

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 14 (1923)

Heft: 3

Artikel: Die colorimetrische Bestimmungsmethode der höhern Alkohole in Spirituosen

Autor: Müller, Wilhelm / Schaffer, F.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983047>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.03.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10. — per Jahrgang. — Suisse fr. 10. — par année.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XIV

1923

HEFT 3

Die colorimetrische Bestimmungsmethode der höhern Alkohole in Spirituosen.

Von Dr. WILHELM MÜLLER.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Für die Bestimmung der *höheren Alkohole* in *Spirituosen* gibt das Schweizerische Lebensmittelbuch zwei Methoden an: die *Ausschüttlungsmethode* von Röse und die *colorimetrische Methode* von Komarowsky-von Fellenberg. Wohl in den meisten Laboratorien hat die letztere wegen ihrer relativen Einfachheit, verbunden mit genügender Genauigkeit, die erstere verdrängt. Doch bietet auch sie gewisse Schwierigkeiten, was sich darin zeigt, dass an verschiedenen Orten ermittelte Fuselwerte ein- und desselben Branntweins häufig nicht übereinstimmen. Es schien mir deshalb von Interesse, die colorimetrische Methode der Fuselölbestimmung an einem grössern Branntweinmaterial nachzuprüfen. Im Folgenden soll über meine diesbezüglichen Untersuchungen, die mich zu einigen Abänderungsvorschlägen führten, berichtet werden.

Nach Vorschrift des *Lebensmittelbuches*¹⁾ geht der eigentlichen colorimetrischen Fuselbestimmung eine Vorbereitung voran, welche die Verseifung der Ester und die Zerstörung von Acetal, Aldehyden und Terpenen bezweckt. Liegt die Ermittlung der höhern Alkohole im Rahmen einer Gesamtanalyse des betreffenden Branntweins, so benutzt man am besten das Destillat, in welchem Gesamtsäure bzw. Säure im Destillat und Ester — letztere durch Verseifung — bestimmt sind.

¹⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 330 (1917).

Auf Grund der Untersuchungen *Ordonneau's*, der in einem eingehend analysierten Cognac Acetal gefunden hatte, vermutete *von Fellenberg*²⁾, diese Kondensationsprodukte von Aldehyden und Alkoholen könnten in manchen Branntweinen vorkommen. Und er suchte nach einer Methode, sie zu zerstören, da sie — ähnlich wie die höheren Alkohole — mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure eine starke Farbenreaktion geben. Diese Zerstörung geschieht am einfachsten durch Spaltung der Acetale in ihre Komponenten und wird so ausgeführt, dass man eine ganz kleine Menge H_2SO_4 (1:1) 5 Minuten auf das Destillat einwirken lässt.

Ist diese Behandlung mit Mineralsäure unbedingt nötig? Wenn in jedem Branntwein Acetal in nachweisbaren Mengen vorhanden ist, ja. Wäre es aber nicht auch möglich, dass viele Spirituosen kein Acetal oder nur in so geringer Menge enthielten, dass dadurch die Farbreaktion der höhern Alkohole nicht beeinflusst werden dürfte?

Um dies zu entscheiden, ging ich so vor, dass ich Fuselbestimmungen in Branntweinen ausführte und einerseits die Acetalzerstörung mit H_2SO_4 vornahm, andererseits sie unterliess. Die hierbei gefundenen Werte finden sich mit andern gleich zu besprechenden in Tabelle 1.

