co. bzw. Brems & Co. zu Leipzig.

Zur genaueren Charakterisirung sind in der folgenden Analysentabelle spec. Gew., Alkoholgehalt, freie Säure, Estersäure, Extrakt- und Mineralstoffe mit berücksichtigt. Der Gehalt an „höheren Alkoholen“ ist gleich dem Amylalkohol gesetzt, welcher sich aus dem gefundenen Stickoxyd berechnet.

Bezeichnung	Marke, Alter und Bezugsquelle.	Spec. Gewicht bei 15° C.	In 100 ccm sind enthalten:						
			Vol. % Alkohol durch spec. Gew. aus Destillat	Freie Säure	Estersäure	Höhere Alkohole		Extrakt	Mineralstoffe
						ohne Destillation	nach Destillation mit Natronlauge		
			g	g	g	g	g	g	g
Kognak	französischer, „Henessy“ ganz alt,	0,9349	43,79	0,039	0,111	0,208	0,206	0,618	0,013
„	„ „ 1878	0,9250	44,99	0,027	0,068	0,203	0,200	0,543	0,016
„	„ „ 1887	0,9233	45,65	0,024	0,053	0,230	0,226	0,412	0,008
„	„ „ 1893	0,9166	46,96	0,024	0,105	0,183	0,184	0,438	0,008
„	„ „ 1896	0,9159	47,14	0,018	0,075	0,189	0,185	0,409	0,009
„	kalifornischer, „Walden“ 1894	0,9179	47,07	0,038	0,110	0,195	0,191	0,536	0,019
Arrak	Batavia „O. G. B.“	0,9140	—	0,078	0,125	0,224	0,223	—	—
„	„ „Mandarinen“, Brems & Co.	0,9150	—	0,0782	0,283	0,210	0,207	—	—
Rum	Jamaica	0,8653	66,24	0,051	0,337	0,265	0,261	0,715	0,0075
„	„ } Segnitz & Co.	0,8768	61,82	0,087	0,275	0,259	0,253	0,802	0,0078
„	„ Schimmel & Co.	0,8638	65,72	0,102	0,518	0,278	0,270	—	—

Die vorstehenden Bestimmungen haben, wie man sieht, nicht unbedeutende Mengen Fuselöl in allen drei Branntweinsorten ergeben. Nach der Roeschen Methode wurden meist viel geringere Mengen gefunden. Ein beträchtlicher Gehalt an Fuselöl scheint für die echten Trinkbranntweine charakteristisch und von Herkunft und Alter nicht allzusehr abhängig zu sein. Eine fuselarme oder fuselfreie Waare würde hiernach eines Zusatzes von fuselfreiem Spirit verdächtig erscheinen oder Façonbranntwein sein können.

Die Uebereinstimmung der Werthe für höhere Alkohole vor und nach der Behandlung mit Alkali zeigt, dass die in sehr verschiedenen Mengen gefundenen Estersäuren nur zu unwesentlichen Antheilen mit dem Fuselöl verestert waren. Vielleicht kann dies auch zur Beurtheilung echter Branntweine herangezogen werden, da Kunstbranntweine vielfach Zusätze von Estern höherer Alkohole erhalten.

Allerdings muss man zuerst noch Erfahrungen darüber sammeln, wie das Lagern auf solche Esterzusätze wirkt.

Zu weitergehenden Schlüssen sind die vorstehenden Untersuchungen überhaupt noch unzureichend. Jedenfalls wird aber die neue Methode geeignet sein, zur Beantwortung einer Reihe interessanter, bisher unzugänglicher Fragen anzuregen.

Leipzig, Laboratorium für angewandte Chemie 1898/99.