

dass die Reichl'sche Reaction durch die Entstehung von Furfurol beim Kochen des Gummi mit Salzsäure zu Stande kommt. Wiesner⁹⁾ nahm, nebenbei bemerkt, die erwähnte Reaction für ein Gummiferment in Anspruch und wollte mit derselben die Anwesenheit eines solchen in der Gerste nachgewiesen haben. Die Unhaltbarkeit dieser Annahme legte vor Kurzem Reinitzer dar, welcher erklärte, dass die von Wiesner dem Ferment beigelegte Reaction von einem Kohlenhydrat hervorgebracht werde. Nun hier liegt ein Bestandtheil der Gerste vor, den man füglich als ein Gummi bezeichnen kann, welcher die Reichl'sche Reaction in ausgezeichneter Weise gibt.

Solche Gummi mit den angegebenen Eigenschaften finden sich zweifellos in sämtlichen Getreidearten. Auch aus der Hefe konnte nach dem Kochen derselben mit Wasser auf die oben beschriebene Weise ein Gummi isolirt werden.

Selbstverständlich ist man vorläufig nicht in der Lage, dem in der Gerste und im Bier vorkommenden Körper einen bestimmten Namen zu geben. Dazu müssen die Eigenschaften desselben noch eingehender studirt werden. Vorläufig dürfte es sich empfehlen, denselben als Gerstengummi zu bezeichnen.

Ob oder inwieweit dieses Gummi identisch oder verwandt ist mit O'Sullivan's α - und β -Amylan, ist ebenfalls noch unentschieden. O'Sullivan gibt diesen Substanzen die Formel $C_6 H_{10} O_5$, während das vorliegende Gummi aller Wahrscheinlichkeit nach ein Polysaccharid der Gruppe mit fünf Kohlenstoffatomen ($n C_5$) ist. Die Amylane drehen allerdings auch links (α -Amylan $[\alpha]_D = -24^\circ$, β -Amylan $= -73^\circ$), liefern jedoch nach O'Sullivan mit Säuren Dextrose. Auf die Bedeutung dieser Gummi-substanzen als Bestandtheile des Bieres soll an einem andern Orte näher eingegangen werden.

München, im Juli 1890. Gährungschemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Die Bestimmung von Fuselöl im Spiritus.

Von

A. Stutzer und O. Reitmair.

Unsere Veröffentlichungen im Jahrg. 1886 des „Repertor. für analyt. Chemie“ schlossen mit dem Ergebniss ab, dass von den Verfahren, welche zur Ermittlung des Fuselöls

⁹⁾ Z. ges. Brauw. 1885, 365.

gehaltes in Trinkbranntweinen in Vorschlag gebracht wurden, nur zwei brauchbar sind, nämlich das Schüttelverfahren nach Roese (in der von uns vorgeschlagenen Modification) und die Bestimmung des Fuselöls im Capillarimeter nach J. Traube. Hierbei wurde bemerkt, dass die letzte Methode zu hohe Resultate geben kann, wenn grössere Mengen ätherischer Öle im Brantwein enthalten sind. Verschiedene Fachgenossen bestätigten unsere bezüglichen Erfahrungen und wurde von diesen das von uns angegebene Verfahren beibehalten (vgl. Mayrhofer, Ber. VI. Vers. d. f. Vereinig. Bayr. Vertr. d. angew. Chemie 1887 S. 116). Sehr eingehende Untersuchungen sind im folgenden Jahre im Reichsgesundheitsamte von E. Sell¹⁾ ausgeführt, welche ebenfalls ergaben, dass die Methode Roese (Modification: Stutzer-Reitmair, Apparat Herzfeld) den Vorzug vor allen anderen Methoden verdient. Die Handhabung der Apparate und die Ausführung der Untersuchung ist nach Ansicht von E. Sell zwar einfacher beim Capillarimeter von Traube, jedoch die Bestimmung kleiner Mengen von Fuselöl nach der Roese'schen Methode wesentlich genauer.

Der inzwischen von J. Traube empfohlenen stalagmometrischen Methode glaubt Sell bezüglich ihrer Anwendbarkeit die letzte Stelle anweisen zu müssen.

W. Fresenius hat in neuerer Zeit eine Arbeit veröffentlicht über die Bestimmung des Fuselöls in Sprit, Cognac, Arrac und anderen hochprozentigen Spirituosen (Z. anal. 29 S. 283). Derselbe bediente sich vorzugsweise der Methode Roese, unter Benutzung eines grossen Schüttelapparates, jedoch auch der beiden Traube'schen Apparate. Fresenius spricht sich nicht näher darüber aus, welches von den 3 Verfahren das zuverlässigste ist, glaubt indess, dass bezüglich der Handhabung das Stalagrometer gewisse Vorteile besitze, falls der betreffende Chemiker nur selten Fuselölbestimmungen auszuführen habe. Auffallend ist die Beobachtung, dass die als rein im Handel vorkommenden Spritsorten ein verschiedenes Verhalten zeigten und sagt Fresenius: „Diese Beobachtungen lassen, sofern keine Versuchsfehler vorliegen, fast nur die Erklärung zu, dass in den Spritsorten, die bei der Roese'schen und Traube'schen Methode negative Werthe liefern, irgend ein Bestandtheil mit umgekehrter Wirkung wie Fuselöl vorhanden ist. Sollte sich diese Vermuthung bestätigen, so würde dadurch natürlich die ganze Grundlage der beiden

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte Bd. 4; d. Z. 1888 S. 588.