Nach *von Fellenberg*³⁾ werden die störenden Aldehyde und Terpene durch Oxydation derselben mit Silberoxyd beseitigt, indem man das Branntweindestillat mit $\frac{n}{1}$ $AgNO_3$ und 30%iger KOH während $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt und hierauf vom ausgeschiedenen schwammigen Silber durch Destillation trennt. Diese Destillation ist höchst unerquicklich, da die alkalische Flüssigkeit wegen der Kalisalze der Fettsäuren stösst und schäumt, und muss, um ein Ueberspritzen zu vermeiden, ständig überwacht werden. Um das Schäumen zu verunmöglichen, müsste man die Seifenbildung verhindern. Das erreicht man nach meinen Versuchen dadurch, dass man die stark alkalische Flüssigkeit vor der Destillation schwach ansäuert. Dann erfolgt dieselbe ganz ruhig. Zum Ansäuern dient eine auf die 30%ige Kalilauge genau eingestellte Schwefelsäure, die man durch Verdünnen von 3 Teilen H_2SO_4 (1 + 4) mit 2 Teilen H_2O sich darstellt.

Dass die Befürchtung, etwa vorhandene Fettsäuren des Branntweins würden aus *saurer* Lösung mit übergehen und die colorimetrische Bestimmung beeinflussen, unbegründet ist, zeigen die in Tabelle 1 niedergelegten Zahlen.

Links stehen die Fuselwerte, die gefunden wurden, wenn die Acetalzerstörung mit H_2SO_4 unterblieb, dagegen die Flüssigkeit vor der Destillation schwach angesäuert wurde, rechts stehen die genau nach Vorschrift des Lebensmittelbuches erhaltenen Werte.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. I, 334 ff. (1910).

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. I, 339 (1910).

Tabelle 1.

Branntwein	Höhere Alkohole in cm ³ pro L. absol. Alkohols	
	Acetale nicht zerstört, angesäuert	Acetale zerstört, nicht angesäuert
Cognac fine champagne	1,6	1,6
Obstbranntwein	4,3	4,4
Obsttrester	4,0	4,0
Birntrester	4,8	4,6
Kirsch (Sacch. Fischlinii)	3,0	3,0
Kirsch (Sacch. Zopfii)	2,9	2,7
Rum	2,5	2,7
Rum Martinique d'origine	2,5	2,5
Jamaica Rum	0,8	0,8

Wie ersichtlich, stimmen die nach den beiden Methoden gefundenen Zahlen innerhalb der Fehlergrenze überein. Infolgedessen dürften keine Bedenken gegen meine zwei Abänderungsvorschläge erhoben, sie vielmehr bei der Bestimmung der höhern Alkohole in Branntweinen berücksichtigt werden.

Vor der colorimetrischen Prüfung muss das nur noch die höhern Alkohole enthaltende Destillat vorschriftsgemäss auf einen Alkoholgehalt von 30 Vol. % gebracht werden. Nachdem *von Fellenberg*⁴⁾ empfohlen hatte, bei der Bestimmung der höhern Alkohole im Wein statt des 30%igen Destillats ein solches von 10% Alkoholgehalt zur colorimetrischen Prüfung zu verwenden, kam mir der Gedanke, dies auch in der Branntweinanalyse so zu machen.

Der Vorteil wäre ein doppelter:

Erstens käme man mit viel geringeren Branntweinmengen aus; zweitens wäre es angenehmer, die colorimetrische Messung mit den verdünnteren Lösungen durchzuführen, da man dann weit seltener das Reaktionsprodukt nachträglich noch verdünnen müsste.

Meine diesbezüglichen Versuche ergaben, dass man auch bei Branntweinen mit 10%igen Destillaten arbeiten kann. Dann muss aber auch der Vergleichstyp in derselben Verdünnung zur Anwendung kommen, da es unbedingt nötig ist, dass die beiden colorimetrisch zu vergleichenden Lösungen wenigstens ungefähr denselben Alkoholgehalt haben.

Meine sämtlichen Fuselbestimmungen führte ich in dieser Weise aus. Als Vergleichstyp benützte ich eine vom eidg. Alkoholamt bezogene, aus italienischem Weindestillat hergestellte Lösung, welche, nach der Methode von *Röse* bestimmt, 3 cm³ höhere Alkohole pro L absoluten Alkohols enthielt. Diese Typlösung brachte ich, da sie auf 30% Alkohol

eingestellt war, durch Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser auf 10⁰/₀ Alkoholgehalt.

