universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Branntwein und Liköre

urn:nbn:at:at-ubi:2-6887

Branntwein und Liköre[1]).

Von

Dr. G. Schüle,

Kgl. technologisches Institut Hohenheim.

Die Spirituosen sind alkoholreiche, aus vergohrenen Maischen oder sonstigen vergohrenen Flüssigkeiten durch Destillation gewonnene Getränke. Je nachdem diese Destillate unverändert (höchstens durch Wasserzusatz auf eine geeignete Koncentration gebracht) oder mit Zucker resp. Pflanzenextrakten vermischt zum Genuss gelangen, unterscheidet man die eigentlichen Branntweine und die Liköre. Bei den letzteren bezeichnet man die zuckerreichen, mit aromatischen Stoffen versetzten als eigentliche Liköre im Gegensatz zu den zuckerarmen, mit Pflanzenextrakten vermischten Bitter-Likören. Da die Spirituosen, abgesehen von ihren künstlichen Zuthaten, im Wesentlichen nur einen Theil von vergohrenen Flüssigkeiten darstellen, so muss sich auch ihre Untersuchung derjenigen solcher Flüssigkeiten (z. B. Wein) in vieler Beziehung anschliessen, nur hinsichtlich des Extraktes ist bei den Likören eine besondere Prüfung erforderlich.

Bei der Untersuchung sind die einzelnen Bestandtheile in Gewichtsprocenten, d. h. Gramme in 100 g anzugeben; bei den Likören ist es jedoch zweckmässig, zugleich den Gehalt pro Liter, d. h. Gramme in 1000 ccm zu berechnen.

Alle volumetrischen Bestimmungen sind auf die Normaltemperatur 15 ° C. zu beziehen.

---

[1]) Bei den Kapiteln: Branntwein, Liköre und Essig sind „die Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln für das Deutsche Reich vom Jahre 1899“ berücksichtigt worden.

Untersuchungsmethoden.

1. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Das specifische Gewicht wird in üblicher Weise mit Hülfe des Pyknometers (dessen Hals nicht mehr als 6 mm lichte Weite haben darf; vgl. auch S. 444), oder mit der grossen Westphal'schen Waage bestimmt.

2. Bestimmung des Alkohols.

Bei den ganz extraktarmen, eigentlichen Branntweinen ergiebt sich der Alkoholgehalt unmittelbar aus dem specifischen Gewicht mit Hülfe der Tabelle von K. Windisch[1]) und zwar Gramme Alkohol in 100 ccm Branntwein. Um zu erfahren, wieviel Gramm Alkohol 100 g untersuchte Substanz enthalten, muss die gefundene Alkoholzahl noch durch das specifische Gewicht des Branntweins dividirt werden.

Wenn man eine genügende Menge von Branntwein zur Verfügung hat, kann die Bestimmung des specifischen Gewichts und des Alkohols mit dem Alkoholometer ausgeführt werden. Es sind hierzu die amtlich geaichten Normalinstrumente, oder genau nach solchen geprüfte, gewöhnliche Alkoholometer und die bekannten Reduktionstabellen auf Normaltemperatur zu benutzen.

Bei Likören und allen extraktreichen Spirituosen muss der Alkohol durch Destillation bestimmt werden. In einem 100 ccm-Messkölbchen misst man bei 15° C. 100 ccm des zu untersuchenden Branntweins ab, giebt diese Flüssigkeit in einen Destillirkolben, spült den im Messkölbchen zurückbleibenden Rest von Branntwein mit ca. 25 ccm destillirtem Wasser nach und destillirt in dasselbe Messkölbchen, in welchem der Branntwein abgemessen wurde, annähernd 100 ccm über, ergänzt das Destillat mit destillirtem Wasser bei 15° C. auf 100 ccm und bestimmt mit dem Pyknometer das specifische Gewicht. Oder man verfährt wie bei Wein, indem man den von der Bestimmung des specifischen Gewichts her noch im Pyknometer befindlichen Branntwein in einen ca. 200 ccm haltenden Destillirkolben giesst, 3 mal mit destillirtem Wasser nachspült und in das Pyknometer selbst zurück destillirt. Bei sehr alkoholreichen Branntweinen werden 25 ccm in den Destillirkolben abgemessen, zu annähernd 60 ccm mit Wasser gebracht und wie oben in ein Pyknometer abdestillirt.

Aus Spirituosen mit einem Gehalt an aromatischen Stoffen müssen die ätherischen Oele und Ester vor der Alkoholbestimmung mit Koch-

---

[1]) Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem specifischen Gewicht. Verlag von Julius Springer, Berlin 1893 s. auch im Kap. „Wein".

salz abgeschieden werden, wobei nach den Vorschriften der amtlichen Verordnung vom 8. December 1891[1]) folgendermassen zu verfahren ist.

Eine ca. 300 ccm fassende, mit Glasstöpsel versehene Bürette wird bis zum Theilstrich 30 ccm mit gewöhnlichem, körnigem (nicht pulverisirtem!) Kochsalz gefüllt. Sodann werden genau 100 ccm des zu untersuchenden Fabrikats in die Bürette gegeben, mit Wasser bis zum Theilstrich 270 aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und unter kräftigem Schütteln so lange Kochsalz zugesetzt, bis auf dem Boden der Bürette eine Schicht ungelöstes Salz in Höhe von einigen Millimetern dauernd zurückbleibt. Anhaltendes, kräftiges Schütteln ist erforderlich, damit eine vollständig gesättigte Salzlösung entsteht. Die Bürette wird alsdann senkrecht in einen Halter gespannt und bleibt etwa $^1/_2$ Stunde lang in Ruhe, wobei sich ätherische Oele, Ester etc. als eine dünne, ölige, an der Oberfläche schwimmende Schichte ausscheiden. Diese Absonderung wird durch öfteres Anklopfen an die Bürette beschleunigt; auch werden dadurch die etwa an der Wandung der Bürette haftenden Tröpfchen von ätherischem Oel zum Aufsteigen gebracht.

Nach Verfluss von $^1/_2$ Stunde wird die Menge der alkoholischen Salzlösung festgestellt (die ölige Schichte der aromatischen Bestandtheile enthält keinen Alkohol und darf daher nicht mitgemessen werden!); die Hälfte der alkoholhaltigen Salzlösung lässt man langsam in einen Destillirkolben fliessen und destillirt in eine geeignete Vorlage wie üblich.

Die abgeschiedenen ätherischen Oele können in Aether gelöst und zur weiteren Untersuchung verwendet werden.

Zur Verhütung des Schäumens der kochenden Flüssigkeiten beim Destilliren setzt man diesen etwas Tannin zu; bei etwaigem Stossen leistet ein Zusatz von haselnussgrossen Marmor- oder Bimssteinstückchen oder von Platindraht gute Dienste. Wenn auch dies versagt, muss im Wasserdampfstrom destillirt werden. In letzterem Falle ist eine nochmalige, aber direkte Destillation (ohne Zuhülfenahme eines Dampfstromes) anzurathen, unerlässlich ist eine solche, wenn in das Destillat flüchtige Säuren mit übergegangen sind. Die flüchtige Säure ist vor Wiederholung der Destillation zu neutralisiren.

3. Bestimmung des Extraktes und der Asche.

Lässt ein niedriges specifisches Gewicht auf einen nur geringen Extraktgehalt schliessen, so werden 100 ccm Branntwein in einer flachen Platinschale langsam abgedampft und wie bei Wein $2^1/_2$ Stunden im

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 31, A.V., S. 12.

Chemisches Institut Innsbruck

Dampftrockenschrank getrocknet. Bei zuckerreichen Likören ist die anzuwendende Menge so zu bemessen, dass der Trockenrückstand nicht über 2 g beträgt. Man nimmt daher bei sehr süssen Likören nur 5 g, bei weniger süssen ca. 10 g zur Extraktbestimmung und verfährt wie oben. Bei den Likören ist die für die direkte Extraktbestimmung zu verwendende Menge durch Wägen, nicht durch Abmessen zu bestimmen und das Abdampfen darf anfangs nur langsam geschehen, um Verluste zu vermeiden.

Die direkte Methode der Extraktbestimmung hat den Nachtheil, dass bei zuckerreichen Likören ein Trocknen des Extraktes bis zum gleichbleibenden Gewicht manchmal nur schwer und häufig garnicht durchführbar ist; man thut daher besser, in diesem Falle den Extraktgehalt nach der indirekten Methode zu bestimmen. 50 ccm Likör werden mit 25 ccm destillirtem Wasser auf das $1^1/_2$ fache verdünnt, der Alkohol verdampft und mit destillirtem Wasser wieder auf 50 ccm gebracht, gut gemischt, das specifische Gewicht festgestellt und aus der für Wein officiell aufgestellten Tabelle der Extrakt gefunden.

Oder man entgeistet eine abgewogene Menge Likör, etwa 70 bis 100 g, und füllt mit destillirtem Wasser zum ursprünglichen Gewicht auf, mischt vollständig, bestimmt das specifische Gewicht und ermittelt aus der Extrakttafel von Dr. Karl Windisch[1]) den diesem entsprechenden Extraktgehalt.

Zur Bestimmung der Mineralbestandtheile wird der Extrakt wie bei Wein verascht und die Asche nach bekannten Methoden auf die einzelnen Bestandtheile, hauptsächlich giftige Metalle, untersucht.

4. Bestimmung der freien Säuren.

In den Branntweinen können alle, schon im Rohmaterial vorhandenen oder erst bei der Gährung entstandenen flüchtigen Säuren enthalten sein. Neben Essigsäure, treten Ameisensäure, Buttersäure, Kaprinsäure, in einzelnen Fällen Blausäure und manchmal auch Kohlensäure auf. In betrügerischer Absicht wird den Branntweinen mitunter Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, um das sogenannte Perlen hervorzubringen, oder um den Geschmack zu verbessern resp. zu verschärfen. Die Salzsäure wird alsdann im Destillat mit Silbernitrat, die Schwefelsäure im Rückstand mit Chlorbaryum oder mit einigen Tropfen einer 0,01 %-igen Methylviolettlösung nachgewiesen. Vergl. Nachweis freier Mineralsäuren im Essig.