Methoden erschüttert erscheinen, da bei beiden die Vergleichung mit einem Alkohol nicht wohl zu entbehren ist und weil, was noch viel wichtiger sein dürfte, einem Sprit mit scheinbar negativem Fuselölgelb eine gewisse Menge Fuselöl zugesetzt werden oder beigemischt sein kann, ohne dass diese physikalischen Methoden seine Entdeckung ermöglichen.“

Die Ermittelung des Fuselöls haben wir einer neuen Prüfung unterzogen und stellten wir uns die Aufgabe, den Fuselgehalt nicht nur in Trinkbranntweinen, sondern auch in hochprozentigen Spritsorten mit grösserer Genauigkeit als bisher aufzufinden. Für die Untersuchung von Sprit dürften die bisher für Trinkbranntwein angewendeten Verfahren zu ungenaue sein. Man beachte, dass der Raffinationswerth der Spritsorten durch ganz minimale Mengen von Fusel beeinflusst wird, und bei der Untersuchung eines Sprits mit ungefähr 95 Proc. Alkohol durch die erforderliche Verdünnung auf 30 oder 20 Volumproc. kleine Beobachtungsfehler 2,5 bis 3 mal so gross werden wie bei einem Trinkbranntwein mit 30 bis 40 Proc. Alkohol. E. Sell ist zwar der Ansicht, dass man im Roese-Herzfeld'schen Apparat noch 0,01 cc Chloroformvermehrung mit Sicherheit ablesen könne. Bei Benutzung des Herzfeld'schen Apparates und auf 100prozentigen Alkohol berechnet, entspricht dies 0,022 Volumprocents Fuselöl. Da nun, wie schon bemerkt, bei Untersuchung von hochprozentigem Sprit die Beobachtungsfehler 2,5 bis 3 mal so gross sind, wie bei der Prüfung gewöhnlicher Trinkbranntweine, kann es vorkommen, dass der eine Chemiker einen Sprit für fuselfrei erklärt, der andere nahezu 0,10 Proc. Fusel darin nachweist. Bei unseren neueren Untersuchungen bedienten wir uns sowohl des Traube'schen Capillarimeters, wie auch des Schüttelapparates nach Roese. Das Capillarimeter glaubten wir speciell bei Sprituntersuchungen vielleicht mit besserem Erfolg als bei den Trinkbranntweinen anwenden zu können, weil bei ersteren der störende Einfluss von ätherischen Ölen nicht vorhanden ist. Bei der Schüttelmethode benutzten wir den neulich von W. Fresenius beschriebenen Apparat. Wir hatten diesen vor einigen Jahren im Wiesbadener Laboratorium kennen gelernt. Eine Eintheilung des kleinen Apparates in 0,02 cc, wie sie Windisch vorschlägt (d. Z. 1889, 427), hat gewisse Bedenken, weil in dem engeren Rohr die Sammlung des Chloroforms ziemlich lange dauert und die Reinigung des Rohrs Schwierigkeiten verursacht. Da ausser-

dem die Genauigkeit des grösseren Apparates eine $2\frac{1}{2}$ mal so grosse ist, wie bei den früher gebräuchlichen, ist jetzt eine Volumvermehrung von 0,05 cc gleichwertig mit einer solchen von 0,02 cc im Apparat von Windisch.

Eine genauere Bestimmung des Fuselölgehaltes versuchten wir ferner dadurch zu ermöglichen, dass das Fuselöl im Sprit angereichert wurde unter Entfernung eines Theiles des reinen Alkohols. Dies gelang am Besten durch fractionirte Destillation des hochprozentigen Alkohols, im Bedarfssfalle bei Gegenwart von calcinirter Potasche als Entwässerungsmittel. Eine Concentration auf das Zehnfache konnte dadurch erreicht werden, wenn der Fuselgehalt des Sprits 0,10 Proc. nicht überstieg. Der Siedepunkt war nur wenig höher als derjenige des absoluten Alkohols (etwa 78,5 bis 78,7°) und blieb constant bis fast zu Ende der Destillation. Die Destillate zeigten einen Alkoholgehalt von 95 bis 96 Vol.-Proc. Über die Ausführung der Destillation siehe weiter unten.

Allgemeine Bemerkungen über die Schüttelmethode unter Benutzung des grossen Apparates.

Zur Berechnung des Fuselgehaltes hatten wir seinerzeit vorgeschlagen, die Differenz der Chloroformvolumina, welche aus der Untersuchungssubstanz und derjenigen aus reinem Alkohol (Basis) erhalten wird, als Volumvermehrung anzusprechen, und wir hatten festgestellt, dass je 0,1 Proc. Amylalkohol einem Steigen des Chloroformvolumens um 0,15 cc entspricht. (Mit Ausnahme des ersten Zehntelproc. Amylalkohol, welches 0,2 cc entsprach. Diese Ausnahme wurde durch die Untersuchungen im Kaiserlichen Gesundheitsamte nicht bestätigt.) Für die Ablesung des Chloroformvolumens bei einer Temperatur, welche von + 15° abweicht, hatten wir eine Temperatur-Correction von + 0,1 cc für je - 1° und umgekehrt - 0,1 cc für je + 1° vorgeschlagen. Diese Temperaturcorrection wurde bei den Ermittlungen im Kaiserlichen Gesundheitsamte nicht benutzt und daselbst stets genau bei 15° abgelesen.

Die Verzichtleistung auf die Temperatur-correction bedingt sehr erhebliche Zeitverluste und ist es jedenfalls von Vortheil, wenigstens Abweichungen von Zehntelgraden bei der Ablesung zu gestatten und dann eine Umrechnung auf die Normaltemperatur vorzunehmen.

Besonders bei Benutzung des grossen Schüttelgefäßes soll das Chloroform (=50cc) beim Eingießen in das trockene Gefäß

möglichst genau 15° haben. Ebenfalls die 250 cc des alkoholischen Destillats (von 0,9656 sp. G.). Der Kühlflüssigkeit gibt man am besten eine Temperatur, welche wenige Zehntel Grade unter 15° liegt. Je nach der Luftwärme erhält man nach dem Schütteln eine Ablesungstemperatur, welche entweder wenige Zehntel Grade über oder unter 15° ist. Eine Temperaturänderung der Kühlflüssigkeit während der Operation ist nicht zulässig.

