

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	4 (1913)
Heft:	3
Artikel:	Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol
Autor:	Fellenberg, Th. v. / Schaffer, F.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-984254

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 01.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol.

Von Dr. Th. v. FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes.

Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

1. Eine quantitative Bestimmungsmethode von Methylalkohol auf physikalischem Wege.
2. Ueber die Verwendbarkeit der Bestimmungsmethode bei Branntweinen.
3. Ein Anreicherungsverfahren für Methylalkohol zum Zwecke seines Nachweises.
4. Methylalkohol das Zerfallsprodukt eines Tresterbestandteiles.

1. Eine quantitative Bestimmungsmethode von Methylalkohol auf physikalischem Wege.

Auf der Tatsache fussend, dass sich bei Gliedern einer homologen Reihe mit zunehmendem Molekulargewicht die physikalischen Eigenschaften successive ändern, wurde versucht, auf die verschiedene Löslichkeit der Alkohole ein Bestimmungsverfahren von Holzgeist neben Aethylalkohol zu gründen.

Wenn ein auf einen bestimmten Prozentgehalt verdünnter Alkohol mit Aether ausgeschüttelt wird, so stellt sich die Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten anders ein, je nachdem Methyl- oder Aethylalkohol vorliegt. Bei dem Methylalkohol hat die wässrig-alkoholische Schicht zu-, die Aetherschicht abgenommen; bei dem Aethylalkohol tritt, wenigstens von einem gewissen Prozentgehalt an, das umgekehrte Verhältnis ein.

Eine genaue Untersuchung der Vorgänge, die sich dabei abspielen — wie viel Wasser und wie viel Alkohol vom Aether aufgenommen wird, wie viel Aether sich hinwiederum in der wässrig-alkoholischen Schicht löst — hatte für unsere Zwecke kein besonderes Interesse. Es genügte praktisch, die auftretenden Unterschiede in der Höhe der Trennungsschicht unter bestimmten Bedingungen festzustellen.

Im Prinzip ist die vorliegende Methode ähnlich wie diejenige der Bestimmung der höheren Alkohole nach *Röse*. Jedoch fallen gewisse Fehlerquellen, welche jene Methode zu einer äusserst peinlichen und daher nicht sehr zuverlässigen machen, hier weniger in Betracht, da man es hier mit bedeutend grösseren Volumenveränderungen zu tun hat. Auch wird man bei der Methylalkoholbestimmung von vornherein nicht versuchen, auf Zehntel-Promill genau zu arbeiten; man wird sich mit Resultaten begnügen können, die auf einige Zehntel-Prozent genau sind. Damit wird man einen Zusatz von Methylalkohol zu Spirituosen in der Regel mit Sicherheit nachweisen und genügend genau bestimmen können.

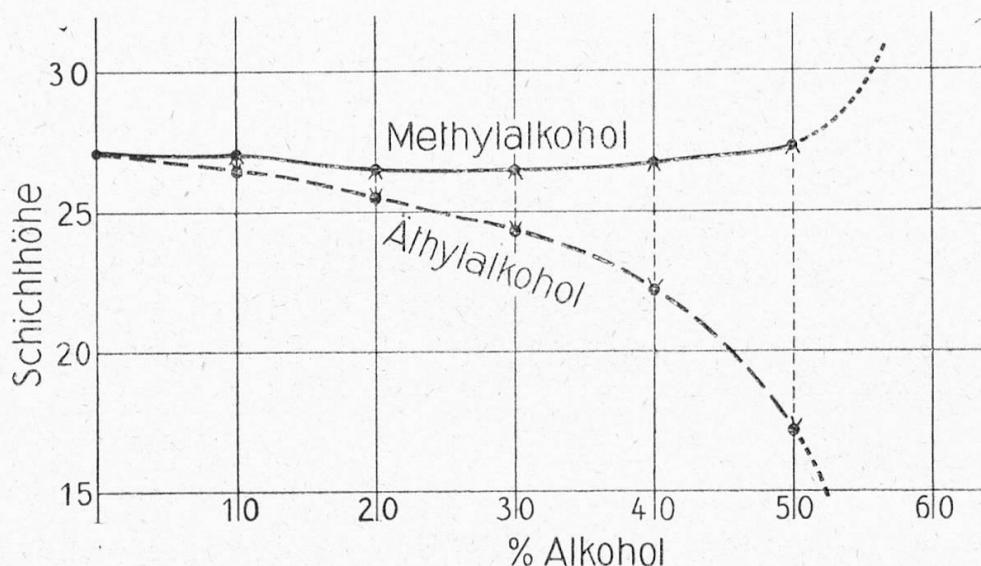
Um zu erfahren, bei welchem Alkoholgehalt sich die günstigsten Resultate erhalten lassen, wurden einige orientierende Versuche so ausgeführt, dass je 25 cm^3 Methyl- und Aethylalkohol in steigender Konzentration in 50 cm^3 Messzylin dern bei gewöhnlicher Temperatur (17°) mit je 25 cm^3 gewöhnlichem Aether geschüttelt und gleich darauf das Volumen der wässrig-alkoholischen Schicht abgelesen wurde. Die verdünnten Alkohole wurden nicht genau eingestellt, sondern einfach durch Mischen von absolutem Alkohol mit Wasser gewonnen. Wasser allein ergab nach dieser Behandlung das Volumen $27,1 \text{ cm}^3$.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Wässrig-alkoholische Schicht in cm^3 bei

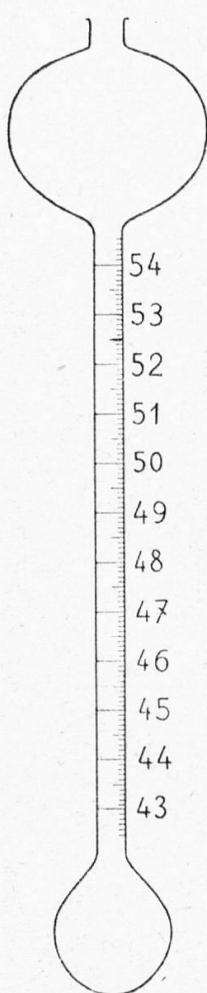
	Methylalkohol	Aethylalkohol	Differenz
0	27,1	27,1	—
10%	27,0	26,5	0,5
20%	26,5	25,5	1,0
30%	26,5	24,3	1,3
40%	26,7	22,2	4,5
50%	27,3	17,2	10,1
60%	0	0	—



Die beiden Kurven geben die Werte der Tabelle graphisch wieder. Die Kurve des Methylalkohols verläuft ziemlich flach. Der Alkohol mit niedrigstem Molekulargewicht verhält sich also in seinen Ausschüttlungen mit Aether ähnlich wie Wasser. Die Kurve des Aethylalkohols hingegen fällt rasch ab. Bei einem Gehalte von 60% lösen sich beide Alkohole vollständig in Aether. Selbstverständlich beanspruchen die Werte der Tabelle 1 bei der rohen Ausführung der Versuche keine grosse Genauigkeit.

Man könnte nun versucht sein, die Bestimmungen mit Alkoholen von 50% auszuführen, da hier die grosse Schichtendifferenz von $10,1 \text{ cm}^3$ auf 25 cm^3 Alkohol auftritt. Diese Konzentration ist aber trotzdem ungünstig,

weil hier die Aethylalkoholkurve ausserordentlich steil abfällt. Infolge davon muss ein kleiner Fehler in der Einstellung bereits eine merkbare Menge Methylalkohol (in positivem oder negativem Sinne) vortäuschen. Aus diesem Grunde wurden die Bestimmungen alle mit Alkoholen von nur 40% ausgeführt. Die hierbei auftretende Schichtendifferenz genügt praktisch vollkommen für unsere Zwecke. Da 50 cm³ Alkohol und 50 cm³ Aether verwendet werden, erhält man bei den genauen Bestimmungen für die beiden in Frage stehenden Alkohole Unterschiede von ca. 10,6 cm³.



Die folgenden Versuche wurden in dem nebenstehend abgebildeten Apparate ausgeführt, welchen wir Methylalkoholröhre nennen wollen.¹⁾ Er erinnert in seiner Form an die Fuselröhre nach *Röse*, nur sind die Dimensionen wesentlich andere. Der Apparat ist ungefähr 35 cm³ hoch und fasst circa 200 cm³. An die kleine Kugel, welche den unteren Teil bildet, schliesst sich eine Röhre von circa 8 mm Durchmesser und 23 cm Höhe an, welche von 42,5 bis 54,5 cm³ eingeteilt ist. Jeder Teilstreich beträgt 0,1 cm³. Die Hundertstel cm³ lassen sich noch gut abschätzen. Die obere Kugel fasst circa 150 cm³ und gestattet daher ein gutes Durchschütteln der beiden Flüssigkeiten. Der Kalibrierung der Röhre ist die Temperatur von $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$ zu Grunde gelegt.

Die Einstellung des Alkohols auf 40 Volumprozent geschieht entweder pyknometrisch oder zweckmässiger mit einem empfindlichen Thermoalkohometer bei $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$. Das Alkohometer muss in Zehntel-Grade eingeteilt sein. Die Teilstiche müssen genügend weit von einander liegen, damit man $\frac{1}{50}$ Prozent noch abschätzen kann. Da der Teilstreich bei 40% bis auf die angegebene Genauigkeit stimmen muss, ist es notwendig, ihn pyknometrisch nachzuprüfen. Der eventuelle Fehler wird dann bei der Einstellung stets berücksichtigt.

40%iger Alkohol hat nach der Tabelle von *K. Windisch* das spezifische Gewicht 0,95209. Ein Aethylalkohol, der mit unserem Alkohometer auf genau 40,00% eingestellt war, ergab pyknometrisch das spezifische Gewicht 0,95228; er enthielt somit 39,92% Alkohol. Demnach musste mit unserm Instrument stets auf 0,08% höher, d. h. auf 40,08% eingestellt werden.

Um die Einstellung auf genau 40 Volumprozent zu erleichtern, wurde eine Verdünnungstabelle berechnet, ähnlich, wie sie *Brix* für die Einstellung auf 30% bei der Bestimmung der höheren Alkohole nach *Röse* aufgestellt hat.²⁾ Man bestimmt vorerst areometrisch den Alkoholgehalt des Brannt-

¹⁾ Die Methylalkoholröhren werden von der Firma *Niggli & Co.*, Fabrik und Lager pharmaceutischer Utensilien und Bedarfsartikel in Zürich, hergestellt.