---

[1]) Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wässeriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C. Verlag von Julius Springer, Berlin 1896.

Bestimmung der Gesammtsäure.

Vor der Bestimmung der Gesammtsäure ist der Branntwein zunächst mit Kalkwasser auf Kohlensäure zu prüfen und wenn solche vorhanden, dieselbe durch Erhitzen bis zum Kochen, nöthigenfalls durch Kochen am Rückflusskühler, zu entfernen. Von dem kohlensäurefreien Branntwein werden alsdann 50 ccm mit $^1/_{10}$ Normallauge titrirt. Bei farblosen und schwach gefärbten Spirituosen dient Phenolphtaleïn als Indikator; bei dunkel gefärbten muss nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem, violettem Lackmuspapier titrirt werden. Alkoholreiche Spirituosen sind mit Wasser zu verdünnen und eine 50 ccm ursprünglicher Flüssigkeit entsprechende Menge zu titriren. Die Gesammtsäure wird als Essigsäure auf Gewichtsprocente berechnet. 1 ccm $^1/_{10}$ Normallauge = 0,006 g Essigsäure.

Bestimmung der einzelnen flüchtigen Säuren.

Nach E. Sell[1]) wird die alkoholische Flüssigkeit entgeistet, die flüchtigen Säuren werden abdestillirt und das saure Destillat wird der Reihe nach auf Kaprinsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure untersucht. Zur Isolirung der Kaprinsäure wird das Destillat durch mehrmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen, der Aetherauszug in einem tarirten Trockengläschen verdunstet, der Rückstand gewogen und als Kaprinsäure berechnet.

Die Ameisensäure kann nach Porter und Ruyssen[2]) durch Reduktion von Quecksilberchlorid bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird das wässerige, kaprinsäurefreie Destillat neutralisirt und mit Quecksilberchlorid auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das Quecksilberchlorid nach der Gleichung

$$2\,Hg\,Cl_2 + H\,.\,CO\,.\,OH = Hg_2\,Cl_2 + 2\,H\,Cl + CO_2$$

zu unlöslichem Quecksilberchlorür reducirt wird; dieses wird auf einem tarirten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. 1 g $Hg_2\,Cl_2$ = 0,098 g Ameisensäure.

Nach Macnair[3]) erhält man die Menge der Ameisensäure dadurch, dass man das von Kaprinsäure befreite Säuregemisch titrirt, hierauf die Ameisensäure durch 10 Minuten langes Kochen mit einem Gemisch von 12 g Kaliumbichromat, 30 g koncentrirter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser oxydirt, wobei Essigsäure und Buttersäure unverändert bleiben. Destillirt man die letzteren ab und titrirt dieselben, so ergiebt sich aus der Differenz der Titration vor und nach der Oxydation die Ameisensäure.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1891, Bd. 7, S. 235.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 16, S. 250.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 27, S. 298.

Das von Kaprinsäure und Ameisensäure befreite Destillat wird mit Barytwasser genau neutralisirt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei 30° C. mit absolutem Alkohol behandelt, wobei buttersaurer Baryt in Lösung geht und Baryumacetat zurückbleibt. Die vom Alkohol befreiten Salze werden, jedes für sich, mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die freiwerdende Essig- bezw. Buttersäure abdestillirt und titrirt. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali = 0,0088 g Buttersäure.

Die Blausäure kommt im Branntwein sowohl in freiem Zustande (Kirschwasser) als auch in gebundener Form (z. B. im Zwetschgenbranntwein) vor.

Zum Nachweis der freien Blausäure werden 5 ccm Branntwein in einem Reagensglas mit einigen Tropfen frisch bereiteter Guajaktinktur und 2 Tropfen stark verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt und die Flüssigkeiten durch Stürzen des Glases rasch gemischt. Ist freie Blausäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit blau.

Die gebundene Blausäure wird nachgewiesen, indem man 5 ccm Branntwein mit Alkalilauge alkalisch macht und nach 5 Minuten Essigsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion zufügt; die nunmehr in freiem Zustande vorhandene Blausäure wird wie oben erkannt. Sind gleichzeitig freie und gebundene Blausäure vorhanden, so giebt der mit Alkalilauge behandelte Branntwein eine, seinem Gehalt an gebundener Blausäure entsprechende, intensivere Blaufärbung, als die gleiche Menge des direkt mit Kupferguajaktinktur behandelten Branntweins. Beim Verdünnen des Branntweins mit Wasser tritt dieser Unterschied meistens noch deutlicher hervor.

Bestimmung der freien Blausäure: 200—500 ccm Branntwein werden mit einer abgemessenen aber überschüssigen Menge einer schwachen titrirten Silbernitratlösung (etwa $^1/_{50}$ normal) versetzt, die Flüssigkeit wird zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt, filtrirt und im Filtrat das überschüssige Silber durch Titriren mit einer verdünnten Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator bestimmt. Was beim Zurücktitriren weniger an Silber gefunden wird, als vorher zugesetzt wurde, entspricht der Blausäure (vgl. die analoge Bestimmung von Chlor, Bd. I S. 115).

Bestimmung der gesammten Blausäure: 200—500 ccm Branntwein werden mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, sofort mit überschüssiger Silbernitratlösung, wie oben, versetzt und sogleich mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert. Die Mischung füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf, filtrirt und bestimmt im Filtrat das überschüssige Silber wie oben.

Der Unterschied zwischen der gesammten und der freien Blausäure entspricht der Menge der an Aldehyde (Benzaldehyd) gebundenen Blausäure.

5. Bestimmung des Zuckers.

Von den verschiedenen Zuckerarten ist der Rohrzucker wegen seiner Reinheit bei entsprechender Billigkeit zur Likörfabrikation der geeignetste und weitaus häufigste. Nur bei gleichzeitig alkohol- und zuckerreichen Likören kann seine Anwendung Schwierigkeiten bereiten, weil infolge des hohen Alkoholgehalts ein Auskrystallisiren von Zucker fast mit Sicherheit zu erwarten ist. Diesem Uebelstand suchen jedoch die Fabrikanten dadurch zu begegnen, dass sie den Rohrzucker theilweise invertiren, indem sie einen Theil desselben mit Citronensäure oder Weinsäure kochen.

Stärkezucker, sogenannter Kapillärsyrup, dürfte wegen seines Dextringehaltes, durch den leicht Trübungen in den Likören verursacht werden können, nur selten zur Verwendung kommen; dagegen kann durch Zusatz von Pflanzenextrakten sowohl Traubenzucker als auch Invertzucker in die Liköre gelangen.

Die quantitative Bestimmung des Zuckers wird bei den eigentlichen Branntweinen gewichtsanalytisch, und zwar sowohl direkt als auch nach der Inversion ausgeführt; in den Likören kann der Zuckergehalt ebenfalls gewichtsanalytisch oder aber durch Polarisation ermittelt werden; bei Likören ist es üblich, den Zuckergehalt pro Liter, d. h. Gramm in 1000 ccm anzugeben. Jeder Likör oder Branntwein ist zunächst darauf zu prüfen, ob er bloss Rohrzucker allein oder ausserdem noch Invertzucker enthält; dies geschieht dadurch, dass man einige Kubikcentimeter des Likörs oder Branntweins in einem Reagensglas mit etwas Wasser verdünnt, einige Tropfen Kupfersulfat und soviel Natronlauge hinzusetzt, dass eine klare blaue Flüssigkeit entsteht. Bleibt dieselbe beim Erwärmen unverändert, so ist bloss Rohrzucker vorhanden, tritt dagegen ein gelber oder rother Niederschlag von Kupferoxydul auf, so ist damit die Gegenwart von anderen Zuckerarten erwiesen. Anstatt wie oben Kupfersulfat und Natronlauge anzuwenden, kann man sich selbstverständlich auch Fehling'scher Lösung (S. 282, 428) zum Nachweis reducirender Zuckerarten bedienen.

Von dem zu untersuchenden Branntwein stellt man sich 150 bis 200 ccm einer neutralen, alkoholfreien Lösung dar, welche möglichst annähernd (aber nicht über) 1 % Extrakt enthält, und benutzt hiervon je 25 ccm zur Zuckerbestimmung nach Meissl-Allihn[1]). — Hatte die qualitative Prüfung einen Gehalt an Invertzucker ergeben, so werden 70 ccm obiger Lösung mit 10 ccm $^1/_5$ Normalsalzsäure 30 Minuten auf

---

[1]) König, Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 1898, S. 513. Vgl. oben S. 286.

dem Wasserbad erhitzt, die hierdurch invertirte Zuckerlösung nach dem Erkalten neutralisirt, zu 100 ccm aufgefüllt und je 25 ccm zur Bestimmung des Invertzuckers nach S. 281 ff. verwendet.

Die Zuckerbestimmung durch Polarisation wird nach der amtlichen Vorschrift vom 8. Juli 1889[1]) folgendermassen ausgeführt. Liköre, welche beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung keine Reaktion auf Invertzucker gegeben haben, werden (nöthigenfalls nach vorherigem Entfärben mit Blutkohle) direkt im 200 mm-Rohr, oder bei sehr hohem Zuckergehalt im 100 mm-Rohr polarisirt. Die Gegenwart von Alkohol ist hierbei von keinem störenden Einfluss. Die ätherischen Oele, welche in den Likören vorkommen, haben, obgleich sie drehend wirken, ihrer geringen Menge wegen keinen Einfluss auf die Zuckerbestimmung.