Ist das Destillat in der beschriebenen Weise vorbereitet, so schreitet man zur eigentlichen colorimetrischen Messung. Nach Vorschrift des Lebensmittelbuches versetzt man zu dem Ende 5 cm³ Destillat mit 2,5 cm³ einer 1⁰/₀igen alkoholischen Salicylaldehydlösung und 2,5 cm³ Wasser.

Da ich — wie gesagt — mit 3 mal verdünnteren Lösungen arbeitete, hielt ich eine 3 mal kleinere Menge Salicylaldehyd für ausreichend und setzte demnach zu 5 cm³ Destillat 1 cm³ Salicylaldehydlösung und 4 cm³ Wasser. Auch hiebei folgte ich von *Fellenberg*⁴⁾, der für die Fuselbestimmung im Wein diese Mengenverhältnisse vorgeschrieben hatte. Dass die Menge von 1 cm³ Salicylaldehyd auch bei hohen Fuselgehalten genügt, bewies ich durch die Bestimmung der höhern Alkohole in einem Obsttresterbranntwein, welche mit 2,5 und mit 1,0 cm³ Salicylaldehydlösung gleich ausfiel.

Im weiteren verfuhr ich wie üblich. Die Messungen führte ich in einem Colorimeter nach Dubosq aus, das in gleicher oder ähnlicher Form wohl in den meisten Laboratorien vorhanden sein dürfte. Der von *von Fellenberg*⁵⁾ konstruierte Apparat ist in der Handhabung umständlicher und nur seines relativ niedrigen Preises wegen empfohlen worden.

Als Mass für den Fuselgehalt wird bekanntlich die Färbung benützt, welche die höhern Alkohole mit alkoholischer Salicylaldehydlösung und konzentrierter Schwefelsäure geben. Es ist von grösster Wichtigkeit, dass diese beiden Reagentien absolut rein sind und ihre Mischung ganz oder wenigstens nahezu farblos ist. Konzentrierte H₂SO₄ ist leicht rein erhältlich. Der käufliche Salicylaldehyd dagegen enthält öfters Oxydationsprodukte; dann muss er nach *von Fellenberg*⁶⁾, über die Bisulfitverbindung gereinigt werden. Das kann wie folgt geschehen:

Zu dem in Aether gelösten Aldehyd gibt man eine ca. 40⁰/₀ige filtrierte Natriumbisulfitlösung, schüttelt tüchtig um und lässt das Gemisch mehrere Stunden stehen. Hiebei scheidet sich die Bisulfitverbindung des Aldehyds in weissen, glänzenden Blättchen aus, die man auf der Nutsche absaugt, mit Aether wäscht und mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt. Der Aldehyd sinkt als gelbes Oel zu Boden und kann leicht von der sauren Flüssigkeit getrennt werden. Um die ihm noch anhaftende schweflige Säure zu entfernen, erwärmt man den Aldehyd vorsichtig auf dem Wasserbad und bläst die letzten Spuren SO₂ ab.

So gereinigter Salicylaldehyd ist für colorimetrische Bestimmungen verwendbar.

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. III, 231 (1912).

⁵⁾ Diese Zeitschrift, Bd. I, 351 (1910).

⁶⁾ Diese Zeitschrift, Bd. I, 318, Fussnote ² (1910).

von *Fellenberg*⁷⁾ hatte durch Mischen von Isoamyl- und Isobutylalkohol einen Typ hergestellt, welcher nach entsprechender Verdünnung genau 2 cm³ höhere Alkohole pro L abs. Alkohols enthielt. Die Färbung, die er mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure gab, war kaum zu unterscheiden von derjenigen des Cognactyps vom Eidg. Alkoholamt. Da es sehr vorteilhaft wäre, wenn jedes Laboratorium sich den Vergleichstyp selbst herstellen könnte, statt ihn von auswärts beziehen zu müssen, nahm ich die von *Fellenberg*'schen Versuche wieder auf und ging wie folgt vor:

0,6 cm³ Isoamylalkohol (Amylalkohol purissimus Merck, S.P. 130 bis 132^o) werden in 500 cm³ 40^o/igem Alkohol gelöst (Lösung A). Letzterer war aus 94^o/igem, zur Entfernung der letzten Spuren Aldehyd noch über Silbernitrat und Kalilauge destilliertem Feinsprit durch entsprechendes Verdünnen hergestellt worden. Andererseits werden 0,2 cm³ Isobutylalkohol (Isobutylalkohol purissimus Merck, S.P. 106^o) in 500 cm³ 40^o/igem Alkohol gelöst (Lösung B). Die Lösungen A und B dienen als Stammlösungen. Gleiche Teile von ihnen werden nun gemischt und durch Verdünnen mit Wasser auf einen Alkoholgehalt von 10^o/o gebracht. Diese Lösung stellt den gewünschten Typ dar. Sein Gehalt an höheren Alkoholen beträgt 0,2^o/₀₀, auf absoluten Alkohol berechnet somit 2,0^o/₀₀. Durch Vergleich mit dem Cognactyp vom Alkoholamt wurde dieser Gehalt bestätigt. Mein Typ ist dem von *von Fellenberg* vorgeschlagenen nicht überlegen, nur etwas einfacher herzustellen. Uebrigens liessen sich noch andere Kombinationen denken, die ebenfalls zu brauchbaren Typen führen dürften. Man könnte auch mehrere Typen herstellen — z. B. von 1, 2, 3^o/₀₀ Gehalt — und je nach Bedarf den einen oder andern verwenden.

Die zur Herstellung meines Typs benötigten beiden Alkohole (Amyl- und Isobutylalkohol) bezog ich von der Firma Brändli & Gräub in Bern. Da diese Merck'schen Präparate voraussichtlich noch längere Zeit in genau der gleichen Qualität erhältlich sein dürften, empfehle ich ihre Verwendung zur Herstellung des Typs. Aber auch eine aus Kahlbaum'schem Amylalkohol (frei von Pyridin, S.P. 128^o) und Isobutylalkohol (S.P. 105^o) [beides 12 Jahre alte Präparate, die *von Fellenberg* zu seinen Versuchen benutzt hatte] in gleicher Weise verfertigte Typlösung und eine Mischung der beiden Typen zeigten bei der colorimetrischen Prüfung dieselben Farbstärken und Farbnuancen.

In Tabelle 2 finden sich die Werte für höhere Alkohole, die ich in einer grösseren Serie von Branntweinen einerseits mit dem vom Alkoholamt bezogenen, andererseits mit dem von mir hergestellten Typ ermittelt habe. Die letzte Vertikale gibt an, ob die zum colorimetrischen Vergleich gelangenden Färbungen von Branntwein und Typ «Müller» übereinstimmen oder wie sie differieren.

⁷⁾ Diese Zeitschrift, Bd. I, 348 (1910).

Tabelle 2.

Branntwein	Alkoholgehalt in Vol.‰	Höhere Alkohole in cm ³ pro L. absoluten Alkohols		Färbung des Branntweins im Vergleich zum Typ „Müller“
		Typ „Alkoholamt“	Typ „Müller“	
Cognac fine champagne	43,0	1,6	1,5	übereinstimmend
Eau de vie de Marc	47,1	4,3	4,4	rötlicher
Obstbranntwein	48,5	4,8	4,3	»
Obsttrester	66,9	3,5	3,0	»
Birntrester	75,9	5,5	5,5	»
Prunes	48,5	2,6	2,4	übereinstimmend
Kirsch (Sacch. Fischlinii)	61,7	3,0	3,0	»
Rum Martinique d'origine	60,5	2,6	2,4	»
Jamaica Rum	71,0	0,9	0,9	»