²⁾ Siehe Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Auflage, Seite 260.

weins und setzt auf je 100 cm³ die in der Tabelle 2 angegebene Wassermenge zu. Dabei wird ein kleiner Teil des Branntweins zurückbehalten. Nun stellt man mit dem genauen Thermoalkoholometer bei 15° den genauen Gehalt fest und wiederholt, wenn nötig, den Wasserzusatz.

Tabelle 2.

Verdünnungstabelle zur Herstellung von 40%igem Alkohol.

(Nach der Tabelle von *Brix* umgerechnet.)

Gradstärke des Alkohols	Wassermenge zum Verdünn- nen von 100cm ³ Branntwein	Gradstärke des Alkohols	Wassermenge zum Verdünn- nen von 100cm ³ Branntwein	Gradstärke des Alkohols	Wassermenge zum Verdünn- nen von 100cm ³ Branntwein	Gradstärke des Alkohols	Wassermenge zum Verdünn- nen von 100cm ³ Branntwein	Gradstärke des Alkohols	Wassermenge zum Verdünn- nen von 100cm ³ Branntwein	Gradstärke des Alkohols	Wassermenge zum Verdünn- nen von 100cm ³ Branntwein
100	156,6	90	129,5	80	103,2	70	77,1	60	51,2	50	25,4
99	153,8	89	126,8	79	100,5	69	74,5	59	48,6	49	22,8
98	151,0	88	124,2	78	97,9	68	71,9	58	46,0	48	20,2
97	148,3	87	121,6	77	95,3	67	69,3	57	43,4	47	17,7
96	145,6	86	118,9	76	92,7	66	66,7	56	40,8	46	15,2
95	142,9	85	116,3	75	90,1	65	64,1	55	38,3	45	12,6
94	140,2	84	113,7	74	87,5	64	61,5	54	35,7	44	10,1
93	137,5	83	111,0	73	84,9	63	58,9	53	33,1	43	7,6
92	134,9	82	108,4	72	82,3	62	56,3	52	30,5	42	5,0
91	132,2	81	105,8	71	79,7	61	53,7	51	27,9	41	2,5

Sollte der Branntwein etwas zu stark verdünnt worden sein, so muss er mit dem zurückbehaltenen, unverdünnten Destillat auf 40 % gebracht werden. Wenn das unverdünnte Destillat reiner 100 %iger Alkohol wäre, so liesse sich die auf je 100 cm³ zuzusetzende Menge mit grosser Annäherung berechnen nach der Formel

$$x = \frac{40 - 10 v}{6}$$

wobei v die gefundenen Volumprozente des untersuchten Branntweins bedeutet.¹⁾

Da wir aber nicht absoluten Alkohol, sondern ein Destillat von wechselndem Alkoholgehalt zur Verfügung haben, so muss die Zahl x noch je nach dem Alkoholgehalt dieses zuzusetzenden Destillates mit einem der in der Tabelle 3 wiedergegebenen Faktoren multipliziert werden.

¹⁾ Vergleiche die Formel von *Sell* zur Gewinnung von 30 %igem Alkohol. Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Auflage, Seite 260.

Tabelle 3.**Faktoren, zur Verstärkung des Branntweins auf 40 Vol. %.**

Alkohol-gehalt	Faktor	Alkohol-gehalt	Faktor	Alkohol-gehalt	Faktor
100	1,00	68	2,10	58	3,17
95	1,10	67	2,18	57	3,33
90	1,20	66	2,26	56	3,50
85	1,32	65	2,35	55	3,70
80	1,49	64	2,45	54	3,92
77,5	1,57	63	2,55	53	4,17
75	1,69	62	2,65	52	4,46
72,5	1,82	61	2,75	51	4,90
70	1,96	60	2,89	50	5,52
69	2,03	59	3,02		

Es müssen somit je 100 cm³ des zu stark verdünnten Branntweins mit x cm³ des zurückbehaltenen, unverdünnten Destillates ersetzt werden, wobei:

$$x = \frac{450 \cdot 10 v}{6} \cdot F.$$

Wenn der zu untersuchende Branntwein Methylalkohol enthält, so beträgt sein Alkoholgehalt nach der Einstellung auf das spezifische Gewicht 0,95209 nicht genau 40 %, sondern etwas weniger, bei reinem Methylalkohol nur 37,96 %. Die Einstellung an Hand der Tabellen 1 und 2 wird dadurch nicht sehr erschwert, man wird sich rasch dem gewünschten spezifischen Gewicht nähern. Bei der Aufstellung der Berechnungstabellen musste jedoch darauf Rücksicht genommen werden, dass bei Mischungen der beiden Alkohole nicht mit genau 40 %igem Alkohol gearbeitet wird. Zudem lässt sich auch der ursprüngliche Alkoholgehalt eines mit Methylalkohol versetzten Branntweins nicht ohne weiteres mit Hilfe der Alkoholtabellen auffinden. Man muss vielmehr eine Korrektur anbringen, welche sich nach der durch die Analyse ermittelten Menge Methylalkohol richtet. Um diese Korrektur zu berechnen, musste eine Methylalkoholtabelle bezogen auf $\frac{150}{150}$ verwendet werden. Da ich eine solche Tabelle, welche Volumprozente angeben sollte, in der Literatur nicht fand, stellte ich sie selbst an Hand der folgenden Daten auf.

Methylalkohol, acetonfrei, *Kahlbaum*, wurde mehrere Tage mit so viel gebranntem Kalk aufbewahrt, dass der Kalk aus der Flüssigkeit hervorragte, und darauf destilliert. Das spezifische Gewicht dieses absoluten Methylalkohols wurde bei $\frac{150}{150}$ zu 0,79822 gefunden. Von diesem Destillate wurden nun bekannte Mengen mit Wasser auf bestimmte Volumina verdünnt und das spezifische Gewicht der Mischungen bestimmt. So fand man folgende Werte:

Tabelle 4.

Volumprozent Methylalkohol	Spezifisches Gewicht
100	0,79822
89,87	0,83796
80,13	0,86836
70,30	0,89318
59,95	0,91510
49,65	0,93420
39,38	0,95002
37,78	0,95230
30,90	0,96236
21,48	0,97376
11,15	0,98550

Mit Hilfe dieser Zahlen wurde eine Kurve aufgestellt, welche gestattete, für jedes spezifische Gewicht den dazugehörigen Prozentgehalt an Methylalkohol abzulesen. Indem nun auch die entsprechende Kurve für Aethylalkohol eingezeichnet wurde,¹⁾ konnte man aus der Distanz der beiden Kurven die Korrektur berechnen, welche notwendig ist, wenn der Gehalt eines verdünnten Methylalkohols in der Aethylalkoholtabelle abgelesen worden ist. Diese Korrektur wird natürlich erst vorgenommen, nachdem durch die Analyse der Gehalt an Methylalcohol, in Prozenten des Gesamtalkohols berechnet, gefunden ist. Bei Mischungen von Aethyl- und Methylalkohol wird von der Korrektur nur der Bruchteil angewendet, welcher dem Methylalkohol entspricht. Da die Aethylalkohol- und die Methylalkoholkurve sich in einem Punkte kreuzen, entstehen positive und negative Korrekturen. Die Tabelle 5 gibt die Korrekturen für reinen Methylalkohol an.

Tabelle 5.**Korrekturtabelle für die Gehaltsbestimmung von Methylalkohollösungen.**

I. % Alkohol, nach der Tabelle von *K. Windisch* als Aethylalkohol berechnet.

II. Korrektur, welche notwendig ist, wenn Methylalkohol vorliegt.

I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0—16	0	33	—1,7	50	—0,6	67	+1,1	84	+1,2
17	—0,1	34	—1,8	51	—0,4	68	+1,2	85	+1,1
18	—0,2	35	—2,0	52	—0,3	69	+1,2	86	+1,0
19	—0,4	36	—2,0	53	—0,2	70	+1,2	87	+1,0
20	—0,6	37	—2,0	54	—0,1	71	+1,3	88	+0,9
21	—0,8	38	—2,0	55	0	72	+1,3	89	+0,9
22	—0,8	39	—2,0	56	+0,1	73	+1,3	90	+0,9
23	—1,0	40	—2,2	57	+0,2	74	+1,4	91	+0,9
24	—1,0	41	—2,1	58	+0,3	75	+1,4	92	+0,9
25	—1,1	42	—2,0	59	+0,4	76	+1,3	93	+0,9
26	—1,2	43	—1,8	60	+0,5	77	+1,3	94	+0,9
27	—1,3	44	—1,6	61	+0,5	78	+1,3	95	+0,9
28	—1,4	45	—1,5	62	+0,6	79	+1,4	96	+1,0
29	—1,4	46	—1,4	63	+0,8	80	+1,4	97	+0,9
30	—1,4	47	—1,3	64	+1,0	81	+1,4	98	+0,9
31	—1,4	48	—1,2	65	+1,0	82	+1,4	99	+0,9
32	—1,5	49	—0,9	66	+1,1	83	+1,3	100	+0,9

¹⁾ Die Zahlen dazu entnahm man der Tabelle von *K. Windisch*.

Da selbstverständlich ein Aether von stets genau derselben Beschaffenheit verwendet werden muss, wurden Versuche gemacht, auf möglichst einfache Weise zu einem zuverlässigen Produkt zu gelangen. Es wurden Parallelversuche ausgeführt mit gewöhnlichem Aether, mit solchem, der mit Wasser gesättigt war, mit über Chlorcalcium getrocknetem, über Natrium getrocknetem, über Natrium destilliertem und schliesslich solchem, der nach *Ullmann* mit Schwefelsäure (1 : 1) geschüttelt und darauf mit Natrium getrocknet war.