Die Anzahl Gramme Rohrzucker R im Liter findet man, wenn A die auf 200 mm bezogene Ablenkung bedeutet, aus der Gleichung

$$R = 2{,}6048 \,.\, A.$$

Ist der Likör invertzuckerhaltig, so muss vor Allem der Alkohol entfernt werden, da dieser die Drehung der genannten Zuckerart nicht unerheblich ändert. Man misst ein bestimmtes Volumen, (am besten 50 ccm) Likör mit der Pipette in eine Porzellanschale ab und verdampft auf dem Wasserbad nahezu die Hälfte der Flüssigkeit. Im Falle der Likör sauer reagiren sollte, wird er vor dem Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisirt. Den Abdampfrückstand in der Schale spült man in einen 100 ccm-Kolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die eine Hälfte der Flüssigkeit wird dann direkt polarisirt, die andere nach der Inversion mit Salzsäure. Zum Zwecke des Invertirens werden genau 50 ccm Zuckerlösung mit 5 ccm konc. Salzsäure versetzt, das Gefäss unter öfterem Umschwenken 15 Minuten lang in ein Wasserbad von 67 bis 70° C. gestellt, hierauf rasch abgekühlt und bei 15° C. auf 100 ccm gebracht. Beide Lösungen müssen nöthigenfalls mit Blutkohle entfärbt werden.

Bezeichnet:

A die Ablenkung der nicht invertirten Lösung,
B die Ablenkung der invertirten Lösung,
beide bezogen auf 200 mm Rohrlänge,
V die zur Analyse angewandte Anzahl Kubikcentimeter Likör,
t die Temperatur der invertirten Lösung bei der Polarisation,

so berechnet sich die Anzahl Gramme Rohrzucker R, welche in 1 l des Likörs enthalten sind, durch die Formel

$$R = \frac{26{,}048\,(A - B)}{(142{,}4 - {}^1/_2\,t)\,V},$$

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 28, A. V. u. E. S. 46.

wobei in den Fällen, wo die ursprüngliche Lösung rechtsdrehend +, die invertirte linksdrehend — ist, die Differenz A — B in die Summe A + B übergeht.

Hält man die Temperatur t auf 20° C., so wird

$$R = 196{,}35 \frac{A + B}{V}.$$

Bei stark invertzuckerhaltigen Likören ist zum Zweck steueramtlicher Berechnungen nur die Ablenkung B der invertirten Lösung zu Grunde zu legen.

Die zu 1 l Likör verwandte Anzahl Gramme Zucker r findet man dann aus der Formel

$$r = \frac{26{,}048 \times B}{(42{,}4 - {}^1/_2 t)\, V},$$

und für t = 20° C.:

$$r = 797.55 \frac{B}{V}.$$

Dextrin kann wie bei Honig entweder durch das Gärverfahren oder nach der Methode von J. König und W. Karsch bestimmt werden. Vergl. auch die Arbeiten von E. Beckmann über Nachweis von Stärkesyrup und Dextrin im Honig[1]). (Vgl. auch oben S. 407 und 411.)

Die Bestimmung des Glycerins in Likören wird nach dem Entgeisten wie bei Wein mit mehr als 2 g Zucker in 100 ccm ausgeführt (vgl. S. 478).

Künstliche Süssstoffe, wie Saccharin, Dulcin, Glucin, werden wie bei Wein oder Bier nachgewiesen und bestimmt.

6. Bestimmung des Fuselöls[2]).

Die Bestimmung des Fuselöls geschieht nach dem von Röse aufgestellten und von Stutzer und Reitmaier, Eugen Sell und W. Fresenius modificirten Verfahren der Abscheidung des Fuselöls aus Branntwein durch Ausschütteln desselben mit Chloroform. Das letztere besitzt die Eigenschaft, die höher siedenden Homologen des Aethylalkohols aus wässeriger Lösung viel leichter aufzunehmen als diesen selbst.

Wenn man z. B. einerseits reinen Alkohol und andererseits Alkohol, dem etwas Amylalkohol zugesetzt ist, mit Wasser auf das gleiche specifische Gewicht verdünnt und gleiche Mengen dieser Lösungen mit je gleichviel Chloroform bei derselben Temperatur ausschüttelt, so zeigt das Chloroform bei der amylalkoholhaltigen Lösung eine erheblich

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1896, S. 263.

[2]) Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 4. Juli 1895 beschlossen, dass an Stelle der amtlichen Bezeichnung „Fuselöl“ in allen (amtlichen) Fällen zu setzen ist: „Nebenerzeugnisse der Gährung und Destillation“.

grössere Volumvermehrung als beim reinen Alkohol. Auf dieses Verhalten des Chloroforms gründete Röse sein Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls.

Zunächst stellte er das Sättigungsverhältniss des Chloroforms für reinen 50 %-igen Alkohol fest; sodann ermittelte er in systematischer Reihenfolge und unter den gleichen Verhältnissen für steigenden Gehalt an Amylalkohol die entsprechende Zunahme des Chloroforms, immer bezogen auf die Koncentration 50 Volumprocent.

Da die meisten Trinkbranntweine weniger als 50, meistens aber über 30 Vol.-% Alkohol enthalten, so musste man fast immer, um nach Röse einen 50 %-igen Alkohol zu erhalten, dem Brantwein starken Alkohol zusetzen; da dies unbequemer ist als eine Verdünnung mit Wasser, so empfahlen Stutzer und Reitmaier, anstatt mit Lösungen von 50 Vol.-% mit solchen von 30 Vol.-% zu arbeiten. Für diese Koncentration wurden von den vorgenannten Autoren, sowie im Kaiserl. Gesundheitsamt auf Grund eingehender und umfassender Untersuchungen genaue Tabellen über die Sättigungsverhältnisse des Chloroforms gegenüber reinem Alkohol sowie für Gemische von Aethyl- und Amylalkohol aufgestellt, welche jetzt allgemein als Grundlage für die Fuselbestimmung angenommen sind.

Der von Röse angegebene Schüttelapparat wurde von H. Herzfeld in der Art modificirt, dass eine genaue Ablesung des Chloroforms ermöglicht wird. Derselbe besteht aus 3 Theilen. Der untere, für die Aufnahme des Chloroforms bestimmte Theil ist ein an seinem Boden halbkugelig zugeschmolzener Cylinder, welcher sich nach oben in eine graduirte Röhre verjüngt und bis zu deren unterstem Theilstrich genau 20 ccm fasst. Die graduirte Röhre ist so bemessen, dass sie vom untersten Theilstrich an reichlich 6 ccm aufnehmen kann und bei einer Eintheilung in $^1/_{20}$ ccm die einzelnen Theilstriche mindestens 1,4 mm von einander entfernt sind, so dass ein Volum von 0,01 ccm noch hinlänglich genau abgelesen werden kann. Der birnförmige Ansatz am oberen Ende der Röhre hat einen Inhalt von 150 — 180 ccm und kann am Halse mit einem Korkstopfen verschlossen werden. Vor der Benutzung ist der Apparat jedesmal mit heisser, koncentrirter Schwefelsäure (welche cirka 1 Stunde im Apparat bleibt) zu reinigen; sodann wird er mit Wasser, starkem Alkohol und zuletzt mit trockenem Aether ausgespült. Zur Entfernung des zurückbleibenden Aethers wird der Apparat erwärmt und mittels eines feinen, auf den Grund des Apparates reichenden Glasrohres Luft durch den Apparat geblasen.

Jeder Branntwein, der auf seinen Gehalt an Fuselöl geprüft werden soll, muss vor allem unter Zusatz von Alkalilauge destillirt werden. Zu diesem Zwecke giebt man zu 100 ccm Branntwein einige Tropfen Natronlauge und destillirt hiervon 80 ccm über; das Destillat füllt man

auf 100 ccm auf und verwendet dieses zur Fuselbestimmung. Diese Destillation ist bei allen, auch bei ganz farblosen Branntweinen unumgänglich nothwendig, wenn man eine sichere Gewähr für die Abwesenheit aller die Untersuchung störender oder die Richtigkeit des Untersuchungsresultats beeinträchtigender Körper, wie Kohlensäure, harzartige Bestandtheile, Extraktstoffe des Holzes, Farbstoffe etc., haben will.

Die ätherischen Oele, von denen ein 30 %-iger Alkohol nach E. Sell überhaupt nicht mehr als 0,045 g in 100 ccm gelöst enthalten kann, sind auf die Fuselbestimmung nur von geringem Einfluss und dieser wird durch die Destillation mit Natronlauge, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch in weitaus den meisten Fällen auf ein zu vernachlässigendes Minimum herabgedrückt.

Bestimmung des specifischen Gewichts bez. des Alkoholgehalts des Branntweins.

Nachdem der zu untersuchende Branntwein unter Zusatz von Natronlauge destillirt ist, muss zunächst das specifische Gewicht dieses Destillats ermittelt werden. Diese Bestimmung muss mit der grössten Genauigkeit geschehen und es sind hierzu nur ganz genaue Pyknometer von 50 ccm Inhalt zu verwenden. (Die Mohr-Westphal'sche Waage oder Alkoholometer sind nicht genügend zuverlässig.) Nach den amtlichen Vorschriften des Bundesraths vom 17. Juli 1895 ist folgendermaassen zu verfahren.

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustande gewogen, nachdem es $^1/_2$ Stunde im Waagekasten gestanden hat. Dann wird es bis über die Marke mit destillirtem Wasser gefüllt und eine Stunde lang in ein Wasserbad von 15° C. gestellt. Nach einstündigem Stehen im Wasserbad wird das Pyknometer herausgenommen und sofort in bekannter Weise die Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt, der leere Theil des Pyknometerhalses mit einem Stäbchen aus Filtrirpapier ausgetrocknet, der Glasstopfen aufgesetzt, das Pyknometer äusserlich vollkommen abgetrocknet in den Waagekasten gestellt und nach $^1/_2$ Stunde gewogen. Die Bestimmung des Wasserinhalts ist 3 mal auszuführen und aus den 3 Wägungen das Mittel zu nehmen. Nach längerem Gebrauch ist das Pyknometer, wie oben angegeben, nachzuprüfen. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts des Branntweins ist genau so zu verfahren, wie bei der Bestimmung des Wasserinhalts, besonders ist darauf zu achten, dass die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Den dem specifischen Gewicht entsprechenden Alkoholgehalt des Branntweins in Gewichtsprocenten entnimmt man der Alkoholtafel von K. Windisch (vgl. im Abschnitt „Wein“).