a. Die Temperaturcorrection. Zur Feststellung der Temperaturcorrection sind mehrere Versuche gemacht. In den Apparat wurden 50 cc Chloroform gebracht, dann 250 cc der alkoholischen Flüssigkeit darauf gegossen und diese mit je 2,5 cc Schwefelsäure²⁾ von 1,286 sp. G. versetzt. Nach wiederholtem Umschütteln entfernen wir in dem Augenblicke, als die Chloroformschicht sich vollständig und scharf abgesetzt hatte, den Stopfen des Schüttelgefäßes und führten ein Normalthermometer ein. Dasselbe zeigte $15,2^{\circ}$. Das Volumen des Chloroforms war = 54,70 cc. Das Umschütteln ist öfter wiederholt und darnach in gleicher Weise die Messung der Temperatur und die Ablesung des Chloroformvolumens vorgenommen.

$$\begin{aligned}t &= 15,5^{\circ}, V = 54,75 \text{ cc}, \\t &= 15,8^{\circ}, V = 54,80 \text{ cc}.\end{aligned}$$

Die den Apparat umgebende Flüssigkeit wurde abgekühlt und durch oftmaliges Umrühren gemischt. Beim Verweilen des gefüllten Apparates im Kühlwasser schüttelten wir von Zeit zu Zeit, lasen nach klarer Trennung beider Flüssigkeitsschichten wieder ab und machten hierbei folgende Beobachtungen:

$$\begin{aligned}t &= 14,1^{\circ}, V = 54,58, \\t &= 14,4^{\circ}, V = 54,61, \\t &= 14,7^{\circ}, V = 54,66, \\t &= 14,9^{\circ}, V = 54,68, \\t &= 15,0^{\circ}, V = 54,69, \\t &= 15,3^{\circ}, V = 54,72.\end{aligned}$$

Das Schüttelgefäß wurde hierauf über Nacht im Kühlzylinder belassen und am nächsten Morgen nach wiederholtem Umschütteln ohne weiteres Abkühlen Ablesungen gemacht.

$$\begin{aligned}t &= 19,3^{\circ}, V = 55,56, \\t &= 19,4^{\circ}, V = 55,56.\end{aligned}$$

Ohne Rücksicht auf den Ablesungsfehler (es konnten Hundertstel Cubikcentimeter nur geschätzt werden) berechnet sich die

²⁾ Die Menge der Schwefelsäure ist bei der Ausschüttlung insofern von Einfluss, als dadurch der Alkoholgehalt herabgedrückt wird. Reiner Alkohol von 30 Vol.-Proc. gab bei Zusatz von 2,5 cc Schwefelsäure 54,53 cc Chloroformvolumen bei 15° , bei Zusatz von 1 cc Schwefelsäure 54,60 cc Chloroformvolumen.

Temperaturcorrection für den grossen Temperaturunterschied von $4,4^{\circ}$ (zwischen 15° und $19,4^{\circ}$) auf 0,87 cc, also im Durchschnitt für 1° auf 0,2 cc. Für den kleineren Temperaturunterschied von $0,8^{\circ}$ (zwischen 15° und $15,8^{\circ}$) auf 0,11 cc oder für $0,1^{\circ}$ auf 0,014 cc, für den Unterschied von $0,9^{\circ}$ (zwischen $14,1^{\circ}$ und 15°) auf 0,11 oder für $0,1^{\circ}$ auf 0,012 und für die kleinen Temperaturunterschiede bis zu $0,5^{\circ}$ (zwischen $14,5^{\circ}$ und 15° , sowie zwischen $15,0^{\circ}$ und $15,5^{\circ}$) im Mittel auf 0,010 cc für $0,1^{\circ}$.

In ähnlicher Weise wurden noch mehrere Versuche ausgeführt und schliesslich die Temperaturcorrection auf 0,01 cc für $0,1^{\circ}$ festgesetzt, wobei als weiteste Grenze ein Schwanken der Temperatur zwischen $14,5^{\circ}$ und $15,5^{\circ}$ angenommen wurde; die Ablesungen sind jedoch möglichst bei 15° vorzunehmen. Bei jeder Bestimmung ist mindestens dreimal nach vorhergehendem Schütteln der Flüssigkeit abzulesen.

b. Die Feststellung der Basis mit reinem Alkohol. Drei aus verschiedenen Bezugsquellen stammende Sorten von Alkohol A, B und C, von denen zwei als „reinst“ und „absolut“ für das Laboratorium bezogen wurden, und die dritte als „rein“ von 96 Vol.-Proc. dienten zu den folgenden Versuchen.

Das Chloroform war von Merck in Darmstadt als Chloroform puriss. gekauft und ist in unserem Laboratorium nicht weiter gereinigt. Die wässrige Ausschüttung desselben gab sehr schwache Jodoformreaction. Die Alkohole A, B und C sind zunächst ohne vorherige Destillation auf 30 Vol.-Proc. verdünnt. Die Controle des spec. Gewichtes erfolgte mit einer Reimann'schen oder mit einer grossen Westphal'schen Wage (mit Gewichten für die 4. Decimale) und wurde die Verdünnung als genügend genau erachtet, wenn der für $+ 15^{\circ}$ berechnete Gehalt zwischen 29,95 und 30,05 Vol.-Proc. Alkohol schwankte.

Bei Ablesung des Chloroformvolumens betragen die Abweichungen bei drei aufeinander folgenden Durchschüttelungen nicht mehr als 0,03 cc.

		$V_{15} =$ Chloroformvolum bei der Normaltemperatur
A.	reinster absoluter Alkohol	54,63 cc 54,64
B.	reinster absoluter Alkohol	54,60 54,60
C.	reiner Alkohol von 96 Vol.-Proc.	54,62 54,65 54,64

Dieselben Alkoholsorten wurden unter Beigabe von KOH destillirt und die Destillate in gleicher Weise ausgeschüttelt.

	V ₁₅ =
A.	54,63 cc
B.	54,60

Von dem mit C bezeichneten Alkohol sind sodann 1000 cc ohne weitere Zusätze in einen 2 l fassenden Fractionskolben gefüllt und ist der Alkohol langsam aus dem Salzbade abdestillirt. Je 100 cc wurden einzeln aufgefangen. Nach Beendigung der Destillation füllten wir 200 bis 300 cc Wasser in den leeren Kolben und destillirten weiter, bis die Flüssigkeit einen gleichbleibenden Siedepunkt hatte. Die Differenz zwischen diesem constanten Siedepunkte und 100° wurde als Correction den bei den einzelnen Fractionen gefundenen Siedepunkten zugezählt, um direct vergleichbare, vom Barometerstand unabhängige Angaben zu erhalten. Das wässrige Destillat vereinigten wir mit der jeweiligen letzten Fraction. Der Siedepunkt des Alkohols war bei allen Fractionen gleichbleibend (78,6°). Erst während des Übergehens der letzten Tropfen stieg derselbe auf 79,5°.