Von der Verwendung des gewöhnlichen Aethers muss von vornherein abgesehen werden, da er nicht stets in demselben Reinheitsgrade erhältlich ist. Der mit Wasser gesättigte Aether ist auch nicht ganz zuverlässig, da gelegentlich Störung durch suspendierte Wassertröpfchen eintreten könnte und da Temperaturschwankungen von Einfluss auf die Menge des gelösten Wassers sind. Es würde praktisch schwer halten, stets dieselbe Mischung von Aether und Wasser zu verwenden. Die nach den verschiedenen Verfahren getrockneten Aetherproben ergaben geringe Differenzen. Einzig die beiden letztgenannten Reinigungsverfahren lieferten Produkte, welche vollständig identische Zahlen gaben.

Die Destillation des Aethers über Natrium wurde folgendermassen vorgenommen. Gewöhnlicher Aether wird mit Natriumdraht bzw. mit in Scheiben geschnittenem Natrium versetzt und stehen gelassen, bis nahezu keine Bläschen von Wasserstoff mehr entweichen. Nach 4—6 Stunden ist dies gewöhnlich der Fall. Man destilliert nun den Aether über dem Natrium ab und setzt zum Destillate von neuem etwas Natrium.¹⁾ Man bewahrt den Aether stets über Natrium auf und verschliesst die Flasche entweder mit einem Kork, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, oder noch einfacher mit einem nicht ganz hermetisch schliessenden Kork, an welchem z. B. eine kleine Kerbe ausgeschnitten ist.

Die Reinigung nach *Ullmann*²⁾ geschieht wie folgt. 300 cm³ gewöhnlicher Aether werden mit einer abgekühlten (am besten recht stark gekühlten) Mischung von 25 cm³ Wasser und 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit kräftig geschüttelt. Dabei nimmt die Schwefelsäure den Alkohol und einen grossen Teil des Wassers des Aethers auf. Man trennt die beiden Schichten sorgfältig, bringt den Aether in eine starkwandige Flasche und versetzt ihn mit ca. 1 g Natriumdraht. Wenn die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, kann der trockene Aether verwendet werden.

Die Schwefelsäureschicht enthält reichlich gelösten Aether. Durch Versetzen mit demselben Volumen Wasser kann er zum grossen Teil wieder abgeschieden werden, ist nun aber natürlich nicht als rein zu betrachten.

¹⁾ Man hüte sich davor, die Destillation bis zur vollständigen Trockne durchzuführen, weil dadurch gelegentlich Explosionen vorkommen können, besonders bei älterem, oft superoxydhaltigem Aether.)

²⁾ Travaux pratiques de Chimie organique.

Es ist nicht ratsam, den bei der Methylalkoholbestimmung verwendeten Aether wieder vollständig zu reinigen und zu demselben Zwecke wieder zu gebrauchen, da eine genügende Reinigung, besonders in den Fällen, wo wirklich grössere Mengen Methylalkohol zugegen waren, nicht leicht durchzuführen ist. Am besten destilliert man den Aether mit Hilfe eines Fraktionieraufsatzes und verwendet ihn anderweitig.

Bevor an die Ausführung der Bestimmungen gegangen wurde, erschien es angezeigt, die zu benützenden Methylalkoholröhren zu prüfen. Mit einer genauen Pipette wurden je 50 cm^3 Wasser von 15° in die in einem Wasserbade von 15° befindlichen Röhren eingefüllt und die Schichthöhe abgelesen, nachdem sie sich genau auf die Temperatur eingestellt hatte. Andererseits wurden die Röhren bis ungefähr zum Teilstrich 43-44 mit Wasser gefüllt; dann wurde der Inhalt einer 10 cm^3 Pipette zugegeben und die Schichthöhe wieder abgelesen.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	50 g Wasser ergeben in	1.	2.	3.
Röhre 1	50,02	50,01	—	
Röhre 2	50,02	50,03	50,03	
Röhre 3	50,12	50,10	50,13	
9,89 g Wasser (Inhalt der 10 cm^3 Pipette) ergeben in				
Röhre 1	52,95	54,12		
	43,10	44,27		
	9,85	9,85		
Röhre 2	53,21	53,31		
	43,36	43,47		
	9,85	9,84		
Röhre 3	53,70	52,98		
	43,85	43,13		
	9,85	9,85		

Bei Teilstrich 50 zeigt die Röhre 3 einen kleinen Fehler; er fiel aber ausser Betracht, da man in der Folge den Alkohol nicht genau bis zum Teilstrich 50 in die Röhre brachte, sondern stets genau 50 cm^3 abpipettierte und das genaue Volumen ablas.

Die Einteilung des kalibrierten Teiles ergab bei allen drei Röhren genau dasselbe Resultat, nämlich $0,04 \text{ cm}^3$ zu wenig. Da unsere Ablesungen auf $0,01 \text{ cm}^3$ genau durchgeführt werden, wurde jeweilen eine entsprechende Korrektur vorgenommen.

Nun war noch festzustellen, wie lange, bezw. wie oft der 40 %ige Alkohol mit dem Aether geschüttelt werden muss, bis die beiden Flüssigkeiten sich gegenseitig miteinander gesättigt haben. Drei Röhren wurden mit je 50 cm^3 40 %igem Aethylalkohol und 50 cm^3 Aether bei 15° im Wasserbade genau temperiert und darauf bei der Lufttemperatur von 15° 300 mal geschüttelt; man liess 30 Minuten im Wasserbade stehen und las die

Schichthöhe ab. Darauf wurden dieselben Röhren noch zweimal in gleicher Weise je 300 mal geschüttelt und wieder nach 30 Minuten abgelesen. Man erhielt folgende Aenderungen des Volumens:

			No. 1	No. 2	No. 3
1.	Ausschüttelung; Volumenverminderung in cm ³		6,34	6,34	6,33
2.	»	»	6,45	6,48	6,48
3.	»	»	6,45	6,45	6,46

Die erste Ausschüttelung gibt ein etwas zu niedriges Resultat, die zweite und dritte hingegen sind unter sich praktisch gleich. Nun wurde ein weiterer Versuch mit einer neuen Mischung von Alkohol und Aether angesetzt und gleich 600 mal durchgeschüttelt. Man erhielt folgende Zahlen:

	No. 1	No. 2
Volumenverminderung nach 600-maligem Schütteln	6,45	6,45

Das Resultat ist also dasselbe, wie nach der zweiten und dritten Ausschüttelung des vorigen Versuches. Ein 300-maliges Schütteln genügt also nicht, sondern erst ein 600-maliges. An dieser Zahl wurde auch bei allen weiteren Versuchen festgehalten; zum 600-maligen Schütteln brauchte man ungefähr $2\frac{1}{2}$ Minuten.

Die Ablesungen wurden nach genau $\frac{1}{2}$ Stunde vorgenommen. Bei dreistündigem Stehen nimmt die Schichthöhe noch um ca. 0,08 cm³ zu und bleibt dann konstant. Es wäre also vom theoretischen Standpunkte aus richtiger gewesen, vor jeder Ablesung 3 Stunden zu warten. Um die Bestimmungen etwas abzukürzen, wurde aber die Zeit von $\frac{1}{2}$ Stunde angenommen. Sie genügt vollständig, um unter sich übereinstimmende Werte zu erhalten, denn die Haupttrennung der beiden Flüssigkeiten vollzieht sich bereits in wenigen Sekunden. Nachher handelt es sich nur noch darum, dass winzige, in der entgegengesetzten Flüssigkeit suspendierte Tröpfchen in die andere Zone fallen bzw. steigen. Da unsere Tabelle sich auf Werte bezieht, die nach halbstündigem Stehenlassen erhalten wurden, wäre es natürlich falsch, diese Zeit zu überschreiten.

Bei allen Messungen wurde der untere Meniskus der Flüssigkeiten abgelesen. Aethyl- und Methylalkohol weisen nicht genau dieselbe Meniskusform auf; letztere ist etwas flacher als die erstere und nähert sich somit mehr der des Wassers. Nach dem Schütteln mit Aether stellt sich die Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten als nahezu flacher, nur an den Rändern etwas aufsteigender Meniskus ein.

Um die Veränderung der Schichthöhen der beiden Alkohole und ihrer Mischungen zu bestimmen, wurde sowohl Aethyl- wie auch Methylalkohol genau auf das spezifische Gewicht des 40 volumprozentigen Aethylalkohols (0,95209) gebracht und mit Aether ausgeschüttelt. Sodann wurden Mischungen der beiden verdünnten Alkohole von je 10 zu 10 Prozent hergestellt und ebenso behandelt. Man verwendete Methylalkohol, acetonfrei, der Firma *Kahlbaum*, ein reines, nahezu geruchloses Produkt.

Wenn der Methylalkohol auch 40 Volumprozent enthalten würde, so würden die erhaltenen Zahlen genau den Mischungsverhältnissen der beiden Alkohole von 10 zu 10 Prozent entsprechen. Nun aber enthält, wie weiter oben gezeigt wurde, Methylalkohol vom spezifischen Gewicht 0,95209 nur 37,96 Volumprozent. Daraus ergibt sich, dass z. B. die Mischung von 10 Teilen Methylalkohol und 90 Teilen Aethylalkohol $\frac{37,96}{40} = 9,49$ Teile Methylalkohol von 40% auf 90 Teile Aethylalkohol von 40% enthält. Die Summe der Alkohole entspricht demnach 99,49 Teilen 40%igen Alkoholgemisches. Das Verhältnis der beiden Alkohole zu einander beträgt dann 90,46 Aethylalkohol zu 9,54 Methylalkohol.

In der Tabelle 6 sind die entsprechenden Zahlen angeführt.

Tabelle 6.

Alkohole vom spez. Gewicht 0,95209		Alkohole von 40 Vol. %		Summe der Alkohole von 40 %	Verhältnis von		Änderung der Schichthöhe
Aethyl-Alkohol	Methyl-Alkohol	Aethyl-Alkohol	Methyl-Alkohol		Aethyl-Alkohol	zu	
100	0	100	0	100,00	100,00	0	-6,48
90	10	90	9,49	99,49	90,46	9,54	-5,10
80	20	80	18,98	98,98	80,82	19,18	-3,74
70	30	70	28,47	98,47	71,09	28,91	-2,45
60	40	60	37,96	97,96	61,25	38,75	-1,28
50	50	50	47,45	97,45	51,31	48,69	-0,17
40	60	40	56,94	96,94	41,26	58,74	+0,86
30	70	30	66,43	96,43	31,11	68,89	+1,83
20	80	20	75,92	95,92	20,85	79,15	+2,69
10	90	10	85,41	95,41	10,54	89,46	+3,44
0	100	0	94,90	94,90	0	100,00	+4,15

In den Zahlen der letzten Kolonne sind die Fehler der Röhren bereits berücksichtigt.