Verdünnung des Branntweins auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent (= 30 Volumprocent). 100 ccm des Branntweins, dessen Alkoholgehalt bestimmt wurde, werden bei 15° C. in einem geaichten Messkölbchen abgemessen und in eine Flasche von etwa 400 ccm Inhalt gegossen. Die Tafel No. II (S. 448) lehrt, wie viel ccm destillirtes Wasser von 15° C. zu 100 ccm Branntwein von dem vorher bestimmten Alkoholgehalt zugefügt werden müssen, um einen verdünnten Branntwein von annähernd 24,7 Gewichtsprocent Alkohol zu erhalten. Man lässt die aus der Tafel II sich ergebende Menge Wasser von 15° C. aus einer genau geaichten Bürette zu dem Branntwein fliessen, mischt die Flüssigkeit gut durch und bestimmt bei 15° C. das specifische Gewicht. Ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins höher als 24,7 Gewichtsprocent, so setzt man noch eine, nach Maassgabe der Tafel II berechnete Menge Wasser von 15° C. zu; ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins niedriger als 24,7 Gewichtsprocent, so entnimmt man aus der Tafel I die Anzahl der ccm absoluten Alkohols von 15° C., die auf 100 ccm des verdünnten Branntweins zuzusetzen sind. Das Abmessen des zuzusetzenden absoluten Alkohols geschieht mit einer Pipette oder Bürette, die in Fünfzigstel- oder Hundertstel-Kubikcentimeter eingetheilt ist.

Tafel No. I

(zur Fuselölbestimmung)

Bereitung des Branntweins von 24,7 Gewichtsprocent (= 30 Volumprocent) aus niedrigerprocentigem mittels Zusatzes von absolutem Alkohol bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproc.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproc.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproc.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproc.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm
22·50	3·52	23·05	2·63	23·60	1·74	24·15	0·85
22·55	3·44	23·10	2·55	23·65	1·66	24·20	0·77
22·60	3·36	23·15	2·47	23·70	1·58	24·25	0·69
22·65	3·28	23·20	2·39	23·75	1·50	24·30	0·61
22·70	3·20	23·25	2·31	23·80	1·42	24·35	0·53
22·75	3·11	23·30	2·23	23·85	1·34	24·40	0·45
22·80	3·04	23·35	2·15	23·90	1·26	24·45	0·37
22·85	2·96	23·40	2·07	23·95	1·18	24·50	0·29
12·90	2.88	23·45	1·98	24·00	1·09	24·55	0·21
22·95	2.79	23·50	1·90	24·05	1·01	24·60	0·12
23·00	2·71	23·55	1·82	24·10	0·93	24·65	0·04

Beträgt der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins nicht weniger als 24,6 und nicht mehr als 24,8 Gewichtsprocent, so wird er durch den berechneten Wasser- resp. Alkoholzusatz hinreichend genau auf 24,7 Gewichtsprocent gebracht; von einer nochmaligen Alkoholbestimmung kann in diesem Falle abgesehen werden. Wird dagegen der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins kleiner als 24,6, oder grösser als 24,8 Gewichtsprocent gefunden, so muss der Alkoholgehalt nach Zugabe der berechneten Menge Wasser bez. Alkohol nochmals bestimmt werden, um festzustellen, ob er nunmehr hinreichend genau 24,7 Gewichtsprocent ist. Ein hierbei sich ergebender Unterschied muss durch einen dritten Zusatz von Wasser bez. Alkohol nach Maassgabe der Tafeln II bez. I ausgeglichen werden.

Ausschütteln des verdünnten Branntweins von 24,7 Gewichtsprocent Alkohol mit Chloroform. Zwei genau geaichte Schüttelapparate werden in zwei geräumige, mit Wasser gefüllte Cylinder gesenkt und das Wasser auf die Temperatur 15° C. gebracht. Sodann giesst man unter Anwendung eines Trichters, dessen in eine Spitze auslaufende Röhre bis zu dem Boden der Schüttelapparate reicht, in jeden der beiden Schüttelapparate etwa 20 ccm Chloroform von 15° C. und stellt die Oberfläche des Chloroforms genau auf den untersten, die Zahl 20 tragenden Theilstrich ein; einen etwaigen Ueberschuss an Chloroform nimmt man mit einer langen, in eine Spitze auslaufenden Glasröhre mit der Vorsicht aus den Apparaten, dass die Wände derselben nicht von Chloroform benetzt werden. In jeden Apparat giebt man 100 ccm des auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent und auf eine Temperatur von 15° C. gebrachten Branntweins und lässt je 1 ccm verdünnte Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,286 bei 15° C. zufliessen. Man verstopft die Apparate und lässt sie zum Ausgleich der Temperatur etwa $^1/_4$ Stunde in dem Kühlwasser von 15° C. schwimmen. Dann nimmt man einen gut verstopften Apparat aus dem Kühlwasser heraus, trocknet ihn äusserlich rasch ab, lässt durch Stürzen des Apparats den ganzen Inhalt in den weiten Theil des Apparates fliessen, schüttelt das Flüssigkeitsgemenge 150 mal kräftig durch und senkt den Apparat wieder in das Kühlwasser von 15° C., genau ebenso verfährt man mit allen anderen Apparaten. Das Chloroform sinkt rasch zu Boden; kleine, in der Flüssigkeit schwebende Chloroformtröpfchen bringt man durch Neigen und Quirlen der Apparate zum Niedersinken. Temperaturschwankungen im Kühlwasser sind sorgfältig zu vermeiden. Wenn das Chloroform sich vollständig gesammelt hat, wird sein Volumen, d. h. der Stand des Chloroforms in der eingetheilten Röhre, abgelesen.

Berechnung der Menge des in dem Branntwein enthaltenen Fuselöls. Zur Berechnung des Gehalts der Branntweine an Fuselöl,

muss die Volumenvermehrung bekannt sein, welche das Chloroform beim Schütteln mit vollkommen reinem Weingeist von 24,7 Gewichtsprocent Alkohol erfährt. Man bestimmt diese in der Weise, dass man sich aus dem reinsten Erzeugnisse der Branntweinrektifikation, dem sogenannten neutralen Weinsprit, einen vollkommen fuselfreien Alkohol herstellt, indem man eine genügende Menge desselben unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge destillirt, die zuerst übergehenden 20 % und die zuletzt übergehenden 60 % unberücksichtigt lässt und die mittlere Fraktion einer nochmaligem langsamen Destillation unterwirft, unter Ausscheidung des zuerst und zuletzt übergehenden Produkts. Das so gewonnene, fuselfreie Destillat wird nach den vorstehenden Vorschriften auf 24,7 Gewichtsprocent verdünnt und das Volumen des Chloroforms nach dem Schütteln festgestellt. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Versuchs mit reinstem Branntwein ist der Alkoholgehalt mit grösster Genauigkeit auf 24,7 Gewichtsprocent zu bringen und die Ermittelung des Chloroformvolumens für jeden Schüttelapparat drei- bis fünfmal zu wiederholen.

Dieser Versuch mit reinem Branntwein muss für jedes neue Chloroform und jeden neuen Apparat wieder angestellt werden; solange dasselbe Chloroform und dieselben Apparate in Anwendung kommen, ist nur eine Versuchsreihe nöthig. Man mache daher den Versuch mit einem Chloroform, von dem eine grössere Menge zur Verfügung steht. Das Chloroform ist vor Licht geschützt, am besten in Flaschen aus braunem Glase aufzubewahren.

Ist das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des zu untersuchenden Branntweins gleich a ccm, ferner das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des reinsten Weinsprits gleich b ccm, so ziehe man b von a ab. Je nachdem a—b kleiner oder grösser ist als 0,9 ccm, enthält der Branntwein weniger oder mehr als 2 Gewichtsprocent Fuselöl auf 100 Gewichtstheile wasserfreien Alkohol. Die Zahl der Gewichtsprocente an Fuselöl bis zu 5 % erhält man durch Multiplikation der Differenz a — b mit 2,22. Die Untersuchung gewöhnlicher Branntweine auf ihren Fuselgehalt macht nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode keine Schwierigkeiten, dagegen ist bei der Prüfung sehr fuselarmer Sprite eine besondere Anreicherung des Fuselöls nöthig. Diese erreicht man nach A. Stutzer und R. Maul[1]), indem man 1000 ccm Sprit und 100 g trockene Pottasche in einen grossen Kolben bringt, die Pottasche einige Stunden einwirken lässt und dann im Salzbad $^3/_4$ l abdestillirt. Hierauf wird die Vorlage gewechselt und der Alkohol vollends abdestillirt. Zu der Pottasche giebt man nach dem Erkalten $^1/_4$ l

[1]) Zeitschr. für anal. Chemie 1896, S. 159.