Die mittels der beiden Typen gefundenen Fuselwerte stimmen durchwegs recht gut, stellenweise sogar absolut miteinander überein. Die grössten Differenzen treten beim Obstbranntwein und Obsttrester auf, wo mein Typ um $\frac{1}{2}\text{‰}$ niedrigere Werte liefert. Nimmt man auch an, diese Werte seien etwas zu niedrig, so fällt das kleine Manko nicht stark in Betracht, da gerade in diesen Branntweinen der Fuselgehalt sehr hoch und die Gefahr einer Verfälschung durch Herabsetzen desselben so gut wie ausgeschlossen ist. Einige Branntweinsorten (Cognac, Prunes, Kirsch, Rum) geben bei der colorimetrischen Prüfung die gleiche Färbung wie mein Typ, andere (Marc, Obstbranntwein, Obsttrester) eine abweichende. Das ist selbstverständlich. Denn die in den verschiedenen Branntweinarten nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ differierenden höhern Alkohole bedingen naturgemäss wechselnde Färbungen.

Da es theoretisch weder nach *Röse* noch *colorimetrisch* möglich ist, die höhern Alkohole mit absoluter Genauigkeit zu bestimmen, und man sich folglich mit angenäherten Werten begnügen muss, hat man sich auf einen Typ geeinigt, nämlich den aus Weindestillat hergestellten. Die allgemeine Verwendung des Cognactyps ist zulässig, weil seine Färbung mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure in der Nüance derjenigen der meisten Branntweinsorten — bei gleicher Behandlung — recht nahe kommt. Uebrigens leidet die Genauigkeit der auf der *Farbstärke* basierenden colorimetrischen Messung unter einer geringen Verschiedenheit der *Farbnüance* kaum.

Aus dem gleichen Grunde kann auch mein Typ allgemein zur Fuselbestimmung benützt werden.

Damit sind meine Vorschläge zur Modifikation der colorimetrischen Fuselbestimmung in Spirituosen zu Ende, und es bleibt mir nur noch übrig, sie kurz zusammen zu fassen. Vorher aber möchte ich noch von Ver-

suchen berichten, die direkt im Anschluss an meine Arbeit: «Aldehydbestimmung im Branntwein»⁸⁾ ausgeführt wurden und welche bezweckten, die *fraktionierte Destillation* der Bestimmung der höhern Alkohole in Branntwein dienstbar zu machen. Ich hoffte, diese Untersuchungsmethode würde ebenso geeignet sein, die Natur der *höhern Alkohole* eines Branntweins aufzudecken, wie sie sich für die Erforschung der *Riechstoffe*⁹⁾, *Ester*¹⁰⁾ und *Aldehyde*¹¹⁾ als nützlich erwiesen hat. Jede Branntweinsorte — so vermutete ich — würde ganz charakteristisch destillieren, und die in den einzelnen Fraktionen ermittelten Fuselwerte würden, graphisch dargestellt, eine für den betreffenden Branntwein typische Kurve liefern.

Trotzdem meine Vermutungen irrig waren und sich meine Hoffnungen nicht erfüllten, will ich kurz über die diesbezüglichen Versuche berichten.

Das zur Fraktionierung gelangende Branntweindestillat muss Extrakt- und Farbstofffrei sein und darf keine Ester, Aldehyde und Terpene mehr enthalten. Deshalb verwendete ich zweckmässig die für die Fuselbestimmung vorbereitete Lösung, die ich vor der Fraktionierung stets auf einen Alkoholgehalt von 40 Vol. % brachte. Dazu wurde ich durch folgende Erwägungen geführt:

Alkohol-Wassermischungen von bestimmter Stärke liefern bei gleicher Fraktionierung stets Fraktionen von ganz bestimmtem Alkoholgehalt. So geben z. B. 40%iger reiner Alkohol einerseits und 40%iger Obsttrester andererseits 4 Fraktionen mit folgenden Alkoholgehalten:

1. Fraktion	=	78,9	bezw.	78,3	Vol. %
2. »	=	71,5	»	71,5	»
3. »	=	42,6	»	44,8	»
4. »	=	3,0	»	4,0	»

Diese Gesetzmässigkeit der Fraktionierung kehrt bei allen Branntweinen wieder, wenn sie in gleicher Stärke zur Destillation gelangen. Beim Destillieren von 40%igen Lösungen erhielt ich folglich Fraktionen, deren Alkoholgehalt ich genau kannte und die ich vor der colorimetrischen Prüfung durch Verdünnen mit Wasser leicht auf den gewünschten Alkoholgehalt von 10% bringen konnte. Die vierte Fraktion, die ja schwächer als 10% war, kam unverdünnt zur Verwendung.

In der Regel wurden 50 cm³ des in beschriebener Weise vorbereiteten, auf einen Gehalt von 40 Vol. % gebrachten Branntweins destilliert und 4 Fraktionen à 10 cm³ aufgefangen. Der Rückstand erwies sich stets als absolut Fuselfrei. Ich fraktionierte eine grosse Zahl von Brannt-

⁸⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XIV, 1 (1923).

⁹⁾ *Micko*, Z. U. N. G., Bd. 16, 433 (1908) und Bd. 19, 305 (1910).

¹⁰⁾ *Bonifazi*, diese Zeitschrift, Bd. XIII, 69 (1922).

¹¹⁾ *Müller*, l. c.

weinen und bestimmte in den Fraktionen die höhern Alkohole, will aber nur einige wenige Werte herausgreifen und dieselben in Tabelle 3 mitteilen.

Tabelle 3.