An Hand der vorliegenden Daten wurde nun eine Kurve aufgestellt, bei welcher die Schichthöhen als Ordinaten, die Gehalte an Methylalkohol, auf den Gesamtalkohol bezogen, als Abscissen eingetragen wurden. An dieser Kurve liess sich für jeden Prozentgehalt an Methylalkohol die entsprechende Schichthöhe ablesen. Danach wurde die Tabelle 7 aufgestellt. Es sind darin in der zweiten Kolonne die Volumveränderungen angegeben, welche 50 cm^3 der Alkoholgemische beim Schütteln mit 50 cm^3 Aether in positivem oder negativem Sinne erleiden. In der 3. Kolonne sind die Schichthöhen angegeben, welche sich einstellen, wenn der Alkohol genau bis zum Teilstrich 50,00 eingefüllt worden ist. Je nach Belieben kann man die eine oder andere Kolonne verwenden.

Tabelle 7.

Methyl-alkohol	Aenderung der Schichthöhe	Abgelesene Schichthöhe	Methyl-alkohol	Aenderung der Schichthöhe	Abgelesene Schichthöhe	Methyl-alkohol	Aenderung der Schichthöhe	Abgelesene Schichthöhe
0	-6,48	43,52	34	-1,83	48,17	68	+1,74	51,74
1	-6,34	43,66	35	-1,72	48,28	69	+1,83	51,83
2	-6,20	43,80	36	-1,60	48,40	70	+1,92	51,92
3	-6,06	43,94	37	-1,49	48,51	71	+2,01	52,01
4	-5,91	44,09	38	-1,38	48,62	72	+2,10	52,10
5	-5,76	44,24	39	-1,26	48,74	73	+2,18	52,18
6	-5,62	44,38	40	-1,14	48,86	74	+2,26	52,26
7	-5,47	44,53	41	-1,02	48,98	75	+2,35	52,35
8	-5,32	44,68	42	-0,90	49,10	76	+2,43	52,43
9	-5,18	44,82	43	-0,79	49,21	77	+2,51	52,51
10	-5,04	44,96	44	-0,68	49,32	78	+2,58	52,58
11	-4,90	45,10	45	-0,57	49,43	79	+2,66	52,66
12	-4,75	45,25	46	-0,46	49,54	80	+2,74	52,74
13	-4,60	45,40	47	-0,36	49,64	81	+2,82	52,82
14	-4,46	45,54	48	-0,25	49,75	82	+2,89	52,89
15	-4,32	45,68	49	-0,14	49,86	83	+2,96	52,96
16	-4,19	45,81	50	-0,04	49,96	84	+3,04	53,04
17	-4,06	45,94	51	+0,06	50,06	85	+3,11	53,11
18	-3,93	46,07	52	+0,17	50,17	86	+3,18	53,18
19	-3,77	46,23	53	+0,28	50,28	87	+3,25	53,25
20	-3,63	46,37	54	+0,38	50,38	88	+3,33	53,33
21	-3,49	46,51	55	+0,48	50,48	89	+3,40	53,40
22	-3,35	46,65	56	+0,58	50,58	90	+3,47	53,47
23	-3,22	46,78	57	+0,68	50,68	91	+3,54	53,54
24	-3,08	46,92	58	+0,78	50,78	92	+3,61	53,61
25	-2,95	47,05	59	+0,88	50,88	93	+3,68	53,68
26	-2,82	47,18	60	+0,98	50,98	94	+3,74	53,74
27	-2,70	47,30	61	+1,08	51,08	95	+3,81	53,81
28	-2,57	47,43	62	+1,18	51,18	96	+3,88	53,88
29	-2,44	47,56	63	+1,28	51,28	97	+3,95	53,95
30	-2,32	47,68	64	+1,38	51,38	98	+4,02	54,02
31	-2,20	47,80	65	+1,47	51,47	99	+4,09	54,09
32	-2,08	47,92	66	+1,56	51,56	100	+4,15	54,15
33	-1,95	48,05	67	+1,65	51,65			

Die Differenzen für je 1% Methylalkohol betragen bei den geringsten Gehalten $0,14 \text{ cm}^3$, bei den höchsten Gehalten $0,07 \text{ cm}^3$. Die Empfindlichkeit nimmt also nach oben hin allmählig etwas ab.

Da die Trinkbranntweine eine Reihe von Körpern enthalten, welche die Schichthöhe beeinflussen könnten, wie Acetale, Aldehyde, Ester, ätherische Oele, höhere Alkohole, so wird eine Vorbereitung mit Schwefelsäure und mit Silberoxyd vorgenommen, ähnlich, wie Verfasser seinerzeit¹⁾ bei der Bestimmung der höheren Alkohole vorgeschlagen hat. Die dort angegebenen Reaktionsbedingungen wurden noch etwas abgeändert, hauptsächlich, um das lästige Schäumen und Stossen bei der Destillation der alkalischen Lösung zu vermindern. Bei dieser Behandlung werden in erster Linie durch die Schwefelsäure die Acetale in ihre Komponenten, Aldehyde und Alkohole, gespalten, die Basen werden bei der darauffolgenden Destillation zurückgehalten; die Aldehyde und ätherischen Oele werden bei dem darauf folgendem Erhitzen mit Silbernitrat und Kalilauge oxydiert und die Ester werden verseift. Wenn nun destilliert wird, gelangt von den Nebenbestandteilen des Aethylalkohols in der Regel kaum etwas anderes in das Destillat, als die höhern und eventuell der niedrigere Alkohol, wenn er zugegen ist.

Ausführung der Bestimmung.

Die Menge Branntwein, welche 300 cm^3 Destillat von 40 % Alkohol entspricht,²⁾ ($\frac{12000 \text{ cm}^3}{a}$, wobei $a =$ Alkoholgehalt des Branntweins) wird mit $0,5 \text{ cm}^3$ Schwefelsäure (1 : 1) versetzt und destilliert, bis aller Alkohol übergegangen ist. Das Destillat wird mit 30 %iger Kalilauge (30 g KOH + 70 g Wasser) unter Zusatz von Phenolphthalein neutralisiert und mit Silbernitrat und Kalilauge erhitzt. In der Regel setzt man 6 cm^3 n-Silbernitrat (17 g AgNO₃ zu 100 cm^3 Wasser gelöst) und 3 cm^3 Kalilauge von 30 % hinzu, erhitzt 30 Minuten am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und destilliert. Um das Stossen zu verhüten, empfiehlt es sich, die Flüssigkeit vor der Destillation vom Silber-Silberoxydgemisch abzugiessen und in einem andern Gefässe zu destillieren. Für Rhum und für Tresterbranntweine, überhaupt für Branntweine, welche viel Aldehyde oder Terpene enthalten, genügt oft die angegebene Menge Silbernitrat nicht. Man erkennt dies daran, dass das reduzierte Silber als graue, schwammige Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. In diesem Falle unterbricht man das Erhitzen und setzt noch mehr Silbernitrat und Kalilauge im Verhältnis von 2 : 1 hinzu. Der Vorsicht halber empfiehlt sich zum Schluss noch eine Destillation mit einem Zweikugel-Fraktionieraufsatze, da leicht etwas von der alkalischen Lösung übergespritzt sein könnte.

Wenn es sich um die Untersuchung reiner Mischungen von Methyl- und Aethylalkohol handelt, fällt selbstverständlich diese ganze Vorbereitung weg.

Das Destillat wird nun wie angegeben (siehe Seite 125) genau auf das spezifische Gewicht von 40 %igem Aethylalkohol gebracht und darauf wie folgt mit gereinigtem Aether (siehe Seite 128) ausgeschüttelt.

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1910, 1, 348.

²⁾ Je nach den Dimensionen des zu verwendenden Thermoalkoholometers kann auch eine grössere Menge Branntwein notwendig sein.

Man bringt mit einer Pipette 50 cm³ des auf 15° temperierten 40%igen Branntweins in die Methylalkoholröhre, möglichst ohne die Wandungen zu benetzen, verschliesst die Röhre mit einem gut passenden, weichen Kork und setzt sie in einen mit Wasser von 15° gefüllten Kasten mit zwei gegenüberstehenden Glaswänden. Man liest die Schichthöhe in der Röhre auf Hundertstel cm³ ab, wartet, bis dieselbe sich innert 5 Minuten nicht mehr verändert und notiert sich die abgelesene Zahl. Um die Rechnung zu vereinfachen, kann man auch die Schichthöhe mit Hilfe einer Kapillarpipette auf genau 50,00 cm³ einstellen.

Man pipettiert nun 50 cm³ Aether von 15° hinzu, verkorkt die Röhre sofort wieder, lässt sie 10 Minuten im Wasserbade stehen, damit sich die Temperatur möglichst ausgleicht, und schüttelt aus. Dazu nimmt man die Röhre aus dem Bade, trocknet sie schnell ab, lässt den Inhalt des untern Teiles in die Kugel fliessen und schüttelt 100 mal in rascher Folge um, indem man den Apparat ungefähr unter 45° geneigt hält, mit der Kugel nach unten. Während des Schüttelns fasst man mit der einen Hand den Kork an, mit der anderen den kalibrierten Teil, welchen man noch durch ein Tuch vor der Wärme der Hände schützt. Man kehrt nun den Apparat um, so dass ein Teil des Flüssigkeitsgemisches in die kleine Kugel zurückfliest, um diese auszuspülen, bringt die Röhre wieder in die vorige Lage zurück und schüttelt nochmals 500 mal durch. Nun stellt man den Apparat wieder in das Wasserbad zurück und liest nach genau einer halben Stunde das Volumen ab. Während dieser Zeit wird das Heruntersinken der suspendierten Tröpfchen durch gelegentliches Beklopfen der Röhre und durch rasche Drehung um ihre Vertikalachse befördert. Die Zeit von einer halben Stunde muss genau eingehalten werden.