Tafel

Verdünnung von höherprocentigem Branntwein auf 24,7 Gewichts-

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
24·7	0·1	29·2	17·6	33·7	34·8	38·2	51·7	42·7	68·2	47·2	84·4
24·8	0·5	29·3	18·0	33·8	35.2	38·3	52·1	42·8	68·6	47·3	84·8
24·9	0·9	29·4	18·3	33·9	35·5	38·4	52·4	42·9	69·0	47·4	85·1
25·0	1·3	29·5	18·7	34·0	35·9	38·5	52·8	43·0	69·3	47·5	85·5
25·1	1·7	29·6	19·1	34·1	36·3	38·6	53·2	43·1	69·7	47·6	85·8
25·2	2·0	29·7	19·5	34·2	36·7	38·7	53·5	43·2	70·0	47·7	86·2
25·3	2·4	29·8	19·9	34·3	37·1	38·8	53·9	43·3	70·4	47·8	86·5
25·4	2·8	29·9	20·3	34·4	37·4	38·9	54·3	43·4	70·8	47·9	86·9
25·5	3·2	30·0	20·7	34·5	37·8	39·0	54·7	43·5	71·1	48·0	87·2
25·6	3·6	30·1	21·0	34·6	38·2	39·1	55·0	43·6	71·5	48·1	87·6
25·7	4·0	30·2	21·4	34·7	38·6	39·2	55·4	43·7	71·9	48·2	87·9
25·8	4·4	30·3	21·8	34·8	39·0	39·3	55·7	43·8	72·3	48·3	88·3
25·9	4·8	30·4	22·2	34·9	39·3	39·4	56·1	43·9	72·6	48·4	88·7
26·0	5·2	30·5	22·6	35·0	39·7	39·5	56·5	44·0	72·9	48·5	89·0
26·1	5·6	30·6	23·0	35·1	40·1	39·6	56 9	44·1	73·3	48·6	89·4
26·2	5·9	30·7	23·3	35·2	40·5	39·7	57·2	44·2	73·7	48·7	89·7
26·3	6·3	30·8	23·7	35·3	40·8	39·8	57·6	44·3	74·0	48·8	90·1
26·4	6·7	30·9	24·1	35·4	41·2	39·9	58·0	44·4	74·4	48·9	90·4
26·5	7·1	31·0	24·5	35·5	41·6	40·0	58·4	44·5	74·7	49·0	90·8
26·6	7·5	31·1	24·9	35·6	42·0	40·1	58·7	44·6	75·1	49·1	91·1
26·7	7·9	31·2	25·3	35·7	42·3	40·2	59·1	44·7	75·5	49·2	91·5
26·8	8·3	31·3	25·6	35·8	42·7	40·3	59·5	44·8	75·8	49·3	91·8
26·9	8·7	31·4	26·0	35·9	43·1	40·4	59·8	44·9	76·2	49·4	92·2
27·0	9·1	31·5	26·4	36·0	43·5	40·5	60·2	45 0	76·5	49·5	92·5
27·1	9·4	31·6	26·8	36·1	43·8	40·6	60·6	45·1	76·9	49·6	92·9
27·2	9·8	31·7	27·2	36·2	44·2	40·7	60·9	45·2	77·3	49·7	93·2
27·3	10·2	31·8	27·6	36·3	44·6	40·8	61·3	45·3	77·6	49·8	93·6
27·4	10·6	31·9	27·9	36·4	45·0	40·9	61·7	45·4	78·0	49·9	93·9
27·5	11·0	32·0	28·3	36·5	45·3	41·0	62·0	45·5	78·3	50·0	94·3
27·6	11·4	32·1	28·7	36·6	45·7	41·1	62·4	45·6	78·7	50·1	94·6
27·7	11·8	32·2	29·1	36·7	46·1	41·2	62·8	45·7	79·1	50·2	95·0
27·8	12·2	32·3	29·5	36·8	46·5	41·3	63·1	45·8	79·4	50·3	95·3
27·9	12·6	32·4	29·8	36·9	46 8	41·4	63·5	45·9	79·8	50·4	95·7
28·0	12·9	32·5	30·2	37·0	47·2	41·5	63·9	46·0	80·1	50·5	96·0
28·1	13·3	32·6	30·6	37·1	47·6	41·6	64·2	46·1	80·5	50·6	96·4
28·2	13·7	32·7	31·0	37·2	48·0	41·7	64·6	46·2	80·8	50·7	96·7
28·3	14·1	32·8	31·4	37·3	48·3	41·8	65·0	46·3	81·2	50·8	97·1
28·4	14·5	32·9	31·7	37·4	48·7	41·9	65·3	46·4	81·6	50·9	97·4
28·5	14·9	33·0	32·1	37·5	49·1	42·0	65·7	46·5	81·9	51·0	97·8
28·6	15·3	33·1	32·5	37·6	49·5	42·1	66·1	46·6	82·3	51·1	98·1
28·7	15·6	33·2	32·9	37·7	49·8	42·2	66·4	46·7	82·6	51·2	98·5
28·8	16·0	33·3	33·3	37·8	50·2	42·3	66·8	46·8	83·0	51·3	98·8
28·9	16·4	33·4	33·7	37·9	50·6	42·4	67·1	46·9	83·3	51·4	99·1
29·0	16·8	33·5	34·0	38·0	51·0	42·5	67·5	47·0	83·7	51·5	99·5
29·1	17·2	33·6	34·4	38·1	51·4	42·6	67·9	47·1	84·1	51·6	99·8

No. II

procent (=30 Volumprocent) mittelst Wassers bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
51·7	100·2	56·2	115·6	60·7	130·6	65·2	145·2	69·7	159·3	74·2	173·1
51·8	100·5	56·3	115·9	60·8	130·9	65·3	145·5	69·8	159·7	74·3	173·4
51·9	100·9	56·4	116·2	60·9	131·2	65·4	145·8	69·9	160·0	74·4	173·7
52·0	101·2	56·5	116·6	61·0	131·5	65·5	146·1	70·0	160·3	74·5	174·0
52·1	101·6	56·6	116·9	61·1	131·9	65·6	146·4	70·1	160·6	74·6	174·3
52·2	101·9	56·7	117·3	61·2	132·2	65·7	146·8	70·2	160·9	74·7	174·6
52·3	102·3	56·8	117·6	61·3	132·5	65·8	147·1	70·3	161·2	74·8	174·9
52·4	102·6	56·9	117·9	61·4	132·9	65·9	147·4	70·4	161·5	74·9	175·2
52·5	102·9	57·0	118·3	61·5	133·2	66·0	147·7	70·5	161·8	75·0	175·5
52·6	103·3	57·1	118·6	61·6	133·5	66·1	148·0	70·6	162·1	75·1	175·8
52·7	103·6	57·2	118·9	61·7	133·8	66·2	148·3	70·7	162·4	75·2	176·1
52·8	104·0	57·3	119·3	61·8	134·2	66·3	148·7	70·8	162·8	75·3	176·4
52·9	104·3	57·4	119·6	61·9	134·5	66·4	149·0	70·9	163·1	75·4	176·7
53·0	104·7	57·5	119·9	62·0	134·8	66·5	149·3	71·0	163·4	75·5	177·0
53·1	105·0	57·6	120·3	62·1	135·2	66·6	149·6	71·1	163·7	75·6	177·3
53·2	105·3	57·7	120·6	62·2	135·5	66·7	149·9	71·2	164·0	75·7	177·6
53·3	105·7	57·8	120·9	62·3	135·8	66·8	150·2	71·3	164·3	75·8	177·9
53·4	106·0	57·9	121·3	62·4	136·1	66·9	150·6	71·4	164·6	75·9	178·2
53·5	106·4	58·0	121.6	62·5	136·5	67·0	150·9	71·5	164·9	76·0	178·5
53·6	106·7	58·1	122·0	62·6	136·8	67·1	151·2	71·6	165·2	76·1	178·8
53·7	107·1	58·2	122·3	62·7	137·1	67·2	151·5	71·7	165·5	76·2	179·1
53·8	107·4	58·3	122·6	62·8	137·4	67·3	151·8	71·8	165·8	76·3	179·4
53·9	107·7	58·4	123·0	62·9	137·8	67·4	152·1	71·9	166·1	76·4	179·7
54·0	108·1	58·5	123·3	63·0	138·1	67·5	152·5	72·0	166·4	76·5	180·0
54·1	108·4	58·6	123·6	63·1	138·4	67·6	152·8	72·1	166·7	76·6	180·3
54·2	108·8	58·7	124·0	63·2	138·7	67·7	153·1	72·2	167·0	76·7	180·6
54·3	109·1	58·8	124·3	63·3	139·0	67·8	153·4	72·3	167·4	76·8	180·9
54·4	109·5	58·9	124·6	63·4	139·4	67·9	153·7	72·4	167·7	76·9	181·2
54·5	109·8	59·0	124·9	63·5	139·7	68·0	154·0	72·5	168·0	77·0	181·5
54·6	110·1	59·1	125·3	63·6	140·0	68·1	154·4	72·6	168·3	77·1	181·8
54·7	110·5	59·2	125·6	63·7	140·3	68·2	154·7	72·7	168·6	77·2	182·1
54·8	110·8	59·3	125·9	63·8	140·7	68·3	155·0	72·8	168·9	77·3	182·4
54·9	111·2	59·4	126·3	63·9	141·0	68·4	155·3	72·9	169·2	77·4	182·6
55·0	111·5	59·5	126 6	64·0	141·3	68·5	155·6	73·0	169·5	77·5	182·9
55·1	111·8	59·6	126 9	64·1	141·6	68·6	155·9	73·1	169·8	77·6	183·2
55·2	112·2	59·7	127·3	64·2	142·0	68·7	156·2	73 2	170·1	77·7	183·5
55·3	112·5	59·8	127·6	64·3	142·3	68·8	156·5	73·3	170·4	77·8	183·8
55·4	112·9	59·9	127·9	64·4	142·6	68·9	156 9	73·4	170·7	77·9	184·1
55·5	113·2	60·0	128·3	64·5	142·9	69·0	157·2	73·5	171·0	78·0	184·4
55·6	113·5	60·1	128·6	64·6	143·2	69·1	157·5	73·6	171·3	78·1	184·7
55·7	113·9	60·2	128·9	64·7	143·6	69 2	157·8	73·7	171·6	78·2	185·0
55·8	114·2	60·3	129·2	64·8	143·9	69·3	158·1	73·8	171·9	78·3	185·3
55·9	114·6	60·4	129·6	64·9	144·2	69·4	158·4	73·9	172·2	78·4	185·6
56·0	114·9	60·5	129·9	65·0	144·5	69·5	158·7	74·0	172·5	78·5	185·9
56·1	115·2	60·6	130·2	65·1	144·8	69·6	159·0	74·1	172·8	78·6	186·2

