

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 32 (1941)
Heft: 1

Artikel: Zur Bestimmung des Methylalkohols nach der Methode von Denigès
Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983660>

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: 27.01.2026

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

ZUR BESTIMMUNG DES METHYLALKOHOLS NACH DER METHODE VON DENIGÈS

Von Dr. Th. von Fellenberg.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Vor einigen Jahren hatte ich die Aufgabe, an einem internationalen Kongress¹⁾ über die Bestimmung des Methylalkohols vorzutragen und benützte die Gelegenheit, die Methode von *Denigès*²⁾, mit der ich mich ja früher³⁾ schon öfters eingehend befasst hatte, neu durchzuarbeiten.

Da dieser Vortrag an einem schwer zugänglichen Ort publiziert ist, soll für die Leser dieser Mitteilungen das Wesentliche über die erhaltenen Resultate und die endgültige Fassung der Methode kurz wiedergegeben werden. Die zahlreichen Tabellen und Kurven der Originalarbeit lasse ich hier weg.

Die Methode des Methylalkoholnachweises von *Denigès* beruht darauf, dass dieser Alkohol bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aethylalkohol durch Permanganat zu Formaldehyd oxydiert und dass der Formaldehyd mit fuchsin-schweflicher Säure in Gegenwart einer bestimmten Menge Schwefelsäure in Reaktion gebracht wird. Es bilden sich dann bei sehr niedrigen Gehalten blaue, bei höhern Gehalten violettblaue bis violettrote Färbungen, die mit den Reaktionsprodukten genau bekannter Methylalkoholmengen verglichen werden.

Die Färbungen sind von vielen Einzelheiten abhängig. Richtige Resultate können nur erhalten werden, wenn Versuchslösung und Vergleichslösung genau gleich behandelt werden und wenn sie im Methyl- und Aethylalkoholgehalt möglichst wenig von einander abweichen.

Die Oxydation des Methylalkohols verläuft nicht quantitativ. Es gehen unter den obwaltenden Bedingungen nur etwa 5,5% davon in Formaldehyd über, der Rest wird verbrannt. Die Oxydationsverhältnisse lassen sich durch Abänderung der Einwirkungszeit des Permanganats und dessen Menge nicht wesentlich beeinflussen; die von *Denigès* angegebenen Bedingungen sind beinahe die günstigsten.

Bei meiner Ueberprüfung wendete ich das lichtelektrische Kolorimeter von Lange an, bei welchem alle individuellen Schwierigkeiten, die besonders auch in den verschiedenen Farbtönen bestehen, die bei verschiedenen Gehalten auftreten, aufgehoben werden.

¹⁾ Comptes rendus du Ve Congrès International technique et chimique des industries agricoles, Scheveningue 1937, pag. 184.

²⁾ G. *Denigès* Compt. rend. 150, 529, 832, 1910.

³⁾ Diese Mitt. 4, 135, 1913; 5, 1, 1914; 7, 42, 1916; 20, 42, 1929; Biochem. Ztschr. 85, 45, 1918.

Zunächst wurde der Einfluss der Zusammensetzung der fuchsin-schwefligen Säure auf die Reaktion genauer studiert. Es wurden 7 Lösungen mit steigendem Gehalt an Fuchsin und an Sulfit hergestellt, wobei die zur Zerlegung des Sulfits notwendige Salzsäure in kleinem Ueberschuss zugesetzt wurde. Die Fuchsinmenge (Diamaltfuchsin, Merk) variierte von 1—5 g, die Natriumsulfitmenge von 6,25 bis 25 g, wobei letztere wieder bei ein und derselben Fuchsinmenge in doppelter bis dreifacher Menge genommen wurde.

Die Blindversuche fallen umso höher aus, je mehr Fuchsin anwesend ist und nehmen bei ein und derselben Fuchsinmenge mit steigendem Sulfitgehalt ab. Je höher die Fuchsinmenge, desto stärker ist die Färbung bei gleichbleibendem Methylalkoholgehalt, aber auch mit steigendem Sulfitgehalt nimmt die Extinktion bei gleichbleibendem Fuchsingehalt zu. Diese Zunahme ist aber unbedeutend, wenn einmal ein gewisser Gehalt an schwefliger Säure erreicht ist. Ich entschied mich für die Lösung mit 1 g Fuchsin und 12,5 g Sulfit im l.