Nun wird der Gehalt an Methylalkohol, bezogen auf den Gesamtalkohol, in der Tabelle 7 (Seite 132) aus der Schichthöhe berechnet. Um den Methylalkoholgehalt des Branntweins kennen zu lernen, wird der aus dem spezifischen Gewicht des Branntweindestillates ermittelte Alkoholgehalt vorerst nach Tabelle 5 (Seite 127) korrigiert. Der Methylalkoholgehalt des Branntweins ist dann $\frac{a \cdot b}{100}$, wobei a = Methylalkoholgehalt, bezogen auf den Gesamtalkohol, b = Gesamtalkohol des Branntweins (korrigiert).

2. Ueber die Verwendbarkeit der Bestimmungsmethode bei Branntweinen.

Dass unsere Methode bei reinen Mischungen von Aethyl- und Methylalkohol gute Resultate liefert, geht aus den in der Tabelle 6 wiedergegebenen Zahlen hervor. Die nach diesen Zahlen aufgestellte Kurve ergab keine Unregelmässigkeiten, wie sie bei gröberen Abweichungen eintreten müssten. Bei genauem Arbeiten lässt sich eine Genauigkeit von ca. + 0,2% Methylalkohol bei den niedrigeren Werten und von ca. + 0,4% bei den höchsten Werten erreichen, berechnet auf den Gesamtalkohol.

Um nun Anhaltspunkte darüber zu erhalten, welche Genauigkeit bei Branntweinen zu erwarten ist, wurden eine Anzahl solcher nach unserem

Verfahren untersucht. Bei methylalkoholfreien Produkten sollte man also die Schichtendifferenz bekommen, welche dem reinen Alkohol entspricht. Nun enthalten aber eine Reihe von Branntweinen bereits von Natur aus gewisse Mengen Methylalkohol. Es war daher angezeigt, die Branntweine auch mittelst einer anderen Reaktion auf die Anwesenheit dieses Alkohols zu prüfen.

Unter den zahlreichen Methoden zum Nachweis des Methylalkohols scheint uns diejenige von *Denigès*¹⁾ besonders empfehlenswert zu sein wegen ihrer einfachen und raschen Ausführbarkeit. Sie beruht darauf, dass der Methylalkohol durch Permanganat zu Formaldehyd oxydiert wird und dass dieser Aldehyd Fuchsin-schweflige Säure zerlegt und Fuchsin in Freiheit setzt. Um die Wirkung des gleichzeitig aus dem Aethylalkohol entstehenden Acetaldehydes auszuschalten, wird in verhältnismässig stark saurer Lösung gearbeitet. Von einem bestimmten Säuregrad an ist die acetaldehydschweflige Säure nicht mehr existenzfähig, wohl aber noch die formaldehydschweflige Säure. Die Prüfung wird folgendermassen ausgeführt:

In einem geräumigen Reagensglase werden $0,1 \text{ cm}^3$ ²⁾ des zu untersuchenden Destillates mit 5 cm^3 einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat und $0,7 \text{ cm}^3$ reiner, konzentrierter Schwefelsäure versetzt und geschüttelt. Nach Verlauf von 2—3 Minuten wird 1 cm^3 einer kalt gesättigten (circa 8%igen) Oxalsäurelösung hinzugefügt und umgeschüttelt. Nach wenigen Sekunden hat die Lösung Madeirafarbe angenommen. Man setzt nun noch 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure hinzu, wobei die Färbung verschwindet und versetzt mit 5 cm^3 Fuchsin-schwefliger Säure,³⁾ welche durch Mischen gleicher Teile 1%iger Lösungen von schwefliger Säure (H_2SO_3) und Fuchsin bereitet wird. Nach kurzer Zeit entsteht bei Anwesenheit von Methylalkohol eine violette bis rote Färbung, welche in der Regel nach 15—20 Minuten, bei sehr schwachen Lösungen erst später, ihr Maximum erreicht hat und stundenlang bestehen bleibt.

Die Reaktion ist recht empfindlich. Eine Lösung von 1 Teil Methylalkohol in 100 Teilen Aethylalkohol ist bereits nach einer Minute stark gefärbt, bei 1 : 1000 beginnt die Färbung sich erst nach einiger Zeit bemerkbar zu machen und hat erst nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ihre grösste Intensität erreicht. Viel weiter als 1 : 1000 reicht die Empfindlichkeit nicht; jedoch kann man sie ganz ausserordentlich steigern durch Anreichern des Methyl-

¹⁾ Comptes rendus, 1910, **150**, 832.

²⁾ Wem es bedenklich erscheint, so geringe Mengen abzupipettieren, der verdünne den Branntwein beispielsweise auf die Alkoholstärke von 5% und verwende 2 cm^3 von dieser Lösung, indem er gleichzeitig die Konzentration der Permanganatlösung auf 1,7% erhöht und davon 3 cm^3 zusetzt.

³⁾ *Denigès* gibt nicht an, wie er die Fuchsin-schweflige Säure bereitet; er spricht nur von einer Lösung von »fuchsine bisulfite«. Die hier angeführte Lösung bewährte sich indessen recht gut.

alkohols, entweder durch Destillation oder noch besser durch fraktionierte Fällung des Alkohols nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren.¹⁾

Reiner Aethylalkohol gibt nur eine schwache gelbliche Färbung, welche von der Fuchsin-schwefligen Säure herrührt. Sehr geringe Mengen Methylalkohol geben schiefergraue, etwas grössere blaue und erst bedeutend grössere Mengen fuchsirote Färbungen. Die schiefergrauen und blauen Töne sind Mischfarben von gelblich mit fuchsirot.

Es wurden nun auch die höheren Alkohole nach *Denigès* geprüft und da zeigte es sich denn, dass Isobutylalkohol und Amylalkohol leichte Färbungen geben, während Propylalkohol nicht reagiert. Die Färbung, welche durch Isobutylalkohol hervorgerufen wird, ist mehrmals so stark, wie die durch Amylalkohol, aber immer noch ausserordentlich viel schwächer, als die durch Methylalkohol bewirkte, wie folgende Zahlen beweisen:

Ein Fuselöl aus italienischem Weinsprit gab eine Reaktion, welche nahezu so stark war, wie die eines Aethylalkohols, welchem 1 % Methylalkohol beigemischt war. In Trinkbranntweinen haben wir kaum je mit mehr als 0,05 % höheren Alkoholen zu rechnen. Durch 0,5 % würde also $0,5 \cdot 0,01 = 0,05\%$ oder $\frac{1}{20000}$ Methylalkohol vorgetäuscht, eine Menge, welche man direkt nicht mehr nachweisen kann. Folglich stören die höheren Alkohole die Methylalkoholreaktion praktisch nicht.

Als nun der italienische Weinrohsprit, aus welchem das verwendete Fuselöl stammte, nach *Denigès* geprüft wurde, fand man eine Reaktion, welche 0,1 % Methylalkohol entsprach. Da die Reaktion nicht von den höheren Alkoholen herrühren konnte, musste wirklich Methylalkohol zugegen sein. Dies wurde denn auch nach dem weiter unten angegebenen Anreicherungsverfahren, bei welchem die höheren Alkohole so gut wie vollständig beseitigt werden, festgestellt. Nach der Anreicherung war die Reaktion mehrmals so stark, wie vorher.

Die Reaktion nach *Denigès* lässt sich auch gut zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol verwenden. Da aber die Stärke der Reaktion nicht proportional mit dem Gehalt an Methylalkohol zunimmt, sondern bedeutend rascher, ist es notwendig, eine Anzahl von Typen aufzustellen, von welchen einer der zu prüfenden Lösung im Gehalt sehr nahe kommen muss. Es ist zu empfehlen, auch den Gesamtalkoholgehalt der Typen ungefähr auf den des Branntweins einzustellen, da die Färbung bei Anwesenheit von viel Aethylalkohol etwas rascher auftritt, als bei weniger. Immerhin sind diese Unterschiede nicht bedeutend. Sehr alkoholarme Lösungen lassen sich nicht gut verwenden, weil dabei zu wenig Permanganat verbraucht und der Rest davon durch die vorgeschriebene Menge Oxalsäure nicht entfärbt wird. In solchen Fällen setzt man dem Reaktionsgemisch gleich am Anfang einen Tropfen Aethylalkohol zu.

¹⁾ Mehrere Monate alte Lösungen von Fuchsin-schwefliger Säure haben an Empfindlichkeit etwas abgenommen.

Die Tabelle 8 führt die Zahlen auf, welche bei einer Anzahl von Branntweinen nach dem Ausschüttelungsverfahren sowie kolorimetrisch nach *Denigès* erhalten wurden. Die Vorbereitung geschah überall wie auf Seite 133 angegeben.

Tabelle 8.

No.	Branntwein sorte	Alkohol-gehalt in Vol. %	Schichten-differenz nach dem Aus-schütteln	Methylalkohol in Volum %		
				Nach dem Ausschüttelungs- verfahren bestimmt		Nach <i>Denigès</i> bestimmt.
				Auf den Gesamt- alkohol berechnet	Auf den Brannt- wein be- rechnet	
1	Cognac (garantiert reines Weindestillat)	44,7	— 6,46	+ 0,2	+ 0,1	0 ¹⁾
2	Rhum, Jamaika (garantiert echt)	78,8	— 6,46	+ 0,2	+ 0,2	0
3	Kirschwasser (garantiert echt)	50,0	— 6,80	— 2,3	— 1,2	0,6
4	Weintresterbranntwein (Kanton Waadt)	51,9	— 6,43	+ 0,4	+ 0,2	1,2
5	Weintresterbranntwein (La Côte)	46,6	— 6,43	+ 0,4	+ 0,2	1,3
6	Weindrusenbranntwein (Kanton Waadt)	55,5	— 6,66	— 1,3	— 0,7	0
7	Weindrusenbranntwein, alt (Kanton Bern)	62,1	— 6,65	— 1,2	— 0,7	0
8	Obstweindestillat, vorwiegend Aepfel (Kanton Bern) . . .	38,1	— 6,67	— 1,4	— 0,5	0
9	Obstweindestillat, vorwiegend Aepfel (Kanton Bern) . . .	31,2	—	—	—	0
10	Obsttresterbranntwein, vorwiegend Aepfel (Kanton Bern)	51,3	— 6,19	+ 2,1	+ 1,1	4,2
11	Obsttresterbranntwein, vorwiegend Aepfel (Kanton Bern)	62,0	— 6,71	— 1,6	— 1,0	1,9
12	Obsttresterbranntwein, vorwiegend Aepfel (Kanton Freiburg)	54,8	— 6,78	— 2,1	— 1,1	2,0
13	Obsttresterbranntwein, vorwiegend Birnen (Kanton Freiburg)	53,4	— 6,72	— 1,7	— 0,9	2,3
14	Obsttresterbranntwein, vorwiegend Birnen (Kanton Zürich)	48,8	— 7,35	— 6,2	— 3,1	1,3
15	Obstdrusenbranntwein, vorwiegend Aepfel (Kanton Bern)	62,5	— 6,70	— 1,6	— 1,0	0
16	Enzianbranntwein (garantiert echt)	47,0	— 6,28	+ 1,4	+ 0,7	2,8