Tafel No. 2

Verdünnung von höherprocentigem Branntwein auf 24,7 Gewichtsprocent (= 30 Volumprocent) mittels Wassers bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts. Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
78·7	186·5	82·3	196·8	85·9	206·8	89·5	216·6	93·1	225·9	96·6	234·5
78·8	186·7	82·4	197·1	86·0	207·1	89·6	216·8	93·2	226·1	96·7	234·7
78·9	187·0	82·5	197·4	86·1	207·4	89·7	217·1	93·3	226·4	96·8	235·0
79·0	187·3	82·6	197·7	86·2	207·7	89·8	217·3	93·4	226·6	96·9	225·2
79·1	187·6	82·7	197·9	86·3	207·9	89·9	217·6	93·5	226·9	97·0	235·5
79·2	187·9	82·8	198·2	86·4	208·2	90·0	217·9	93·6	227·1	97·1	235·7
79·3	188·2	82·9	198·5	86·5	208·5	90·1	218·1	93·7	227·4	97·2	235·9
79·4	188·5	83·0	198·8	86·6	208·8	90·2	218·4	93·8	227·6	97·3	236·2
79·5	188·8	83·1	199·1	86·7	209·0	90·3	218·7	93·9	227·9	97·4	236·4
79·6	189·1	83·2	199·4	86·8	209·3	90·4	218·9	94·0	228·1	97·5	236·6
79·7	189·4	83·3	199·6	86·9	209·6	90·5	219·2	94·1	228·4	97·6	236·9
79·8	189·6	83·4	199·9	87·0	209·9	90·6	219·4	94·2	228·6	97·7	237·1
79·9	189·9	83·5	200·2	87·1	210·1	90·7	219·7	94·3	228 9	97·8	237·3
80·0	190·2	83·6	200·5	87·2	210·4	90·8	220·0	94·4	229·1	97·9	237·6
80·1	190·5	83·7	200·8	87·3	210·7	90·9	220·2	94·5	229·4	98·0	237·8
80·2	190·8	83·8	201·0	87·4	210·9	91·0	220·5	94·6	229·6	98·1	238·1
80·3	191·1	83·9	201·3	87·5	211·2	91·1	220·7	94·7	229·9	98·2	238·3
80·4	191·4	84·0	201·6	87·6	211·5	91·2	221·0	94·8	230·1	98·3	238·5
80·5	191·7	84·1	201·9	87·7	211·7	91·3	221·3	94·9	230·4	98·4	238·8
80·6	192·0	84·2	202·1	87·8	212·0	91·4	221·5	95·0	230·6	98·5	239·0
80·7	192·2	84·3	202·4	87·9	212·3	91·5	221·8	95·1	230·9	98·6	239·2
80·8	192·5	84·4	202·7	88·0	212·6	91·6	222·0	95·2	231·1	98·7	239·5
80·9	192·8	84·5	203·0	88·1	212·8	91·7	222·3	95·3	231·3	98·8	239·7
81·0	193·1	84·6	203·3	88·2	213·1	91·8	222·5	95·4	231·6	98·9	239·9
81·1	193·4	84·7	203·5	88·3	213·4	91·9	222·8	95·5	231·9	99·0	240·1
81·2	193·7	84·8	203·8	88·4	213·6	92·0	223·1	95 6	232·1	99·1	240·4
81·3	194·0	84·9	204·1	88·5	213·9	92·1	223·3	95·7	232·3	99·2	240·6
81·4	194·3	85·0	204·4	88·6	214·2	92·2	223·6	95·8	232·6	99·3	240·8
81·5	194·5	85·1	204·6	88·7	214·4	92·3	223·8	95·9	232·8	99·4	241·1
81·6	194·8	85·2	204·9	88·8	214·7	92·4	224·1	96·0	233·1	99·5	241·3
81·7	195·1	85·3	205·2	88·9	215·0	92·5	224·3	96·1	233·3	99·6	241·5
81·8	195·4	85·4	205·5	89·0	215·2	92·6	224·6	96·2	233·5	99·7	241·8
81·9	195·7	85·5	205·7	89·1	215·5	92·7	224·9	96·3	233·8	99·8	242·0
82·0	196·0	85·6	206·0	89·2	215·8	92·8	225·1	96·4	234·0	99·9	242·2
82·1	196·2	85·7	206·3	89·3	216·0	92·9	225·4	96·5	234·3	100·0	242·4
82·2	196·5	85·8	206·6	89·4	216·3	93·0	225·6				

Wasser, destillirt im Paraffinbad 100 ccm ab, vereinigt die beiden letzten Destillate, füllt auf 500 ccm auf und bringt das Gemisch, das alles Fuselöl enthält, auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent. Zur Untersuchung dieser, trotz der Anreicherung des Fuselöls immer noch

fuselarmen Flüssigkeiten, ist die Anwendung empfindlicherer Schüttelapparate als die beschriebenen zu empfehlen. A. Stutzer giebt zu diesem Zweck dem Schüttelapparat eine Form und Grösse, dass derselbe gestattet, anstatt 100 ccm 24,7 %-igen Alkohols 250 ccm auf einmal auszuschütteln. Die Menge des Chloroforms bleibt 20 ccm; die der Schwefelsäure erhöht sich dagegen, entsprechend der grösseren Menge Branntwein, auf 2,5 ccm. Da eine Anreicherung des Fuselöls im Feinsprit im Verhältniss von 1 : 4 möglich ist und der Stutzer'sche Apparat bei einer Eintheilung in 0,02 ccm noch eine schätzungsweise Ablesung von 0,01 ccm ermöglicht (weil der Zwischenraum zwischen 2 Theilstrichen 1,2 mm beträgt), so kann nach den Angaben von Stutzer mit diesem Apparat eine Genauigkeit des Nachweises von 0,05 Volumprocent Fuselöl im 100 %-igen Sprit erzielt werden.

Von weiteren Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls seien noch kurz folgende erwähnt.

a) Physikalische Methoden.

1. Die kapillarimetrische Methode von Traube.

Diese beruht darauf, dass bei wässerigen Lösungen von organischen Körpern derselben homologen Reihe, bei gleichem Procentgehalt die kapillare Steighöhe mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Fuselreicher Branntwein zeigt daher in einer Kapillare eine seinem Fuselgehalt entsprechend geringere Steighöhe als ein fuselfreier von gleichem Procentgehalt (Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1886, **19**, S. 892).

2. Die stalagmometrische Methode.

Dieselbe beruht ebenfalls auf der Verschiedenheit der Oberflächenspannung bei fuselarmen und fuselreichen Branntweinen. Sie gründet sich auf die von Traube gemachte Beobachtung, dass die Grösse der Tropfen eines Branntweins, welche aus einer kapillaren Oeffnung einer ebenen Fläche austreten, in einem festen Verhältnis zur kapillaren Steighöhe und somit auch zum Gehalt an Fuselöl steht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1887, S. 2644).

b) Chemische Methoden.

1. Das Verfahren von Marquardt.

Nach diesem Verfahren wird das Fuselöl aus der alkoholhaltigen Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses sammt dem Fuselöl mit Kaliumpermanganat oxydirt und die entstandene Säure titrirt. Durch Abzug der Menge der entstandenen Salzsäure von der Gesammtsäure erhält man die Menge der dem Fuselöl entstammenden organischen Säuren.

Gegenüber dem Röse'schen Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls

haben sich diese Methoden nicht zu erhalten vermocht; sie sind hier lediglich ihres historischen Interesses wegen aufgeführt.

2. Das Verfahren von E. Beckmann und H. Brüggemann[1]).

Diese Methode beruht auf der Ueberführung der Alkohole in die Ester der salpetrigen Säure. Aethylnitrit siedet bei 16° C., Amylnitrit bei 99°; dieses Verhalten ermöglicht eine rasche und sichere Trennung beider Alkohole durch Destillation.

7. Bestimmung der Gesammtester.

100 ccm Branntwein werden abdestillirt, mit $^1/_{10}$ Normalalkali genau neutralisirt (Indikator Phenolphtaleïn), mit einer genau gemessenen, überschüssigen Menge $^1/_{10}$ Normalalkali 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht und mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Die Anzahl ccm $^1/_{10}$ Normalalkali, welche zum Verseifen der in 100 ccm Branntwein enthaltenen Ester erforderlich sind, wird als Esterzahl bezeichnet, oder man berechnet daraus die Menge der Ester als Essigester.

8. Prüfung auf Aldehyd.

Von einer genügenden Menge Branntwein (400—500 ccm) wird $^1/_5$ abdestillirt und die eine Hälfte des Destillats mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt; entsteht ein schwarzer Niederschlag, so lässt dies auf Aldehyd schliessen. Zur Sicherheit prüft man die andere Hälfte des Destillats nach Windisch[2]), indem man zu demselben in einer weissen Porzellanschale tropfenweise von einer frisch bereiteten, 10%-igen Lösung von reinstem salzsaurem Metaphenylendiamin giebt. Aldehyd erzeugt in 2—4 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine gelbe bis gelbrothe Zone, es ist jedoch zu beachten, dass nach länger als 5 Minuten dieselbe Reaktion auch bei reinem Alkohol eintritt. Mit salzsaurem Metaphenylendiamin lässt sich noch die Anwesenheit von 1 Volum Aldehyd in 100000 Volum Branntwein sicher erkennen[3]).

Ueber die quantitative Bestimmung des Aldehyds siehe Zeitschrift f. analyt. Chem. 1892, S. 585 oder Forschungsberichte über Lebensm. 1895, 2, 299.

---

[1]) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1899, Heft 9, S. 709.

[2]) Zeitschrift für Spiritusindustrie 1896, 519.

[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1892, S. 98.

9. Nachweis von Furfurol.

Auf 10 ccm Destillat giebt man 10 Tropfen farbloses Anilin und 2 ccm Essigsäure, mischt und beobachtet nach 20—30 Minuten. Ist eine rosarothe Färbung eingetreten, so ist Furfurol vorhanden. Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung des Furfurols auf kolorimetrischem Wege benutzt werden[1]).

Ein einfaches Verfahren zur Prüfung von Sprit auf einen Gehalt an leicht oxydirbaren Körpern wie Aldehyd, Furfurol u. s. w. bildet die Barbet'sche Permanganatmethode[2]). Diese beruht darauf, dass Aethylalkohol nur sehr langsam auf Permanganat einwirkt, während die Verunreinigungen im Sprit dasselbe rasch reduciren. Wenn nun allerdings die Entfärbungsdauer für die einzelnen Nebenprodukte des Alkohols auch eine verschiedene ist, so lässt dieselbe doch Schlüsse zu in Bezug auf die Gesammtheit der auf Permanganat wirkenden Stoffe, so dass sich mit Hülfe derselben die verschiedenen Spritsorten charakterisiren lassen. Voraussetzung ist dabei, dass die Sprite nicht in hölzernen Gebinden gelagert waren und aus denselben organische Stoffe aufgenommen hatten.