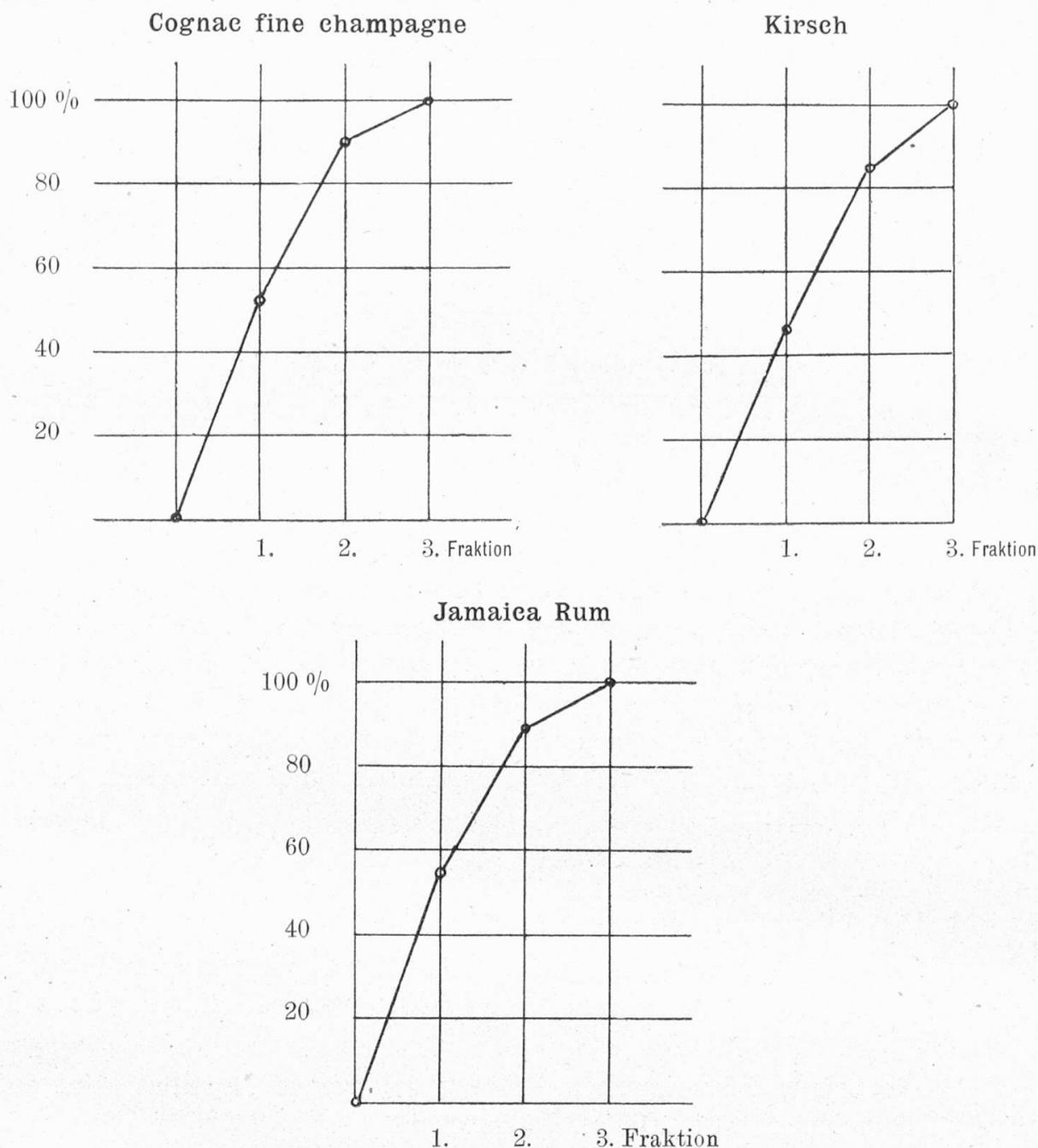
Branntwein	Alkoholgehalt in Vol.‰	Höhere Alkohole in cm ³ pro L. absoluten Alkohols					
		1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion	∑ Fraktionen	Branntwein
Cognac fine champagne	44,9	1,1	0,8	0,2	Spuren	2,1	2,1
Eau de vie de Marc	47,1	2,0	1,6	0,4	»	4,0	4,3
Obstbranntwein	48,5	2,3	1,7	0,6	»	4,6	4,8
Obsttrester	64,3	1,8	1,6	0,4	»	3,8	4,0
Kirsch (Sacch. Chodati)	54,8	1,2	1,0	0,4	»	2,6	2,6
Rum Martinique d'origine	60,5	1,2	1,0	0,3	»	2,5	2,6
Jamaica Rum	71,0	0,5	0,3	0,1	»	0,9	0,9

Die gute Uebereinstimmung zwischen den im Branntwein gefundenen und der Summe der in den Fraktionen ermittelten Werte ist auffallend. Aber andererseits beweist die Tabelle auch, dass bei *allen* Branntweinen die höhern Alkohole ungefähr in gleicher Weise destillieren, indem ihre Gesamtmenge mit den 3 ersten Fünfteln übergeht, im 4. Fünftel nur noch Spuren und im letzten Fünftel (Rückstand) überhaupt kein Fusel mehr vorhanden ist. Noch augenfälliger kommt diese Gleichmässigkeit zum Ausdruck, wenn man die in den einzelnen Fraktionen übergehenden Fuselmengen in ‰ des Gesamtfuselgehalts angibt, wobei die 4. Fraktion, da sie nur Spuren enthält, ausser Betracht gelassen ist.

Tabelle 4.