Die einzelnen Fractionen wurden gesondert auf 0,9656 spec. Gew. gebracht und mit Chloroform in der oben angegebenen Weise ausgeschüttelt. Ergebnisse:

Alkoholsorte C.

No. der Fraction	V ₁₅ =	Im Mittel
1	54,82 cc	
2	54,69	
3	54,74	54,74
4	54,71	
5	54,57	
6	54,53	
7	54,50	54,51
8	54,47	
9	54,50	
10	54,72	54,72
Mittel aller Bestimmungen		54,625

Die Fractionen 5 bis 9 ergaben also eine wesentlich niedrigere Chloroformzahl als der Vorlauf und Nachlauf und schien demnach der als rein bezogene Alkohol flüchtige Verunreinigungen zu enthalten. Auffallend ist es, dass die 4 ersten Fractionen und später nur die letzte höhere Chloroformzahlen gaben. Diese Beobachtung steht nicht im Einklang mit der gewöhnlichen Annahme, dass die Menge der Vorlaufproducte im Spirit sehr gering ist gegenüber den Nachlaufproducten, und die Abscheidung der ersten leichter und rascher erfolge.

Die übrigen zwei Alkoholsorten wurden nun ebenfalls fractionirt destillirt, und die 6. und 10. Fraction untersucht.

Alkoholsorte	6. Fraction	10. Fraction
A.	54,50	54,69
B.	54,50	54,70

Aus diesen Zahlen lässt sich folgern, dass man die Ermittlung der Basis, welche die Grundlage der ganzen Methode bildet, am sichersten ausführt, indem man den dazu benötigten Alkohol selbst durch fractionirte Destillation herstellt, oder zu diesem Zwecke ein später zu erwähnendes, gleichbedeutendes, aber schneller zum Ziele führendes Auskunftsmittel wählt.

c) Die Volumvermehrung des Chloroforms durch Amylalkohol. Mischungen von reinstem Amylalkohol mit wässrigem Äthylalkohol sollten dazu dienen, die bisher erreichbare Genauigkeit der Methode zu erproben, bevor Versuche zur Anreicherung der Untersuchungsflüssigkeit an Amylalkohol und die Verschärfung der Genauigkeit nach dieser Richtung hin unternommen wurden.

Von dem im Obigen mit A bezeichneten absoluten Alkohol wurde eine grössere Menge auf genau 30 Vol.-Proc. verdünnt und andererseits eine Mischung hergestellt, die genau 1,0 Vol.-Proc. Amylalkohol enthielt und ebenfalls ein spec. Gew. von 0,9656 bei + 15° zeigte. Durch die Vereinigung beider Flüssigkeiten in bestimmten Verhältnissen erhielten wir Lösungen von gewünschtem Gehalt an Amylalkohol. Das spec. Gew. derselben wurde ab und zu controlirt. Dieses war jedesmal, der Genauigkeit der Bestimmung des spec. Gew. entsprechend, zwischen 29,95 und 30,05 Vol.-Proc. Die Ausschüttung von je 250 cc dieser Mischungen mit 50 cc Chloroform und 2,5 cc Schwefelsäure (von der früher von uns angegebenen Concentration) erfolgte in der oben angegebenen Weise.

Die Flüssigkeit enthielt Vol.-Proc. Amylalkohol	Volumen bei Normaltemperatur == V ₁₅ . Erste Versuchsreihe	Volumen bei Normaltemperatur == V ₁₅ . Zweite Versuchsreihe
0	54,64	54,63
0,02	54,72	54,71
0,04	54,78	54,72
0,06	54,84	54,85
0,08	54,91	54,92
0,10	54,99	55,00
0,20	55,36	55,35
0,50	56,48	56,47
1,00	58,32	58,31

0,01 cc Differenz im Chloroformvolumen entspricht 0,0028 Proc. Amylalkohol. Darnach

lassen sich mit dem benutzten Apparat 0,02 Proc. Amylalkohol bestimmen, denn die Differenz der Chloroformvolumina für je 0,02 cc Amylalkohol beträgt 0,074 cc. Dagegen sind 0,01 Proc. Amylalkohol, entsprechend einer Differenz der Chloroformvolumina von 0,037 cc als Ablesungsfehler zu betrachten.

Die zur Ausschüttelung gelangende Flüssigkeit von 30 Vol.-Proc. Alkohol beträgt mehr als die dreifache Menge des ursprünglichen Sprits oder Alkohols. Es lassen sich in diesem letzteren also 0,06 Proc. mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, und zwar im günstigsten Falle. Bisweilen wird man bei Vorhandensein von $\frac{1}{10}$ Proc. Fuselöl noch im Zweifel darüber sein, ob man es überhaupt mit fuselfreiem oder fuselhaltigem Sprit zu thun hat, wenn der bei der Bestimmung der Basis sich ergebende Beobachtungsfehler sich noch hinzugesellt.

Hierzu bemerken wir, dass der von uns verwendete grosse Apparat in 0,10 cc eingeteilt war. Die Zwischenräume zwischen je 0,1 cc hatten an dem Glasrohr eine Länge von 0,9 mm. Den am Schluss unserer Mittheilungen empfohlenen Apparat mit einer Theilung der Scala in 0,05 cc besassen wir damals noch nicht. Bei diesem neuesten Apparat nehmen die Zwischenräume zwischen je 0,1 cc an der Scala einen Raum von 2,7 mm ein und erreicht man daher bei den Ablesungen jetzt die 3fache Sicherheit, wie früher.