Die mit «garantiert echt» bezeichneten Branntweine, Cognac, Rhum, Kirschwasser und Enzian wurden von einem als zuverlässig bekannten Spirituosenhändler unter Garantie der Echtheit geliefert. Die Weintrester-

¹⁾ 0 bedeutet hier stets weniger als 0,1 %. Wie weiter unten gezeigt wird, lässt sich in denjenigen Branntweinen, welche direkt keine Reaktion geben, nach der Anreicherung doch eine Spur Methylalkohol nachweisen.

und Weindrusenbranntweine (Hefebranntweine) wurden unter der Aufsicht des waadtländischen Kantons-Chemikers, Herrn *Arragon*, destilliert; die Obstweindestillate wurden selbst durch Destillation von Obstwein gewonnen. Die dazu benötigten Obstweine, sowie die Obsttresterbranntweine und der Obstdrusenbranntwein wurden direkt von Obstverwertungs-Genossenschaften bezogen. Der Obstwein, welcher dem Branntwein No. 9 entspricht, sowie der Obsttresterbranntwein No. 10 und der Obstdrusenbranntwein No. 15 stammen aus ein und derselben Mosterei. Bei keinem der verwendeten Branntweine ist Grund vorhanden, an der Echtheit zu zweifeln.

Wie aus der Tabelle 8 hervorgeht, stimmen die beiden Verfahren bei dem Cognac und bei dem Rhum gut überein, d. h., dem negativen Ausfall der Probe nach *Denigès* entspricht die geringe Schichthöhdifferenz zwischen diesen Branntweinen und reinem Aethylalkohol, welche innert der Versuchsfehlergrenze liegt. Die übrigen Branntweine geben alle unbefriedigende Resultate, besonders das Kirschwasser, die Drusenbranntweine und die Obsttresterbranntweine.

Alle diese Produkte weisen eine geringere Steighöhe als reiner Aethylalkohol, also gewissermassen negativen Methylalkohol, auf, selbst da, wo die Farbenreaktion zeigt, dass Methylalkohol in verhältnismässig bedeutender Menge vorhanden ist.

Es liegt auf der Hand, dass gewisse Nebenbestandteile dieses ungünstige Resultat verursachen müssen, und doch sind durch die vorangegangene Behandlung eine ganze Reihe von Begleitkörpern des Alkohols entfernt worden. Durch die Silberoxydbehandlung sind die Aldehyde, sowie ungesättigte Verbindungen, wie Terpene, oxydiert, die Ester sind zerlegt, sämtliche Säuren sind als Kalisalze, die Basen als Sulfate abgeschieden worden.

Von den bekannten Branntweinbestandteilen kann man wohl ausser den höheren Alkoholen keine in unserem Destillate erwarten. Einen gewissen Einfluss auf die Schichthöhe könnten ja die höheren Alkohole ausüben; es ist zu erwarten, dass sie in entgegengesetztem Sinne wirken, wie Methylalkohol, also die Schichthöhe verringern. Nun aber liegt der dadurch bedingte Fehler offenbar innert der Fehlergrenze, denn unser Cognac, welcher 2,5% höhere Alkohole enthält, gab sogar ein schwach positives Resultat. Zudem wurde bei einem mit 4% Amylalkohol versetzten Aethylalkohol dieselbe Schichthöhe gefunden, wie bei reinem Aethylalkohol.

Bei allen Banntweinen, welche ein negatives Resultat gaben, besonders bei den Obsttresterbranntweinen, trat beim Verdünnen des vorbereiteten Destillates auf 40 Vol. % eine Opalescenz auf. Von den gewöhnlichen höheren Alkoholen konnte sie nicht herühren, denn auch Amylalkohol löst sich in den hier vorkommenden Mengenverhältnissen glatt in 40 %igem Alkohol.

Wird die von der Methylalkoholbestimmung her abgetrennte Aetherschicht vorsichtig mit einem Fraktionieraufsatzt destilliert, so bleibt als

Rückstand eine unangenehm riechende, opaleszierende Lösung. Sie gibt die Salicylaldehydreaktion auf höhere Alkohole nur ganz schwach. Der die Opalescenz verursachende Körper geht also leicht in die Aetherschicht über, vermehrt ihr Volumen und bewirkt dadurch die Störung. Ueber die Natur dieses Körpers sind wir vorläufig ganz im Unklaren. Es wurden keine Versuche zu seiner Isolierung unternommen, weil dazu schon sehr viel Material in Arbeit genommen werden müsste.

Ohne vergleichende Analysen ausgeführt zu haben, darf doch vermutet werden, dass dieser Körper, welcher die genaue Methylalkoholbestimmung nach dem Ausschüttelungsverfahren verunmöglicht, auch die Bestimmung der höheren Alkohole nach *Röse* stark beeinflusst; es ist zu erwarten, dass der Fehler dort nicht negativ, sondern positiv ausfallen wird. Bei allen diesen Branntweinen dürfte also zur Bestimmung der höheren Alkohole das kolorimetrische Verfahren¹⁾ vorzuziehen sein.

Auf die folgende Weise wurde nun versucht, den Obsttresterbranntwein No. 14, welcher das am stärksten negative Resultat ($-6,2\%$ Methylalkohol, berechnet auf den Gesamtalkohol) ergeben hatte, durch Fraktionierung zu reinigen. Der wie oben vorbereitete Branntwein wurde fünfmal mit Hilfe eines *Anderlini*-Fraktionieraufsatzes destilliert, indem man die erste Destillation bei der Siedetemperatur 85° abbrach und den Rückstand beiseite stellte. Bei den nächsten 4 Destillationen ging man nur bis auf 81° . Die vereinigten Rückstände, 170 cm^3 , bildeten eine stark trübe Lösung mit 17% Alkohol. Das Hauptdestillat, 115 cm^3 , enthielt $90,6\%$ Alkohol. Man setzte nun zum Hauptdestillat die Menge absoluten Alkohols hinzu, welche dem Alkohol der Rückstände entsprach, $28,9 \text{ cm}^3$, und führte die Bestimmung in gewöhnlicher Weise aus. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Methylalkohol, auf den Gesamtalkohol berechnet — 3,1 %

Durch die Reinigung hatte man also wirklich eine starke Verminderung des negativen Methylalkohols erreicht; das Resultat war aber immer noch sehr ungenügend. Durch eine bedeutend weitergehende Fraktionierung dürfte es vielleicht gelingen, richtige Werte zu erhalten.

Unsere Erfahrungen über die Ausschüttelungsmethode lassen sich dahin zusammenfassen, dass sie richtige Resultate gibt bei reinen Mischungen von Methyl- und Aethylalkohol sowie bei Cognac und Rum, vielleicht bei den meisten Branntweinen, bei welchen eine von Trestern und Drusen freie Maische vergohren und destilliert wird.

In allen andern Fällen ist die Methode nur anwendbar, wenn man sich mit Annäherungswerten begnügen kann, es sei denn, dass man eine weitgehende Reinigung durch fraktionierte Destillation vorausgehen lässt.

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1910, 1, 311.

Bei der fehlenden Uebereinstimmung unserer Analysen war es angebracht, die Branntweine, welche nach *Denigès* ein positives Resultat ergeben hatten, noch auf eine andere Weise auf Methylalkohol zu prüfen, da bei der kolorimetrischen Reaktion immerhin der Einwand gemacht werden könnte, es reagierten vielleicht auch andere Körper in gleicher Weise, wie Methylalkohol.

Zwar wurde bereits vor längerer Zeit durch *Wolff*¹⁾ festgestellt, dass viele vergohrene Fruchtsäfte Methylalkohol enthalten. Es kann sich also im Folgenden nur um eine neue Bestätigung dieses Befundes handeln.

Um den Nachweis sicher durchzuführen, wurde der Methylalkohol durch fraktionierte Destillation möglichst abgetrennt und in das Jodid übergeführt, ein Nachweis, der zu den gebräuchlichsten gehört, aber den Nachteil hat, verhältnismässig grosse Mengen Branntwein zu benötigen. Da Aethyljodid unter 760 mm Druck bei 72,2° siedet, Methyljodid aber bereits bei 43,8°, so ist eine Trennung der Jodide ungleich besser durchzuführen, als eine solche der Alkohole. Es zeigte sich denn auch, dass in allen Fällen, wo die Reaktion nach *Denigès* positiv ausfiel, der Methylalkohol sich auch durch das Jodid nachweisen liess. Die Farbenreaktion wird dadurch in schöner Weise bestätigt.

5 Liter Obsttresterbranntwein No. 10, welcher circa 2% Methylalkohol, also 150 cm³ in der verwendeten Menge, enthielt, wurde verseift und der fraktionierten Destillation mittelst eines *Anderlini*-Fraktionieraufsatzen unterworfen. Um die Basen zurückzuhalten, wurde die zweite Destillation unter Zusatz von etwas Schwefelsäure durchgeführt. Nachdem die Hauptmenge des Wassers durch die Destillation entfernt worden war, wurden die einzelnen Fraktionen mit Calciumoxyd entwässert und weiter fraktioniert. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser langwierigen Operation wurden die über 76° (bei circa 715 mm) siedenden Anteile beiseite gestellt und nur die erste, tiefer siedende Fraktion von circa 100 cm³ weiter aufgeteilt. Daraus wurden schliesslich erhalten:

- | | | |
|----|-------------------|-------|
| 1. | Siedepunkt 66—70° | 8,2g |
| 2. | » 70—73° | 10,5g |
| 3. | » 73—75° | 10,7g |

Die beiden ersten Fraktionen wurden auf bekannte Weise in die Jodide übergeführt.²⁾ Nach Fraktionierung der Jodide konnten schliesslich 13,2 g reines, bei 42,5—43,5° (unkorr.) unter 710 mm Druck übergehendes Methyljodid gewonnen werden.