Branntwein	Höhere Alkohole in ‰ der Gesamtmenge		
	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion
Cognac fine champagne	52,4	38,1	9,5
Eau de vie de Marc	50,0	40,0	10,0
Obstbranntwein	50,0	37,0	13,0
Obsttrester	47,4	42,1	10,5
Kirsch (Sacch. Chodati)	46,2	38,5	15,3
Rum Martinique d'origine	48,0	40,0	12,0
Jamaica Rum	55,6	33,3	11,1

Ungefähr die Hälfte der höhern Alkohole findet sich in der 1. Fraktion, ca. 40‰ in der zweiten und etwa 10‰ in der dritten. Stellt man diesen Destillationsverlauf graphisch dar, indem man die drei Fraktionen als Abscissen und die zugehörigen ‰ höhere Alkohole als Ordinaten aufträgt, so ergeben sich folgende Kurvenbilder:

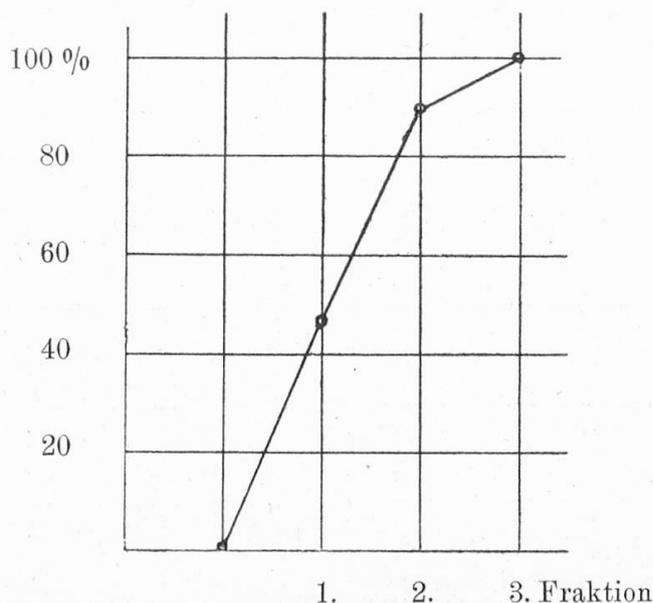


Diese 3 Kurven und auch die aller übrigen untersuchten Branntweine verlaufen so ähnlich, dass aus ihrer Form nicht auf die betreffende Branntweinsorte geschlossen werden kann.

Aber auch *Isoamyl-* und *Isobutylalkohol*, sowie Gemische Beider destillieren — in 40⁰/₀igem Alkohol gelöst — in gleicher Weise und liefern mit den obigen übereinstimmende Kurven.

Die von mir als Typlösung vorgeschlagene Mischung von *Isoamyl-* und *Isobutylalkohol* z. B. ergibt das folgende Bild (S. 114).

Infolge dieses gleichmässigen Destillationsverlaufes ist die Fraktionierung nicht geeignet, die Zusammensetzung der höhern Alkohole in den Branntweinen aufzuklären. Deshalb erschien es mir aussichtslos, die Versuche in dieser Richtung weiterzuführen, so dass ich sie hier abbrach.



Bevor ich nun die positiven Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammenstelle, möchte ich meinem Kollegen, Herrn Dr. *von Fellenberg*, für seine wertvollen Anregungen bestens danken.

Meine Vorschläge zur Abänderung und Vereinfachung der colorimetrischen Bestimmungsmethode der höhern Alkohole in Branntweinen formuliere ich wie folgt:

Schlussätze.

1. Die Aufspaltung der Acetale mit Schwefelsäure ist unnötig.
2. Die nach der Zerstörung der Aldehyde und Terpene verbleibende alkalische Lösung muss schwach angesäuert werden, damit sie ruhig destilliert.
3. Das zur colorimetrischen Prüfung gelangende Destillat wird auf einen Alkoholgehalt von 10 Vol. $\%$ gebracht.
4. 5 cm³ des so verdünnten Destillats werden mit 1 cm³ 1 $\%$ iger alkoholischer Salicylaldehydlösung und 4 cm³ Wasser versetzt und wie bisher weiter behandelt.
5. Als Vergleichstyp dient eine Lösung, welche 10 Vol. $\%$ Aethylalkohol, 1,5 Vol. $\%$ Isoamyl- und 0,5 Vol. $\%$ Isobutylalkohol (beide bezogen auf absoluten Alkohol) enthält.