2. Die Anreicherung geringer Mengen von Fuselöl im Sprit durch fractionirte Destillation.

Die Annahme, dass hochprozentiger Sprit durch fractionirte Destillation sich entfuseln lässt, ist oft besprochen. Ob dabei Anteile gewonnen werden können, die absolut frei sind von höheren Alkoholen, wurde bisher nicht bewiesen, weil keine Untersuchungsmethode bekannt war, welche gestattet hätte, Spuren von Amylalkohol im Äthylalkohol sicher nachzuweisen. Einer der früheren Nachweise von Fuselöl besteht in der Oxydation des Amylalkohols zu Iso-Valeriansäure, Bindung derselben an eine Base, Wägung dieses Salzes und Berechnung des Molekulargewichts. Die Trennung des Amylalkohols vom Äthylalkohol durch Ausschütteln mit Chloroform und Waschen des Chloroforms mit Wasser, wie dies z. B. von Marquardt versucht wurde, ist quantitativ nicht durchführbar.

Unsere Chloroform-Schüttelmethode erlaubt uns jedoch, sehr geringe Unterschiede im Amylalkoholgehalt des Sprits oder Äthylalkohols festzustellen und es bleibt uns dieser Weg, um — bei Ausschliessung

anderer Einflüsse — die Wirkung der fractionirten Destillation hochprozentigen Alkohols bei Zusatz verschiedener Mengen reinen Amylalkohols zu erproben.

Durch wiederholte fractionirte Destillation von hochprozentigem Äthylalkohol werden ohne Zweifel Producte sich gewinnen lassen, welche auf diesem Wege nicht weiter gereinigt werden können. Wir müssen dieselben als fuselfrei betrachten, solange es nicht gelingt, höhere Alkohole darin nachzuweisen und dürfen nur ein solches Product zur Feststellung der Basis für das Schüttelverfahren oder die capillarimetrische Methode benutzen. Um jedoch zugesetzte bekannte Mengen von Amylalkohol im Äthylalkohol wieder aufzufinden, ist es nicht nötig, so höchst gereinigten Alkohol zu verwenden, man braucht nur die Ergebnisse des Schüttelverfahrens der gleichen Fractionen des unvermischten Alkohols mit denen der Amylalkoholmischungen zu vergleichen.

Es wurden bei den folgenden Versuchen demgemäß genau bestimmte Mengen von reinem Amylalkohol zu dem vorerwähnten Alkohol C zugesetzt und auf diese Weise Mischungen hergestellt, welche 0,10 bez. 0,05 und 0,02 Vol.-Proc. Amylalkohol enthielten. Stets sind 1000 cc einer solchen Mischung fractionirt destillirt und das Destillat von 100 cc zu 100 cc getrennt aufgefangen. Die Siedepunkte der ersten 9 Fractionen waren jedesmal constant zwischen 78,5° und 78,7°.

Fraction	Der zur fractionirten Destillation gelangende ursprüngliche Alkohol enthielt Amylalkohol			
	a. 0,10 Vol.- Proc.	b. 0,05 Vol.- Proc.	c. 0,02 Vol.- Proc.	d. ohne Zusatz
	V ₁₅ = cc	V ₁₅ = cc	V ₁₅ = cc	V ₁₅ = cc
1	54,80	—	—	54,82
5	54,56	—	—	—
7	54,51	—	—	—
8	54,53	—	—	—
9	54,50	54,52	54,51	54,50
10	55,74	55,09	54,82	54,72

Die Differenz zwischen V₁₅ der 9. und 10. Fraction beträgt:
1,24 | 0,57 | 0,31 | 0,22

Für je 0,01 cc Volumendifferenz sind nach den früheren Bestimmungen 0,0028 Vol.-Proc. Amylalkohol zu rechnen; dies gibt in den zur Ausschüttelung gelangenden Flüssigkeiten für a) 0,347 b) 0,161 c) 0,087 d) 0,062 Proc.

Durch Verdünnung der einzelnen Fractionen wurden jedesmal ziemlich genau 320 cc erhalten, daraus berechnet sich die in der Fraction enthaltene Menge Amylalkohol zu a) 1,1104 cc b) 0,5152 cc c) 0,2784 cc d) 0,1984 cc.

Um zu berechnen, wie viel von der zugesetzten Menge Amylalkohol wiedergewonnen wurde, ist von dem jeweiligen Resultat die unter d) ermittelte Menge in Abzug zu bringen, dies ergibt:

a) 0,9120 cc b) 0,3168 cc c) 0,0800 cc d) 0,0000 cc.

Es sind also bei den fractionirten Destillationen obige Mengen in der 10. (letzten) Fraction aufgefunden, und folgende Mengen schon in den früheren 9 Fractionen mitübergangen, bez. durch Ablesungsfehler als verloren zu betrachten:

0,0880 cc 0,1832 cc 0,1200 cc

oder in Vol.-Proc. der angewandten Flüssigkeitsmengen:

0,009 0,018 0,012.

Der Fehler einer solchen Bestimmung beträgt demnach 0,009 bis 0,018 Vol.-Proc. Amylalkohol, den Verlust bei der fractionirten Destillation von 1 l und sämtliche Beobachtungsfehler eingerechnet, sofern man nur die zuletzt übergehenden 100 cc auf 30 Vol.-Proc. verdünnt und zur Ausschüttung gelangen lässt. Etwaige Differenzen, die durch Beobachtungsfehler veranlasst sind, werden durch Benutzung des vorhin erwähnten, verbesserten Apparates sich jedenfalls erheblich vermindern, und dadurch die Genauigkeit der Bestimmungen noch weiter zunehmen. Nach einigen vorläufigen Versuchen zu urtheilen, scheint ferner, bei sehr geringem Fuselgehalt des Sprits, eine grössere Genauigkeit dadurch erzielt werden zu können, dass man nicht 1, sondern 2 oder 3 l Sprit fractionirt destillirt und in den zuletzt erhaltenen 100 cc das Fuselöl bestimmt.