Von grosser Bedeutung für die Reaktion ist der Aethylalkoholgehalt der Lösungen. Die nächsten Versuche sollten zeigen, bei welchem Gehalt an Aethylalkohol die stärkste Färbung auftritt. Man versetzte je 1 und 0,5 mm³ Methylalkohol mit steigenden Aethylalkoholmengen und führte die Reaktion wie gewohnt durch. Dabei zeigte sich Folgendes:

Bei gleichbleibendem Methylalkoholgehalt nehmen die Intensitäten mit steigender Aethylalkoholmenge zunächst bis zu einem Maximum zu, welches bei 0,06—0,08 cm³ Aethylalkohol liegt; dann nehmen sie zunächst stark, dann schwächer ab und fallen von ungefähr 0,2 cm³ an allmählich sogar unter den ohne Alkoholzusatz erhaltenen Wert ab. Die mit 0,06—0,08 cm³ Alkohol erhaltenen Werte sind mehrfach so hoch, wie die mit niedrigerem oder höherem Alkoholgehalt.

Es wurden nun mehrere Versuchsreihen mit von 0,02—15 mm³ steigenden Methylalkohol- und 0,07—0,5 cm³ steigenden Aethylalkoholmengen ausgeführt. Aus diesen im ganzen 40 Versuchen ergab sich Folgendes:

Je nach dem vorhandenen Aethylalkohol erhalten wir mit derselben Methylalkoholmenge recht verschiedene Extinktionen. Verwenden wir steigende Mengen eines Branntweins von gegebenem Methylalkoholgehalt, beispielsweise 1,67 % auf absoluten Alkohol bezogen, so nehmen nicht nur die relativen, sondern auch die absoluten Extinktionswerte ab.

Die Aethylalkoholmenge von 0,2 cm³ eignet sich für die Praxis besonders gut. Die absolute Abnahme der Extinktion ist hier noch nicht bedeutend. Andererseits macht bei diesem kleinen Gehalt ein kleiner Mehr- oder Minderbetrag, wie er etwa durch eine nicht ganz genaue Einstellung des Alkoholgehaltes bewirkt werden könnte, nicht viel aus, bedeutend weniger als etwa beim Optimum von 0,07 und auch weniger als bei 0,1 cm³.

Eine starke Aenderung der Extinktion wird durch gewisse Farbfilter erreicht. Durch das dem lichtelektrischen Kolorimeter von Lange beigegebene Grünfilter wird die Empfindlichkeit gesteigert, durch das Rotfilter wird sie ganz

ausserordentlich herabgesetzt, so dass dieses Filter etwa dort angewendet werden kann, wo sehr viel höhere Methylalkoholgehalte bestimmt werden sollen, als wir sie in den natürlichen Spirituosen anzutreffen gewohnt sind. Man wird aber in solchen Fällen besser tun, das Untersuchungsobjekt entsprechend zu verdünnen und ohne Rotfilter zu arbeiten.

Der zeitliche Verlauf der Reaktion liess sich mit dem lichtelektrischen Colorimeter sehr genau verfolgen. Anfangs nimmt die Extinktion stark, dann allmählich schwächer zu. Nach 5 Minuten hat man 43 %, nach 10 Minuten 56 % der Intensität, die nach 60 Minuten erhalten wird. Nach weiteren 30 Minuten nimmt sie nur noch um 6 % zu. Demnach eignet sich eine Dauer von 60 Minuten gut, obgleich das eigentliche Maximum erst nach 80 Minuten erreicht wird.

Die Reaktion nimmt mit sinkendem Methylalkoholgehalt nicht nur absolut, sondern auch relativ ab, was auch eintritt, wenn die Reaktionsprodukte vor der Farbmessung entsprechend mit Schwefelsäure (1 : 10) verdünnt werden. Es zeigte sich, dass die Oxydation zu Formaldehyd trotz ihrer Unvollständigkeit doch bei den verschiedenen Gehalten sehr regelmässig erfolgt, dass aber die Reaktion des Formaldehyds mit der schwefligen Säure bei geringern Gehalten weniger vollständig verläuft als bei den höhern.

Es zeigte sich ferner, dass die fuchsinschweflige Säure wenig haltbar ist, auch wenn sie im Dunkeln aufbewahrt wird. Nach einigen Monaten gibt sie schon ganz bedeutend schwächere Reaktionen als zu Anfang. Es geht deshalb durchaus nicht an, falls man ein Absolutcolorimeter, wie das lichtelektrische nach Lange oder das Stufenphotometer nach Pulfrich verwendet, etwa Eichkurven, die zu einem gewissen Zeitpunkt aufgestellt worden sind, zu einem andern Zeitpunkt zu benutzen. Man muss im Gegenteil jedesmal neue Versuche mit bekannten Methylalkoholgehalten anstellen und die gefundenen Extinktionen danach in Methylalkohol umrechnen.