Zur Charakterisirung der einzelnen Spritsorten stellt z. B. die schweizerische Alkoholverwaltung[3]) folgende Anforderungen: Wein- und Primasprite sollen bei der Prüfung mit salzsaurem Phenylendiamin keine Reaktion geben. Weinsprite welche bei der Permanganatreaktion (auf 50 ccm des auf 95 Vol.-% gebrachten Sprits lässt man 1 ccm einer 0,02 %-igen Chamäleonlösung einwirken) eine Entfärbungsdauer von weniger als 30 Minuten aufweisen und Primasprite, die sich in weniger als 15 Minuten entfärben, sind zu beanstanden. Feinsprite welche die Permanganatlösung in weniger als 1 Minute entfärben, sind als ungenügend zu betrachten. Sämmtliche Sprite sollen frei von Furfurol sein.

10. Fremde Farbstoffe und schädliche Bitterstoffe.

Zu den erlaubten Farben gehören[4]):

Für roth: Kochenille, Karmin, Krapproth, (Saft von rothen Rüben und Kirschen);
- gelb: Safran, Safflor, Kurkuma, (Ringelblumen, Gelbbeeren);
- blau: Indigo, Lackmus, Saftblau;

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1892, S. 98 u. 585.

[2]) Ebendaselbst S. 99.

[3]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1892, S. 99.

[4]) König, Die Untersuchung landwirthschaftlich u. gewerblich wichtiger Stoffe 1898, S. 514.

Für grün: Mischungen der gelben und blauen Farben;
- violett: Mischungen der blauen und rothen Farben;
- braun: gebrannter Zucker und Lakritzensaft.

Ausser diesen Farbstoffen werden zum Färben der Liköre noch die mannigfaltigsten anderen, namentlich auch Anilinfarben verwandt. Zur Prüfung auf diese Farben wird nach denjenigen Methoden verfahren, wie sie für Wein resp. bei der Untersuchung von Konditoreiwaaren vorgeschrieben sind.

Was das künstliche Färben bei den eigentlichen Branntweinen betrifft, so hat dasselbe im Allgemeinen nur den Zweck, diesen das Aussehen einer alten, abgelagerten Waare zu geben. Die häufigste Verwendung in diesem Sinne findet die Zuckerkouleur oder der Karamel. Der Nachweis dieses Färbemittels geschieht nach der Methode von Amthor[1]). Zu 10 ccm Branntwein werden 30—50 ccm Paraldehyd und so viel Alkohol gegeben, dass die Flüssigkeiten sich mischen. Nach 24-stündigem Stehen hat sich der Karamel als bräunlichgelbe bis braungelbe, an den Wandungen des Gefässes fest anhaftende Masse abgesetzt. Man giesst die Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag in Wasser, koncentrirt auf dem Wasserbad, filtrirt ab und prüft das Filtrat auf Zucker indem man dasselbe mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natron erwärmt. Ist Zucker vorhanden so bewirkt dieser eine gelbe bis röthliche Färbung, oder es entsteht ein gelber Niederschlag der sich in Ammoniak löst und durch Salzsäure wieder in Flocken ausgeschieden wird.

Da der Karamel immer etwas unveränderten Rohrzucker enthält, so kann man durch den Nachweis des letzteren das Vorhandensein von Karamel konstatiren.

Ist die gelbe oder bräunlichgelbe Färbung eines Branntweins die natürliche, beim längeren Lagern derselben in Holzgebinden durch Extraktion von Holzfarbstoffen entstandene, so giebt sich dies daran zu erkennen, dass bei Zusatz von Eisenchloridlösung zu einem solchen Branntwein, eine schwarzgrünliche Färbung erzeugt wird.

Nachweis von Bitterstoffen. Zur Bereitung der bitteren Liköre werden zuweilen gesundheitsschädliche Bitterstoffe wie Lärchenschwamm, Gummigutti, Sennesblätter, Rhabarber und am häufigsten Aloë verwendet. Die Untersuchung auf solche Bitterstoffe und sonstige Pflanzenstoffe ist nach Dragendorff-Kubicki[2]) auszuführen.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 24, 30 und 29, 291.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1874, 13, 67.

11. Nachweis von Denaturirungsmitteln im Branntwein.

Ein Gehalt an Denaturirungsmitteln im Branntwein kann sowohl durch den Nachweis des Pyridins als auch des Holzgeistes festgestellt werden.

Der Nachweis des Pyridins geschieht mittels Chlorkadmium. Dieses erzeugt bei einem erheblichen Gehalt an Pyridin einen weissen, krystallinischen Niederschlag der die Flüssigkeit vollständig durchsetzt; bei starker Verdünnung des Pyridins tritt der Niederschlag erst nach einiger Zeit und entsprechend sehwächer ein.

Wurde dem Branntwein zur Entfernung des Pyridingeruches eine Säure zugesetzt, so bleibt der Niederschlag auf Zusatz von Chlorkadmium ganz aus, durch Schütteln des Branntweins mit Magnesia gelingt es jedoch leicht, das gebundene Pyridin wieder abzuscheiden und im Filtrat mit Chlorkadmium nachzuweisen. Diesen Verhältnissen ist auch in den amtlichen Vorschriften zur Prüfung von Branntwein auf Pyridin Rechnung getragen. Nach diesen Vorschriften prüft man den Branntwein mit blauem Lackmuspapier.

a) Dieses bleibt blau. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 5 ccm einer alkoholischen 5%-igen Lösung von wasserfreiem Kadmiumchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Entsteht sofort eine Ausscheidung, so liegt denaturirter Branntwein vor; entsteht die Ausscheidung erst nach einiger Zeit, so liegt ein Gemisch von denaturirtem und nichtdenaturirtem Branntwein vor.

b) Der Streifen Lackmus wird geröthet. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 1 g gebrannter Magnesia gut durchgeschüttelt und filtrirt. Das Filtrat, welches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthen darf, wird nach der Anleitung a) untersucht.

Auch die Methode von Schweissinger gründet sich darauf, die Gegenwart von Denaturirungsmitteln im Branntwein durch den Nachweis des Pyridins festzustellen. 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins werden mit 10 Tropfen einer koncentrirten alkoholischen Quecksilberchloridlösung versetzt, umgeschüttelt und der Ruhe überlassen. Bei Anwesenheit von Pyridin entsteht ein dicker, weisser, krystallinischer Niederschlag. Durch diese Reaktion lässt sich noch ein Zusatz von 5% denaturirtem Spiritus = 0,025% Pyridin im Branntwein nachweisen.

Es ist angezeigt, zur Kontrolle einen Parallelversuch mit 10 ccm reinem Alkohol auszuführen.

Ist der Branntwein zuckerhaltig, so muss die Prüfung im Destillat vorgenommen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Pyridins kann dasselbe, vermöge seiner basischen Natur, direkt mit $^1/_{10}$ Normalsäure titrirt werden.

Als Indikator dient Methylorange. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure entspricht 0,0079 g Pyridin. Dieses Verfahren ist auch bei Gegenwart von Zucker und ätherischen Oelen anwendbar. Da Phenolphtaleïn gegen Pyridin indifferent ist, so kann man sich durch gleichzeitige Anwendung dieses Indikators von der Abwesenheit der Alkalien überzeugen, indem man mit $^1/_{10}$ Normalsäure titrirt, bis die anfangs goldgelbe Farbe in Weinroth übergeht.

Der Nachweis des Methylalkohols geschieht nach dem Verfahren von A. Riche und Ch. Bardy[1]) sowie von K. Windisch[2]), welches darauf beruht, dass Dimethylanilin bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, Methylviolett, liefert, während bei der Oxydation des Diäthylanilins kein ähnlicher Farbstoff entsteht. Was die Ausführung dieser Methode anbetrifft, so sei hier auf die unten angegebenen Originalarbeiten verwiesen.

12. Nachweis von renaturirtem Spiritus in Spirituosen.

Nach H. Herzfeld[3]) gelingt es leicht das Pyridin durch Zusatz von circa 10 mal so viel Schwefelsäure als zu seiner Neutralisation erforderlich ist und nachfolgende Destillation vollkommen aus dem denaturirten Spiritus abzuscheiden, während das im Denaturirungsholzgeist zu ca. 30% vorhandene Aceton selbst auf guten Rektificirapparaten nicht durch Destillation abgeschieden werden kann. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, einen Gehalt an renaturirtem Spiritus durch das Vorhandensein von Aceton nachzuweisen. Die qualitative Prüfung auf Aceton geschieht in ammoniakalischer Lösung, der man eine Auflösung von Jod in Jodammonium zusetzt. Bei Gegenwart von Aceton entsteht ein Niederschlag von Jodoform.

Die quantitative Bestimmung kann nach der Methode von Messinger erfolgen[4]). Vgl. auch Bd. II S. 473.

13. Branntweinschärfen und Essenzen[5]).

Die Herstellung von Branntweinessenzen, deren Zusatz zu Branntwein entweder den Zweck hat, das konsumirende Publikum über einen mangelhaft niedrigen Alkoholgehalt hinwegzutäuschen, oder aber minderwerthigen Branntweinen den Anschein von Qualitätsbranntweinen zu

---

[1]) Compt. rend. 1875, 80, 1076; Monit. scientif. (3), 1875, 5, 627.

[2]) Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamte 1893, 8, 286.

[3]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, 4, 389.

[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, S. 564.