Damit ist das Vorkommen von Methylalkohol in Obsttresterbranntwein von neuem mit völliger Sicherheit bestätigt.

Die Ausbeute an Methyljodid ist natürlich sehr schlecht, wie nicht anders zu erwarten war, da die Trennung der Alkohole durch fraktionierte

¹⁾ Comptes rendus 1900, **131**, 1323; C. 1901, **1**, 261.

²⁾ Vergl. *Emil Fischer*, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.

Destillation nur sehr unvollständig gelingt. Die Hauptmenge des Methylalkohols war, als die Fraktionierung unterbrochen wurde, noch in der bei $76 - 76,5^{\circ}$ siedenden Fraktion, welche 500 cm^3 betrug; auch die Hauptfraktion ($76,5 - 77^{\circ}$) enthielt noch ansehnliche Mengen davon, wie die Probe nach *Denigès* zeigte.

3. Ein Anreicherungsverfahren für Methylalkohol zum Zwecke seines Nachweises.

Es wurde nun nach einem Anreicherungsverfahren gesucht, welches gestattet, auch von geringeren Mengen Branntwein ausgehend, den Methylalkohol als Jodid nachzuweisen. Selbstverständlich braucht man dazu das Jodid nicht in reiner Form zu isolieren, wie es oben geschah; es genügt vollständig, ein Jodidgemisch zu gewinnen, welches um eine Anzahl Celsiusgrade niedriger zu sieden beginnt, als Aethyljodid.

Bekanntlich lassen sich die Alkohole aus wässriger Lösung mit Pottasche abscheiden. Es wurde nun vermutet, dass sich die höhern Alkohole gemäss ihrer schwereren Löslichkeit früher, d. h. bei geringerem Zusatz von Pottasche abscheiden, als die niedrigeren Alkohole und dass dementsprechend auch der niedrigste Alkohol, der Methylalkohol, bei Konzentrationsverhältnissen noch in Lösung bleibe, bei welchen der Aethylalkohol sich zum grössten Teile abgeschieden hat.

Die ersten Versuche wurden mit 40 %igem Alkohol vorgenommen und waren nicht sehr ermutigend, da sich bei der fraktionierten Fällung mit Pottasche in allen Fraktionen reichliche Mengen Methylalkohol nachweisen liessen. So wurden z. B. auch je 10 cm^3 40 %iger Aethylalkohol, welcher 2 % Methylalkohol enthielt, mit steigenden Mengen Pottasche von $1,5 - 5 \text{ g}$ versetzt. Mit dem ausgeschiedenen Alkohol wurde die Farbenreaktion vorgenommen. In allen Fraktionen trat ungefähr dieselbe sehr starke Färbung auf.

Es zeigte sich nun aber, dass eine Anreicherung des Methylalkohols wirklich erreicht werden kann, wenn die Pottaschefällung in viel verdünnterer Lösung vorgenommen wird. Vorerst wurden Versuche mit auf 10 % Alkohol verdünntem Branntwein ausgeführt; später zeigte es sich, dass man ebenso vorteilhaft mit 20 %igen Lösungen arbeiten kann. Dabei braucht man natürlich bedeutend weniger Pottasche.

Die Menge Branntwein, welche 100 cm^3 Alkohol entspricht, wird auf einen Liter verdünnt (also auf den Alkoholgehalt von 10 %) und mit roher Pottasche versetzt, bis sich reichlich Alkohol ausscheidet. Man trennt die Alkoholschicht ab und versetzt die wässrige Lösung von neuem mit Pottasche, trennt wieder ab und wiederholt diese Ausfällung noch ein- oder zweimal, bis der abgetrennte Alkohol zusammen ungefähr $75 - 80 \text{ cm}^3$ ausmacht. Die abgetrennten Fraktionen enthalten alle ein wenig Methylalkohol, die erste am wenigsten, die letzte schon bedeutend mehr. Deshalb fährt man mit der Ausfällung nicht weiter fort. Man braucht ungefähr 700 g Pottasche zur Ausfällung der genannten Menge Alkohol.

Nun wird die wässrige Lösung unter Verwendung eines *Anderlini*-Fraktionieraufsatzes destilliert, indem man gleich etwas Kalilauge zusetzt zur Verseifung der Spuren von Estern, die etwa noch zugegen sind. Die Hauptmenge der Ester ist allerdings schon mit dem Alkohol ausgefällt worden. Man erhält circa 50–60 cm³ Alkohol von circa 75 %. Das Destillat wird unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wieder destilliert, mit Calciumoxyd eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt und von neuem destilliert. Das nunmehr wasserfreie Destillat beträgt circa 30 cm³. Man führt damit in der Weise eine Fraktionierung aus, dass man $\frac{4}{5}$ der Flüssigkeit sorgfältig aus einem Fraktionierkölbchen übertreibt, den Rückstand, der sehr wenig Methylalkohol enthält, beseitigt und das Uebergangene in gleicher Weise noch mehrmals destilliert, indem man stets wieder den Rückstand vernachlässigt. Man fährt fort, bis man endlich circa 5 cm³ Destillat erhält, welches in unsren Fällen schon durch seinen niedrigeren Siedepunkt (75–76 ° bei 715 mm) die Anwesenheit von Methylalkohol verriet. Dieses Destillat führt man in das Jodid über, indem man es am besten gleich in einem kleinen Fraktionierkölbchen mit 1 g rotem Phosphor und 10 g Jod versetzt, umschüttelt, verschließt und einige Stunden stehen lässt, indem man die Ansatzröhre schräg nach aufwärts richtet, damit sich aufsteigende Dämpfe der Jodide wieder verdichten. Darauf destilliert man sehr vorsichtig und langsam ab. Wenn die Temperatur von 70 ° erreicht ist, pflegt die Flüssigkeit beinahe ohne Wärmezufuhr eine Zeit lang weiter zu sieden, indem die noch nicht ganz vollendete Reaktion nun unter Wärmeentwicklung weiter geht. Man destilliert, bis keine Tröpfchen von Jodid mehr übergehen, schüttelt das Destillat mit der mehrfachen Menge Wasser unter Zusatz von soviel Natronlauge, dass gerade Entfärbung eintritt. Die Jodidschicht wird abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und unter Zusatz dieses Trocknungsmittels aus einem kleinen Fraktionierkölbchen sorgfältig abdestilliert, bis der Siedepunkt des Aethyljodids erreicht ist. Da bei dieser ersten Destillation meist noch Spuren von Wasser mitgehen, wird ihr Siedepunkt nicht berücksichtigt. Man destilliert nun ein 2., 3., 4. und wenn möglich ein 5. mal in gleicher Weise ab, indem man jedesmal die letzten Anteile beseitigt und indem man sich die Siedepunkte aufnotiert. Wenn Methylalkohol zugegen ist, sind die Siedepunkte deutlich niedriger, als derjenige von Aethyljodid und nehmen bei jeder folgenden Destillation ab.

Während das aus reinem Aethylalkohol gewonnene Jodid während drei auf einander folgenden Destillationen den Siedepunkt 67 ° zeigte und nach einigen Tropfen auf 69 und bald darauf auf 70 ° (unter 717 mm) stieg, zeigten einige Branntweine folgende Siedepunkte:

	2.	3.	4.	5. Fraktion
No. 12, Aepfeltresterbranntwein, Kanton Freiburg	60 °	55 °	53 °	—
No. 13, Birnentresterbranntwein, » »	60 °	56 °	53 °	51 °
No. 16, Enzianbranntwein	57 °	54 °	52 °	50 °

Der Birnentresterbranntwein No. 13 war auf eine etwas umständlichere Weise angereichert worden und auch hier erhielt man ein Jodid vom Siedepunkt 55°.

In allen diesen Obsttresterbranntweinen ist somit der Methylalkohol mit voller Deutlichkeit durch Ueberführung in das Jodid nachgewiesen.

Bei Weintresterbranntwein (Mischung von No. 4 und 5) wurde die Fällung nach dem Verdünnen auf 20% Alkohol durchgeführt. Es zeigte sich dann, dass dieses Vorgehen dem soeben beschriebenen vorzuziehen ist, da bei kleinerer Flüssigkeitsmenge und bedeutend geringerem Verbrauch an Pottasche das Resultat trotzdem anscheinend gleich günstig ist.

Wegen des geringeren Gehaltes an Methylalkohol wurde hier die doppelte Menge Branntwein verwendet, also so viel, wie 200 cm³ Alkohol entspricht. Man schied zwei Fraktionen von zusammen 233 cm³ Alkohol ab und brauchte dazu 360 g Pottasche. Das Destillat der wässrigen Lösung betrug 69 cm³ mit circa 75% Alkohol. Da es von Aldehyden gelblich gefärbt war, liess man eine Destillation mit Kalilauge und Silbernitrat folgen. Die Fraktionierung der Jodide ergab folgende Siedepunkte:

2.	3.	4. Fraktion
60°	57°	53°

Beim Kirschwasser (No. 3) wurde in ähnlicher Weise vorgegangen; jedoch wurde die Pottaschenmenge auf 450 g vermehrt und dadurch 263 cm³ Alkohol ausgefällt. Die Siedepunkte der Jodide waren:

2.	3.	4. Fraktion
60°	59°	58°

Also auch bei dem Kirschwasser mit 0,6% Methylalkohol gelang es, diesen Alkohol durch den Siedepunkt der Jodide nachzuweisen; er liegt immer noch um 9° tiefer, als bei dem Kontrollversuch mit Aethylalkohol.

Die fraktionierte Ausfällung mit Pottasche hat vor der fraktionierten Destillation den Vorzug, in viel kürzerer Zeit eine bedeutend weitergehende Trennung zu bewirken. Die Mengen Methylalkohol, welche dabei mit ausgefällt werden, sind sehr gering, obgleich sie mit dem so ausserordentlich empfindlichen Reagens nach *Denigès* recht starke Färbungen geben.