Zur Beantwortung der Frage, wie weit die Trennung des Amylalkohols vom Äthylalkohol gelingt, wenn kein höchst- oder hochprozentiger Sprit vorliegt, und wiefern Entwässerungsmittel die Trennung beeinflussen, ist der in letzter Tabelle erwähnte Versuch a wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dass dem Gemisch, welches 0,10 Vol.-Proc. Amylalkohol enthält, 200 cc Wasser zugesetzt wurden, also eine Flüssigkeit zur fractionirten Destillation gelangte, welche nicht 96, sondern nur 80 Vol.-Proc. Alkohol enthielt (Versuch e). Bei einem anderen Versuch (f) setzten wir demselben verdünnten Sprit vor der fractionirten Destillation 50 g reine calcinirte Potasche hinzu, und bei dem Versuch g 150 g Potasche. Die einzelnen Fractionen zeigten bei Beginn des Überdestillirens von Alkohol folgende Siedepunkte:

	e. Alkohol von 80 Proc. ohne Potasche	f. derselbe mit 50 g Potasche	g. derselbe mit 150 g Potasche
1	79,3°	78,8°	78,6°
2	79,4	79,0	78,6
3	79,6	79,0	78,6
4	79,8	79,1	78,6
5	79,9	79,2	78,6
6	80,0	79,3	78,6
7	80,1	79,4	78,6
8	80,2	79,5	78,6
9	80,7	79,7	78,6
10	81,2	79,9	78,7

Die einzelnen Fractionen von g enthielten 95 bis 96 Vol.-Proc. Alkohol und wurden als 10. Fraction ungefähr 100 cc Destillat gewonnen. Die Destillate von f hatten einen geringeren Alkoholgehalt und diejenigen von e waren noch wasserhaltiger. Deshalb wurde nach der 10. Fraction von e und f noch eine 11. Fraction aufgefangen. Die 11. Fraction zeigte anfänglich einen Siedepunkt von 81,3° bez. 80,2°. Die Chloroformausschüttung ergab Folgendes:

Fraction	e. Alkohol von 80 Vol.-Proc. und mit 0,10 Proc. Aethylalkohol, ohne Potasche $V_{15} =$ cc	f. mit 50 g Potasche $V_{15} =$ cc	g. mit 150 g Potasche $V_{15} =$ cc
9	54,63	54,55	54,51
10	54,64	54,69	55,76
11	55,13	55,71	—

Die Menge der auf 30 Vol.-Proc. verdünnten Flüssigkeit betrug bei der letzten Fraction von

e) 320 cc f) 260 cc g) 310 cc.

Wird hiervon die bei d ermittelte Chloroformvolumvermehrung für die letzte Fraction des verwendeten Alkohols in Abzug gebracht = 54,72, so ergibt sich als Differenz

e) 0,41 cc f) 0,99 cc g) 1,02 cc.

Dem entspricht ein Amylalkoholgehalt (im 30 proc. Alkohol) von:

0,1148 Proc. 0,2772 Proc. 0,2856 Proc.

Die in der letzten Fraction enthaltene Menge Amylalkohol ist demnach bei:

e) 0,368 cc f) 0,721 cc g) 0,885 cc

und der Verlust an Amylalkohol:

0,632 cc 0,279 cc 0,115 cc,

oder in Vol.-Proc. der jeweils angewandten Alkoholmenge von 1200 cc (80 prozentigem Sprit):

0,053 0,023 0,01.

Hieraus geht hervor, dass bei Anwendung eines Entwässerungsmittels auch aus niedrig-prozentigem Sprit fast die ge-

sammte Menge Amylalkohol durch fractionirte Destillation in den letzten Antheilen abgeschieden werden kann. Es ist jedoch ein erheblicher Überschuss des Entwässerungsmittels nothwendig und kann die Menge desselben nach dem Alkoholgehalte des zu untersuchenden Sprits bemessen werden. Da der grösste Theil des vorhandenen Amylalkohols bis zum Ende der Destillation im Fractionskolben verbleibt, ist es erforderlich, auf die Potasche, welche als trocken erscheinender Kuchen in dem Kolben sich befindet, Wasser zu giessen und von diesem noch mindestens 100 cc nachzudestilliren. Der hochsiedende Amylalkohol geht dann vollständig in das Destillat über³⁾), welches letztere zum Verdünnen der letzten Fraction verwendet wird. Diese letzten Antheile destillire man über freier Flamme oder aus dem Paraffinbad. Für die fractionirte Destillation des eigentlichen Sprits empfehlen wir ein Salzbad anzuwenden. Der Verlust an Amylalkohol, welcher bei der fractionirten Destillation in Gegenwart von Potasche (als Entwässerungsmittel) zu erwarten ist, beträgt also ungefähr 0,01 Vol.-Proc. von der wirklich vorhandenen Menge Amylalkohol. — W. Fresenius (a. a. O.) sagt: „Der Geruch direct, oder (nachdem man eine Probe fractionirt destillirt hat) derjenige der einzelnen Destillate gibt in den meisten Fällen viel sicherere Auhaltspunkte zur Beurtheilung der Anwesenheit oder Abwesenheit von Fuselöl, als die chemischen bez. physikalischen Prüfungsmethoden“. Diese Ansicht ist durch die Ergebnisse unserer Versuche hinfällig geworden.

Sobald in einem Theile der zu prüfenden Flüssigkeit Amylalkohol durch den Geruch nachgewiesen werden kann, ist er nach unseren vorigen Ausführungen quantitativ zu bestimmen. Wir glauben sogar noch weiter gehen zu können und behaupten: Minimale, durch den Geruch nicht mehr erkennbare Mengen von Fuselöl lassen mit ziemlicher Genauigkeit quantitativ sich bestimmen. Handelt es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen von Fuselöl, so verwende man nicht 1, sondern 2 oder 3 l Spirit zur fractionirten Destillation.