[5]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Band 14, S. 684.

geben, hat sich in neuerer Zeit zu einem verhältnismässig lebhaften Industriezweig entwickelt. Diese Essenzen kommen unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel und diese lassen schon einigermaassen schliessen, in welcher Hinsicht die chemische Untersuchung hauptsächlich auszuführen ist. Die als Branntweinschärfen, Verstärkungsessenzen und ähnlich bezeichneten Produkte enthalten meistens Paprika-, Pfeffer-, Paradieskörner- etc. Extrakt, während die als Kornessenz, Nordhäuser Kornbasis und ähnlich bezeichneten in der Hauptsache Fuselöl und Ester, event. auch ätherische Oele enthalten. In den Schärfen, welche leicht an ihrem brennenden Geschmack zu erkennen sind, lassen sich die specifischen Extrakte durch die charakteristischen Farbenreaktionen, welche ihre Harze mit koncentrirter Schwefelsäure, bezw. mit koncentrirter Schwefelsäure, Zucker und Eisenchlorid geben, nachweisen. Zur Gewinnung dieser Harze werden 25—50 ccm Essenz auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dem erkalteten Rückstand die Harze durch Behandeln mit etwa 20 ccm ätznatronhaltigem Wasser entzogen, wobei von etwa vorhandenem Piperin nur Spuren gelöst werden. Das alkalische Filtrat wird durch Ausschütteln mit Petroläther gereinigt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und mit Petroläther einmal ausgeschüttelt. Der Rückstand des filtrirten Petrolätherauszugs aus der sauren Lösung stellt das Material für die Reaktionen dar.

Ist der Rückstand ein hellgelbes, oder röthlichgelbes Weichharz von brennend scharfem Geschmack, so wird dieses folgendermaassen weiter geprüft:

1. Das röthlich gelbe Harz färbt sich bei der Berührung mit Schwefelsäure vorübergehend schmutzig blau. Die anfangs bräunlichgelbe Lösung in Schwefelsäure färbt sich, am Rande beginnend, hellrosa, unter Abscheidung eines violetten Belags.

Schwefelsäure und ein Körnchen Zucker lösen mit denselben Farben. Die Lösung färbt sich bald vom Rande aus kirschroth: Harz des spanischen Pfeffers.

2. Das hellgelbe Weichharz löst sich in Schwefelsäure zitronengelb. Nach längerer Zeit, oft erst nach einer Stunde entsteht ein grüner Rand, der allmählich blau wird. Schwefelsäure und Zucker lösen gelb. Innerhalb einer Minute färbt sich der Rand der Lösung schön grün, bald darauf blau.

Nach Verlauf mehrerer Stunden hat sich ein blauer Belag abgeschieden: Die Harze von Paradieskörnern und Ingwerwurzel.

a) Wird das Harz beim Betupfen mit gelber Eisenchloridlösung und einigen Tropfen Alkohol vorübergehend röthlich-violett, so liegt ein Auszug von Paradieskörnern vor.

b) Die Essenz riecht und schmeckt nach Ingwer und das hellgelbe

Harz derselben färbt sich in Berührung mit Eisenchlorid und Alkohol hellgrünlichgelb: Ingwerwurzel.

Auf Piperin ist jede scharf schmeckende Essenz zu prüfen. Zur Gewinnung desselben wird der Abdampfrückstand der Essenz mit schwefelsäurehaltigem Wasser zerrieben und mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Das Chloroform wird mit Kalkhydrat eingedampft und durch Ausziehen des Rückstandes mit Benzin das Piperin genügend rein erhalten.

14. Unterscheidung und Beurtheilung der einzelnen Branntweinsorten.

Eine sichere Entscheidung der häufig wiederkehrenden Frage, ob ein Branntwein echt, z. B. echter Kornbranntwein, Kirschwasser, Kognak, Rum oder Arak sei, ist auf Grund der chemischen Analyse nur in beschränktem Maasse möglich. Wenn man früher glaubte, der Gehalt an Fuselöl gebe einen Maassstab ab für die Beurtheilung der Güte oder Reinheit eines Branntweins, so ist durch die neueren Arbeiten auf diesem Gebiet, namentlich durch die zahlreichen Untersuchungen im Kaiserl. Gesundheitsamt nachgewiesen worden, dass der Fuselgehalt der Branntweine in verhältnismässig weiten Grenzen schwankt und dass häufig gerade die edleren Branntweinsorten einen höheren Fuselgehalt aufweisen als die gewöhnlichen Branntweine, hauptsächlich wenn die letzteren durch Verdünnen von Sprit mit Wasser hergestellt sind. Es ist dieser hohe Fuselölgehalt der Edelbranntweine um so erklärlicher, wenn man bedenkt, dass das feine Aroma derselben häufig durch höhere Alkohole, bezw. deren Ester mitbedingt ist. In Betreff des Fuselölgehaltes im Branntwein lässt sich somit nur für die gewöhnlicheren Sorten eine Vorschrift über den Maximalgehalt an solchem aufstellen; danach sind gewöhnliche Branntweine mit mehr als 0,3 Vol.-% Fuselöl zu beanstanden. Diese Grenze ist jedoch ziemlich hoch und es würde, namentlich in Anbetracht der stetigen Verbesserung der Destillirapparate, eine obere Grenze von 0,2 Vol.-% Fuselölgehalt mit Recht anzustreben sein.

Die gewöhnlichen Trinkbranntweine enthalten 25—45 Vol.-% Alkohol und keinen oder nur ganz wenig Abdampfrückstand. Der grösste Theil derselben ist mit Wasser verdünnter Sprit. Um festzustellen ob zum Verdünnen des Sprits reines Wasser verwendet wurde, ist auf Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlor etc., wie bei Wasser zu prüfen.

Der Kornbranntwein wird aus Roggen (Korn) gewonnen und häufig noch besonders über Wachholder-, Kümmel-, Anis- oder Fenchelfrüchte

rektificirt; er ist charakterisirt durch das Kornfuselöl, welches aus Oenanthäther, freier Oenanthylsäure, Kapryl-, Kaprinsäure etc. bestehen soll.

Die sogen. Doppelbranntweine sind sorgfältiger gereinigt als die gewöhnlichen Branntweine und besitzen einen etwas höheren Alkoholgehalt wie diese.

Kirschwasser und Zwetschgenbranntwein enthalten in frischem Zustande stets Blausäure[1]), welche jedoch allmählich abnimmt und die im Laufe der Zeit, besonders beim Lagern in hölzernen Gebinden, mitunter ganz verschwinden kann. Am leichtesten zersetzbar ist die freie Blausäure, während die gebundene widerstandsfähiger ist. Durch seinen Gehalt an freier Blausäure ist das Kirschwasser gekennzeichnet; die im Zwetschgenbranntwein enthaltene Blausäure findet sich meist nur in gebundenem Zustande, aus diesem Grunde ist sie manchen früheren Forschern entgangen.

Kognak (Franzbranntwein) wird durch Destillation des Weins gewonnen. Er zeichnet sich durch seinen Gehalt an höheren Alkoholen sowie an Estern der Propion-Butter-Kaprylsäure etc. aus. Sein eigenthümliches Aroma verdankt er hauptsächlich dem sogen. wohlriechenden Weinöl. Wirklich echter Kognak enthält keine künstlichen Farbstoffe, seine gelbe Farbe rührt vom Lagern in hölzernen (eichenen) Fässern her. Als eigentliches Destillationsprodukt kann er nur wenig Abdampfrückstand (Holzextrakt) und noch weniger einen erheblichen Gehalt an Mineralbestandtheilen besitzen.

Aldehyd und Furfurol sind im echten Kognak in erheblichen Mengen vorhanden. Bei der fraktionirten Destillation des echten Kognaks riechen die beiden ersten Destillate nach Aldehyd, das 3., 4., 5. und 6. Destillat giebt mit koncentrirter Schwefelsäure eine Rosafärbung, welche beim Erhitzen roth und dann gelbbraun wird. Das Bouquet befindet sich im 6. und 7. Destillat[2]).

Der durch Destillation von vergohrenen Weintrestern oder von Weinhefe gewonnene, sogenannte Tresterbranntwein ist gegenüber dem Kognak geringwerthig und kann diesen in keiner Beziehung ersetzen; trotzdem wird er demselben häufig beigemengt.

Rum, in England und Frankreich auch Taffia genannt, wird durch Destillation von vergohrener Zuckerrohrmelasse und vergohrenen Rückständen der Rohrzuckerfabrikation gewonnen. Der Originalrum enthält von 60—90 Vol.-% Alkohol, gelangt jedoch meist mit Wasser verdünnt oder mit verdünntem Feinsprit gestreckt in den Handel.

---

[1]) K. Windisch, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt Band 14, S. 309.

[2]) König, Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe 1898, S. 517.

Die Gelbfärbung soll, wie bei Kognak, von den Holzextraktstoffen der Lagerfässer herrühren.

Arak. Dieser wird aus Reis und den Samen der Arekapalme unter Zusatz des Saftes vom Kokosnussbaum (Batavia-Arak) gewonnen. Zur Unterscheidung des Araks von anderen Branntweinen, sowie zum Nachweis seiner Echtheit, bietet die chemische Untersuchung desselben noch weniger Beweismittel als bei den anderen Branntweinsorten.

Für die Beurtheilung von Branntwein und Likören bezüglich künstlicher Färbung, sowie Zuckerzusatz zum Kognak finden sich Anhaltspunkte in dem Bericht über die 12. Versammlung der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angewandten Chemie; betreffend Zusammensetzung und Beurtheilung der Edelbranntweine vergleiche man die Arbeiten von K. Windisch[1]), sowie von C. Amthor und J. Zink[2]).

Im Allgemeinen gilt hinsichtlich der Unterscheidung und Beurtheilung von Branntweinen der von Nessler und Barth[3]) aufgestellte und von allen nachfolgenden Forschern bis jetzt immer wieder bestätigte Satz: „Dass durch die Prüfung des Geruchs und Geschmacks von Seiten wirklich sachverständiger Fachleute in weitaus den meisten Fällen eine sicherere Beurtheilung möglich ist, als sie mit Hülfe der chemischen Analyse gewonnen werden kann“. Es darf jedoch nicht verkannt werden, dass die chemische Untersuchung für eine derartige Begutachtung von Branntweinen durch Fachleute in vielen Fällen eine werthvolle Unterlage bilden kann.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1893, 8, 257; 1895, 11, 285; 1898, 14, 309.

[2]) Forschungsber. über Lebensmittel 1897, 4, 362.

[3]) J. Nessler und M. Barth, Zeitschr. f. anal. Chemie 1885, 24, 3. — W. Fresenius, ebendaselbst 1890, 29, 305. — E. Sell, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1890, 6, 373; 1891, 7, 240 und 252. — K. Windisch, ebendaselbst 1895, 11, 285; 1898, 14, 309.