Wenn es sich darum handelt, äusserst geringe Spuren Methylalkohol noch nachzuweisen in Fällen, wo die direkte Reaktion nach *Denigès*, welche ja nur Mengen bis zu etwa 0,1% erkennen lässt, versagt, geht man mit der Ausfällung des Alkohols noch weiter, als bei dem letzten Versuche. So wurde z. B. reiner, absoluter Alkohol im Verhältnis 1 : 100 000 mit Methylalkohol versetzt. 40 cm³ davon wurden auf 200 cm³ verdünnt und mit 150 g Pottasche versetzt. Um die Lösung zu beschleunigen, wurde dabei auf circa 40° erwärmt. Man trennte den ausgeschiedenen Alkohol ab und destillierte von der wässrigen Lösung 5 cm³ ab. Von diesem

schätzungsweise circa 20 %igen Alkohol wurden $0,5 \text{ cm}^3$ zur Reaktion verwendet. In genau gleicher Weise wurde ein blinder Versuch mit dem absoluten Alkohol ausgeführt. Beim blinden Versuch trat eine äusserst geringe, kaum wahrnehmbare Färbung auf, bei der methylalkoholhaltigen Lösung hingegen eine deutliche, wenn auch recht schwache Reaktion.

Nach dem Anreichern gaben auch der Cognac, die Weindrusenbranntweine, der Obstdrusenbranntwein sowie die beiden Obstweindestillate deutliche Reaktionen. Der Rhum konnte nicht mehr geprüft werden, da das Material verbraucht war.

4. Methylalkohol das Zerfallsprodukt eines Tresterbestandteils.

Wie gelangt nun der Methylalkohol in die Branntweine? Bereits weiter oben wurde angedeutet, dass *J. Wolff* (l. c.) in vergohrenen Fruchtsäften Methylalkohol vorfand. Er untersuchte die Säfte von Johannisbeeren, Pflaumen, Mirabellen, Kirschen, Aepfeln und Weintrauben. Vor der Gärung konnte er nur geringe Spuren Methylalkohol nachweisen, nach der Gärung aber bedeutend grössere Mengen, nämlich bei Pflaumen, Mirabellen, Kirschen und Aepfeln ziemlich dieselbe konstante Menge von 1 % des Gesamtalkohols. Bei den Trauben war der Gehalt verschieden, je nachdem die Gärung mit oder ohne die Kämme erfolgte. Beim Vergären mit den Kämmen wurden 0,15—0,4 %, ohne die Kämme Spuren bis 0,03 % gefunden. Durch Vergären von Kristallzucker mit Weinhefe wurde kein Methylalkohol gebildet.

Wolff's Beobachtungen decken sich mit den unsrigen insofern, als auch wir Methylalkohol nur in solchen Branntweinen vorfanden, bei welchen der Fruchtsaft mit den Trestern vergohren wurde, wie bei Kirschwasser, oder wo gar die Trester allein der Gärung überlassen wurden, wie bei den Trauben- und Obsttretern; kein oder nur Spuren von Methylalkohol (nach dem Anreichern feststellbar) findet sich jedoch in den Branntweinen, deren Maische durch Vergären von Saft allein gewonnen wurde, wie dies bei Cognac, Obstweindestillat, Trauben- und Obstdrusenbranntweinen der Fall war.

Der Methylalkohol ist also ein Produkt, welches stets auf die Anwesenheit von Trestern in der Maische hindeutet. Sein Nachweis liesse sich wohl auch in der Weinanalyse verwerten zur Erkennung von Tresterweinen. Ein selbst herstellter Tresterwein gab eine verhältnismässig recht starke Reaktion. Dass auch bei Rotweinen eine geringe Reaktion auftreten kann, ist nicht zu verwundern, da ja diese Weine wenigstens eine Zeit lang auf den Trestern gähren. So wurde ja, wie weiter oben erwähnt, in einem italienischen Weinrohsprit, der ohne Zweifel aus Rotwein stammte, 0,1 % Methylalkohol gefunden.

*F. Lufar*¹⁾ nimmt an, der Methylalkohol der Fruchtbranntweine entstehe durch Zerlegung des in vielen Früchten vorkommenden Salicylsäure-

¹⁾ Handbuch der technischen Mykologie, 1. Band, S. 659.

methylesters. Dieser Ester wiederum werde durch Spaltung eines Glycosides, wahrscheinlich des im Pflanzenreiche weit verbreiteten Gaulterins, gebildet. An dieser Ansicht kann nicht festgehalten werden, da die Mengen Salicylsäure, welche in Früchten gefunden wurden, viel zu gering sind, um mit dem Methylalkohol in dieser direkten Beziehung zu stehen. Höchstens das Vorkommen eines kleinen Bruchteils des Methylalkohols könnte so erklärt werden. *K. Windisch*¹⁾ untersuchte mehrere Sorten Kirschen, Pflaumen, Reineclauden, Mirabellen, Aprikosen, Pfirsiche, rote, weisse und schwarze Johannisbeeren, rote und weisse Stachelbeeren, Himbeeren und Erdbeeren auf Salicylsäure und fand nur in den beiden letztgenannten Beerenarten eine deutliche violette Eisenreaktion. Bei den übrigen Frucht- und Beerenarten wurde keine Andeutung einer Reaktion erhalten, der Himbeersaft enthielt 1,1 mg, der Erdbeersaft 2,8 mg Salicylsäure im Liter. Man vergleiche damit die Mengen Methylalkohol, welche *Wolff* in Branntweinen gefunden hat, und man wird sogleich die Unmöglichkeit einsehen, dass der Methylalkohol aus Salicylsäuremethylester stammt.

Auch ein weiterer Umstand steht der Ansicht von *Lafar* entgegen. Wenn der Methylalkohol aus einem Glycoside gebildet würde, so sollte man erwarten, dass die Branntweine, welche aus tresterfreier Maische gewonnen werden, mindestens gleich viel Methylalkohol enthalten, wie die Tresterbranntweine, da die Glycoside meistens wasserlöslich sind, wie dies auch bei dem Gaulterin der Fall ist. Nun sind es aber gerade nur die Branntweine aus tresterhaltigem Material, welche Methylalkohol enthalten. Wenn also wirklich ein Glycosid die Muttersubstanz des Methylalkohols sein sollte, so könnte es nur ein wasserunlösliches sein, auf keinen Fall das Gaulterin.

Dass Methylalkohol durch gewisse hydrolytische Vorgänge aus irgend einem Tresterbestandteil entsteht, liess sich auf folgende Weise feststellen: 1 kg Aepfel wurden zerstampft, ausgepresst und durch ein Tuch geseiht. Filtrat und Rückstand wurden getrennt mit 10 % Schwefelsäure 2 Stunden lang gekocht und mit Wasserdampf destilliert. Die Destillate wurden durch weitere Destillation angereichert und nach *Denigès* geprüft. Beide Destillate gaben eine positive Reaktion, dasjenige aus den Trestern aber eine circa 10 mal so starke, wie dasjenige aus dem Saft. Bei der direkten Destillation ohne Säurebehandlung war mit den Trestern eine ganz minimale Reaktion aufgetreten, welche erst nach weitgehendem Anreichern durch Destillation auftrat; vielleicht entstand diese Spur von Methylalkohol durch die Wirkung der vorhandenen Aepfelsäure. Auch die geringen Mengen Methylalkohol, welche *Wolff* in den Früchten direkt nachwies, sind wohl erst während der Destillation entstanden.

¹⁾ Ztschr. Unt. Nahr. Gen. 1903, 6, 447.

Zusammenfassung.

1. Die Bestimmungsmethode von Methylalkohol auf physikalischem Wege gibt bei reinen Mischungen von Methyl- und Aethylalkohol richtige Werte. Bei gewissen Branntweinen, besonders bei Trester- und Drusenbranntweinen (Hefebranntweinen), entstehen Fehler, welche einige Prozente ausmachen können.
2. Die Reaktion nach *Denigès* zum Nachweis von Methylalkohol ist empfehlenswert wegen ihrer Zuverlässigkeit und einfachen Ausführbarkeit. Ihre Empfindlichkeit beträgt ungefähr 1:1000.
3. Die Reaktion nach *Denigès* lässt sich bei geringeren Mengen von Methylalkohol gut zur kolorimetrischen Bestimmung verwenden. Dabei müssen aber stets mehrere Typen mit angesetzt werden, von welchem der eine dem zu untersuchenden Branntwein im Methylalkohol möglichst nahe kommt.
4. Durch Aussalzen des Aethylalkohols und der höheren Alkohole mit Pottasche lässt sich der Methylalkohol ausserordentlich anreichern. Nach diesem Verfahren können noch Mengen von 1:100,000 und weniger durch die Farbenreaktion von *Denigès* nachgewiesen werden.

Der natürlicherweise in einzelnen Branntweinsorten vorkommende Methylalkohol entsteht während der Gärung aus gewissen Tresterbestandteilen, wahrscheinlich durch eine hydrolytische Spaltung.

Analysen einiger Branntweine aus Obst.

Von Dr. Th. v. FELLENBERG.

(Mitteilungen aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

In der vorhergehenden Arbeit¹⁾ wurden eine Anzahl Branntweine verwendet, welche aus Obst stammen. Da es sich in allen Fällen um unverfälschtes Material handelte, mag es von einigem Interesse sein, die Zusammensetzung dieser Produkte kennen zu lernen. Zum Vergleich der Branntweine aus Obst mit solchen aus Wein führe ich noch einige Weintrester- und Weindrusenbranntweine (Hefebranntweine) an, ebenfalls die in der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Produkte.

Alle Branntweine ausser No. 6 sind von der Ernte 1912, letzterer ist ein 10—15 Jahre altes Produkt. Die beiden Obstweindestillate Nr. 1 und 2 stellte man durch Destillation von Äpfelwein selbst her. Die Obstdrusen- und Obsttresterbranntweine wurden direkt von Mostereien geliefert und zwar kommen No. 3, 4 und 7, sowie der Most, aus welchem No. 2 gewonnen wurde, aus demselben Betriebe. Es mag noch erwähnt werden, dass diese

¹⁾ Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol, Seite 122 u. ff.