3. Erfahrungen über die fractionirte Destillation von Spirit in Gegenwart grösserer Mengen von Amylalkohol.

Enthält der Spirit solche Mengen von Amylalkohol, dass ein sicherer Nachweis desselben auch ohne Anwendung der frac-

³⁾ Vgl. Pierre u. Puchot, C. r. 78, 599, 788. Der Siedepunkt des Amylalkohol-Wassergemisches war nach deren Versuchen 96°.

tionirten Destillation gelingt, so entspricht der durch die Verdünnung vergrösserte Untersuchungsfehler nach unseren obigen Ausführungen ungefähr 0,06 Vol.-Proc. Amylalkohol für den zu untersuchenden Spirit. Mit dieser Genauigkeit wird man sich bei fuselreicherem Spirit begnügen müssen. Die Trennung in fuselfreie und fuselhaltige Antheile durch eine einzige fractionirte Destillation wird bei wachsendem Gehalt des Sprits an Amylalkohol immer unvollständiger. Bei Destillation von 1000 cc Spirit mit 0,05 Vol.-Proc. Amylalkohol sind nur die letzten 50 cc fuselhaltig, bei 0,10 Vol.-Proc. ungefähr die letzten 100 cc, bei einem Gehalt von 0,15 Vol.-Proc. die letzten 300 cc, bei einem solchen von 0,20 Vol.-Proc. die letzten 500 cc. Enthält ein Spirit 0,50 Vol.-Proc. Amylalkohol, so ist schon im ersten Drittel des Destillats der übergehende Amylalkohol an dem Geruche erkennbar.

Daraus erklärt sich, dass die „Entfuselung durch fractionirte Destillation“ in der Praxis sehr beschränkte Erfolge aufweisen konnte und nur die Benutzung bester Rectificationsapparate (wenn nötig in Verbindung mit anderweitigen Entfuselungsmitteln) eine reichere Ausbeute an reinem Spirit liefert.

Das Traube'sche Entfuselungsverfahren des Ausschüttelns mit Salzlösungen, z. B. Ammonsulfatlösung, welches von demselben auch zur Anreicherung an Amylalkohol zwecks der Untersuchung vorgeschlagen wurde⁴⁾), erlaubt nur dann eine Abtrennung vollständig fuselfreier Antheile, wenn verhältnismässig grosse Mengen von Salzlösung angewendet werden. Um aus 1 l Spirit von 0,10 Vol.-Proc. Amylalkohol den letzteren in 100 cc alkoholischer Flüssigkeit abzuscheiden, wurden 15 l concentrirter Ammonsulfatlösung zum Schütteln verbraucht. Die Versuche sind deshalb nicht weiter fortgesetzt (vgl. S. 275 d. Z.).

4. Untersuchung verschiedener Proben von Feinspirit.

Unser Verfahren, durch fractionirte Destillation den Fuselgehalt anzureichern und dann das Fuselöl quantitativ zu bestimmen, ist vorläufig nur auf sehr fuselarmen Spirit anwendbar. Für eine solche Untersuchung reinerer Spritsorten bietet sich außer der Möglichkeit einer genauen und sicheren Ermittlung des Fuselöles noch ein weiterer

⁴⁾ Vierteljahrsschrift von Hilger 1888 S. 588 u. 590. (Die bezüglichen Angaben in Maercker: Handbuch der Spiritusfabr. 5. Aufl. 1890 S. 162 sind zu berichtigten.)

Vortheil, auf den wir hinweisen wollen. Aus vorstehenden Mittheilungen über die Untersuchung verschiedener Alkoholproben in reinem Zustande und in Mischung mit sehr wenig Amylalkohol ist zu ersehen, dass mittlere Fractionen gewonnen werden, welche nach dem Schütteln mit Chloroform eine constante Volumvermehrung zeigen. (Hierbei wird vorausgesetzt, dass stets ein Chloroform von gleicher Qualität Verwendung findet.) Man braucht bei der Sprituntersuchung also blos neben der Untersuchung der letzten (und bez. auch der vorletzten) Fraction eine Ausschüttlung einer mittlern Fraction vorzunehmen, um eine genauere Controle zur Feststellung der Basis zu haben, als dies mit einem als rein gekauften Alkohol möglich ist.

No. 1. Ia Kartoffelsprit, sogenannter Weinsprit, aus den mittelsten Antheilen einer Rectification, enthaltend 95,50 Vol.-Proc. Alkohol. 1000 cc desselben wurden mit 100 g entwässerter Potasche 2 bis 3 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann fractionirt destillirt. Der Siedepunkt blieb constant 78,7°, bis die letzten Tropfen übergingen. Die zurückbleibende Potasche ist mit Wasser übergossen und von diesem 100 cc nachdestillirt.

Letzte Fraction von 100 cc
abgelesenes Volum $V = 54,55$; $t = 14,9^\circ$
Volum bei Normaltemperatur . . $V_{15} = 54,56$ cc

Vorletzte Fraction von 100 cc
 $V = 54,50$ $t = 14,8^\circ$ ⁵⁾
 $V_{15} = 54,52$ cc

Die Chloroform-Volumvermehrung ist für beide Fractionen etwas gerüger als bei dem als reinst bezogenen Alkohol. Dagegen ergibt sich gegenüber der mittleren oder der vorletzten Fraction dieses letzteren jetzt eine Steigerung des Chloroformvolumens um 0,06 bez. um 0,02 cc. Da eine Vermehrung von 0,01 cc des Chloroformvolumens = 0,0028 Proc. Amylalkohol entsprechen, sind 0,02 cc = 0,0056 Vol.-Proc. Amylalkohol. Rechnen wir diese Zahl um auf 320 cc des verdünnten Destillates, so erhalten wir 0,01792 cc oder 0,0017 Vol.-Proc. Amylalkohol, eine Menge, welche gewiss innerhalb der zulässigen Versuchsfehler liegt und als zu unbedeutend vernachlässigt werden kann.

No. 2. Hochprozentiger Sprit, nach einem neuen Verfahren direct aus Maische hergestellt (Presshefefabrik), enthaltend:

95,65 Vol.-Proc. Alkohol.

1000 cc desselben wurden mit 100 g entwässerter Potasche destillirt. Der Siedepunkt blieb constant auf 78,8° bis zum Ende der letzten

Fraction. Die Behandlung ist die gleiche wie bei dem vorigen Sprit.