Gewöhnlicher Alkohol enthält wohl stets geringe Mengen Methylalkohol. Für jede genaue Bestimmung ist es aber unerlässlich, für die Vergleichsversuche methylalkoholfreien Alkohol zu benützen. Man stellt sich diesen durch sorgfältige Fraktionierung mit dem Birektifikator her. So wurden 400 cm³ 95 % iger Feinsprit destilliert, indem man 7 Fraktionen zu 50 und eine zu 40 cm³ auffing, wobei jede Fraktion in ca. 25 Minuten überging. Man fand folgende Methylalkoholgehalte:

Fraktionen	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	ursprüngl. Alk.
%CH ₃ OH	0,118	0,094	0,083	0,051	0,034	0	0	0	0,046

Der verwendete Feinsprit hatte demnach einen Methylalkoholgehalt von nahezu 0,05 %; die letzten 3 Fraktionen oder 35 % des Ganzen erwiesen sich als methylalkoholfrei und konnten verwendet werden.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf aufmerksam gemacht, dass die 3 ersten Fraktionen sich zum Unterschied von den spätern als frei von höhern Alkoholen

erwiesen. Sie können somit bei der Bestimmung der höhern Alkohole gut verwendet werden zur Herstellung der Salicylaldehydlösung oder zu allfälligen Verdünnungen.

Zur Frage, ob die in den Spirituosen vorkommenden höhern Alkohole die Methylalkoholreaktion stören, ob sie Methylalkohol vortäuschen können, diene folgender Versuch: Der durch fraktionierte Destillation gewonnene Alkohol wurde mit 1 % Fuselöl aus italienischem Feinsprit versetzt, den ich nahezu 30 Jahre vorher von der Eidg. Alkoholverwaltung erhalten hatte. Man erhielt bei Ausführung der Reaktion genau dieselbe Extinktion wie ohne das Fuselöl. Eine Störung durch die höhern Alkohole ist somit ausgeschlossen.

Zum Schluss gebe ich die Vorschrift zur Methylalkoholbestimmung in alkoholischen und in alkoholfreien Flüssigkeiten wieder.

Methode der Methylalkoholbestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten

Reagentien. 95 % iger methylalkoholfreier Aethylalkohol, hergestellt aus Feinsprit durch fraktionierte Destillation mit einem möglichst wirksamen Fraktionieraufsatz und Prüfen der letzten Fraktionen auf Abwesenheit von Methylalkohol.

6,67 Vol % iger methylalkoholfreier Aethylalkohol.

Reinste konzentrierte Schwefelsäure.

Alkohol-Schwefelsäure, hergestellt durch Lösen von 21 cm³ 95 % igem methylalkoholfreiem Alkohol in ungefähr 50 cm³ Wasser, Zusetzen von 20 cm³ reiner, konzentrierter Schwefelsäure, Abkühlen auf Zimmertemperatur und Auffüllen auf 100 cm³.

Verdünnte Schwefelsäure; 20 cm³ reine, konzentrierte Säure zu 100 cm³.

Kaliumpermanganatlösung, 5 g in 100 cm³.

Oxalsäurelösung, 8 g in 100 cm³.

Fuchsin-schweflige Säure, bereitet durch Auflösen von 1 g Fuchsin, krist. *Merck* in 2—300 cm³ heissem Wasser, Abkühlen auf Zimmertemperatur, Zugabe von 12,5 g krist. Natriumsulfit, gelöst in 200 cm³ Wasser und von 100 cm³ n-Salzsäure und Auffüllen zum l. Die Lösung ist nach einigen Stunden gebrauchsfertig. Sie nimmt mit der Zeit an Wirkungswert ab und sollte nicht länger als einige Wochen benützt werden.

Methylalkohollösung, erhalten durch Verdünnen von 10 cm³ Methanol puriss. acetonefrei *Merck* zum l und Verdünnen der Lösung um das 10fache. 1 cm³ der Lösung enthält 1 mm³ Methylalkohol.

Vorbereitung. Bei Wein, Obstwein und Flüssigkeiten mit ähnlichem Alkoholgehalt werden 100 cm³, bei Flüssigkeiten mit unter 7 Vol % Alkohol 150 cm³ destilliert, bis $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit übergegangen sind. Spirituosen werden vor der Destillation entsprechend verdünnt. Man bringt das Destillat auf 100 cm³ und bestimmt den Alkoholgehalt. Dann werden $\frac{667 \text{ cm}^3}{a}$, wobei a = Alkoholgehalt,

wieder auf 100 cm³ verdünnt. 3 cm³ der Flüssigkeit enthalten 0,2 cm³ absoluten Alkohol. Bei extraktfreien Spirituosen ist die Destillation nicht notwendig; man verdünnt einfach auf 6,67 ‰.

Ausführung. 3 cm³ des zu untersuchenden Destillats werden in einem Reagensglas von 18 mm innerem Durchmesser mit 1 cm³ verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 1 cm³ Permanganatlösung versetzt, umgeschwenkt und nach Zusatz der letztern Flüssigkeit genau 2 Minuten sich selbst überlassen. Daneben setzt man einige Vergleichsproben an, von denen man glaubt annehmen zu können, dass sie zum Teil einen höhern, zum Teil einen niedrigeren Methylalkoholgehalt besitzen als das Destillat. Man pipettiert die entsprechenden Mengen Methylalkohollösung in Reagensgläser, verdünnt mit Wasser auf 3 cm³, setzt 1 cm³ Alkohol-Schwefelsäure zu und oxydiert wie angegeben mit Permanganat.

Nach Ablauf der 2 Minuten setzt man zu jeder Probe 1 cm³ Oxalsäurelösung zu und schwenkt um, wobei die Farbe hellbraun wird oder ganz verschwindet. Nun fügt man, am besten aus einer Messpipette mit recht enger Oeffnung, 1 cm³ konz. Schwefelsäure zu, schwenkt um, versetzt sofort mit 5 cm³ fuchsin-schwefliger Säure und schwenkt wieder gut um. Dabei notiert man sich genau die Zeit bei jeder einzelnen Bestimmung.

Nach einigen Minuten beginnen die Lösungen sich blau bis violett zu färben. Man kann jetzt schon erkennen, ob man die Vergleichslösungen richtig getroffen hat. Sollte dies nicht der Fall sein, so setzt man sogleich weitere Proben an. Falls das zu untersuchende Destillat eine zu starke Reaktion gibt, wesentlich mehr als Extinktion 0,5, entsprechend etwa 3 mg Methylalkohol, so setzt man eine neue Probe an, indem man jetzt statt 3 cm³ Destillat eine kleinere Menge verwendet und sie mit 6,67 ‰ igem Alkohol auf 3 cm³ ergänzt. Zur ungefähren Abschätzung einer zu starken Probe kann man sie auch vor dem Kolorimetrieren mit Schwefelsäure (1 Vol. : 10 Vol.) verdünnen.

Nach Ablauf von genau 1 Stunde wird die kolorimetrische Bestimmung vorgenommen. Falls ein Absolutkolorimeter zur Verfügung steht, liest man überall die Extinktionswerte ab, stellt nach den Proben mit bekanntem Methylalkoholgehalt eine Kurve auf und liest danach den Methylalkoholgehalt des Destillats ab.

Falls kein Absolutkolorimeter zur Verfügung steht, stellt man durch eine vorläufige Versuchsreihe mit steigenden Methylalkoholmengen den ungefähren Gehalt fest und wiederholt die Versuchsreihe, indem man diesmal die Einzelwerte viel enger wählt. Es ist hier natürlich notwendig, dass die Proben möglichst gleichzeitig, d. h. innert wenigen Minuten, angesetzt werden.

Man erhält mm³ Methylalkohol auf 0,2 cm³ absoluten Alkohol; durch Halbieren des Wertes ergeben sich Vol ‰ Methylalkohol bezogen auf absoluten Alkohol.

Bei sehr niedrigen Gehalten empfiehlt es sich, mit der optimalen Alkoholmenge, 0,07 cm³, zu arbeiten. Man verwendet zur Herstellung der Alkohol-Schwefelsäure 7,37 cm³ 95 ‰ igen Alkohol und stellt den methylalkoholfreien

Alkohol und die zu verwendenden Destillate auf 2,33 Vol % ein. Der Methylalkohol wird dann in mm³ auf 0,07 cm³ absoluten Alkohol gefunden und durch Multiplikation mit 1,43 in Vol %, bezogen auf absoluten Alkohol, umgerechnet.

Die Methylalkoholbestimmung in wässrigen Destillaten, wie sie aus pektinhaltigen Präparaten oder andern Methylestern durch Verseifung erhalten wird, wird am besten unter Zusatz der optimalen Alkoholmenge ausgeführt, da man oft sehr verdünnte Lösungen zur Verfügung hat.

Bei den Reagentien fallen der 2,33 % ige Alkohol und die verdünnte Schwefelsäure weg; wohl aber benötigt man die Alkohol-Schwefelsäure mit 7,37 cm³ Alkohol in 100 cm³. Die Methylalkohollösung wird etwas anders hergestellt als für die alkoholischen Flüssigkeiten. Statt 10 cm³ löst man 12,67 cm³ = 10 g Methylalkohol oder, falls die Werte in Methoxyl angegeben werden sollen, 13,1 cm³ = 10 g Methoxyl zum l. Jeder cm³ der um das 10 fache verdünnten Lösung enthält dann 1 mg Methylalkohol bzw. 1 mg Methoxyl.

Es werden in der Regel 3 cm³ wässriges Destillat mit 1 cm³ Alkohol-Schwefelsäure versetzt und wie bei der Bestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten angegeben weiter verarbeitet. Falls weniger Destillat verwendet werden muss, ergänzt man es mit Wasser auf 3 cm³.

Man findet schliesslich mg Methylalkohol bzw. Methoxyl in 3 cm³ Destillat und berechnet danach den Gehalt des Ausgangsmaterials.