Letzte Fraction von 100 cc $V_{15} = 54,55$ cc. Darnach ist der Sprit ebenfalls als fuselfrei zu erklären. Die erste Fraction zeigte einen schwachen ätherischen Geruch. Gefunden wurde bei Untersuchung dieser ersten Fraction:

$$V_{15} = 54,69 \text{ cc.}$$

Die Ausschüttung des ursprünglichen Sprits ohne vorherige Destillation gab:

$$V_{15} = 54,71 \text{ cc.}$$

Nach der Destillation mit Ätzkali wurde erhalten:

$$V_{15} = 54,48 \text{ cc}$$

$$V_{15} = 54,51 \text{ cc.}$$

Darnach wäre es fehlerhaft, eine directe Fuselbestimmung im Sprit vorzunehmen, ohne eine Destillation mit Alkali vorhergehen zu lassen.

No. 3. Rectificirter Kornsprit enthielt:

95,20 Vol.-Proc. Alkohol.

1000 cc desselben wurden mit 100 g Potasche destillirt. Der Siedepunkt blieb constant auf 78,7° und stieg erst gegen Ende der letzten Fraction auf 79,2°.

Letzte Fraction (100 cc) $V = 54,49$ cc; $t = 14,9^\circ$,

$$\text{corrigit } V_{15} = 54,50 \text{ cc.}$$

$$V = 54,51 \text{ cc}; t = 15,1^\circ,$$

$$\text{corrigit } V_{15} = 54,50 \text{ cc.}$$

Vorletzte Fraction (100 cc) $V_{15} = 54,50$ cc. Der Sprit ist als vollständig fuselfrei zu erklären, besass jedoch keinen so reinen Geruch wie der vorige und gab bei Ausschüttung der auf 30 Vol.-Proc. verdünnten Flüssigkeit ohne vorherige Destillation:

$$V = 54,71$$

und nach Destillation mit Ätzkali:

$$V = 54,69.$$

Hieraus lässt sich folgern, dass der rectificirte Kornsprit Vorlaufsproducte enthielt, welche durch Destillation mit KOH nicht entfernt wurden.

Die ersten Anteile der fractionirten Destillation geben dementsprechend:

$$\text{Erste Fraction: } V_{15} = 54,80,$$

$$\text{Zweite } " \quad V_{15} = 54,72.$$

Aus diesen Zahlen dürfte hervorgehen, dass eine Untersuchung der letzten Fraction unter Umständen richtiger ist, als die Untersuchung des Gesamtsprits, nachdem derselbe unter Beigabe von KOH destillirt wurde.

Es scheint, dass im Sprit bisweilen Vorlaufsproducte vorhanden sein können, welche auch nach der Destillation mit KOH oder K_2CO_3 die Fuselbestimmung beeinflussen (Aldehyd wird verhältnismässig leicht und schon durch kohlensaures Alkali polymerisiert und zurückgehalten). Diese nicht näher bekannten Vorlaufsproducte vermögen das Resultat der Fuselbestimmung in fuselreicheren Spritsorten, welche ohne vorhergehende fractionirte Destillation ausgeführt werden, etwas zu erhöhen; indess ist

⁵⁾ Im kleinen Herzfeld'schen Apparate wurde bei Benutzung desselben Chloroforms erhalten $V_{15} = 21,80$ cc.

es zweifelhaft, ob diese Erhöhung eine beträchtliche ist. Weitere Versuche müssen hierüber Auskunft geben.

5. Versuche mit dem Traube'schen Capillarimeter.

Früher haben wir, sowie Sell, Mayrhofer u. A. darauf hingewiesen, dass die Bestimmungen des Fuselöls im Branntwein mittels des Traube'schen Capillarimeters zwar einfach auszuführen sind, aber die Sicherheit und Genauigkeit der nach diesem Verfahren erzielten Resultate den nach der Schüttelmethode erhaltenen nachstehen. Gleichzeitig mit den vorstehend angegebenen Ausschüttelungen nahmen wir Bestimmungen mit dem Capillarimeter vor, da die Möglichkeit vorlag, dass störende Einfüsse — sofern dieselben durch Vorhandensein von ätherischen Ölen bedingt sind⁶⁾ — bei der Untersuchung von Sprit weniger sich geltend machen, weil diese hierin in geringerer Menge vorkommen.

Wir benutzten einen nach unserem Vorschlage abgeänderten Traube'schen Apparat (Rep. a. Ch. 1886, 386) mit Mikrometer-schraube und bestimmten zunächst den Radius der Capillare mit Hülfe von Quecksilber. Eine gemessene Länge des in die Capillare gebrachten Quecksilberfadens wurde gewogen, aus dem Gewicht nach Division durch das specif. Gewicht des Quecksilbers das Volumen ermittelt und nach der Formel

$$r = \sqrt{\frac{v}{\pi \cdot h}}$$

der Radius berechnet. $r = 0,1793$.

Die Steighöhe für 20proc. Alkohol betrug in unserem Apparat 49,5 mm bei 15°. Für jeden Grad (Celsius) über dieser Normaltemperatur waren 0,18 mm zur abgelesenen Steighöhe hinzuzuaddiren. (Auf dem benutzten Apparat ist die Angabe der Steighöhe bei 15° fälschlich zu 48,55 angegeben. Auch die weiteren Angaben des Apparates über die zu beobachtenden Steighöhen bei einem bestimmten Gehalt des Alkohols an Fuselöl sind unrichtig. Dieses, sowie der Umstand, dass die früher von Sell (a. a. O. S. 55) gerügte Mittheilung bezüglich der Temperaturcorrection auf den Gebrauchsweisungen bisher nicht abgeändert wurde, können wenig dazu beitragen, das Vertrauen zu dem Apparat zu erhöhen). Die Steighöhe für Wasser war 83,5 bei 20,2°. Reiner Amylalkohol wurde mit Alkohol und Wasser in solchem Verhältniss gemischt, dass die Flüssigkeit genau 1 Vol.-Proc. Amylalkohol

enthält und das specif. Gewicht derselben mit demjenigen eines 20proc. Aethylalkohols genau übereinstimmt. Durch Verdünnen dieser Mischung mit 20proc. Alkohol sind Flüssigkeiten gewonnen, welche von 0,1 Proc. beginnend, einen stufenweise stets um 0,1 Proc. höheren Gehalt an Amylalkohol hatten, bis zu 1,0 Proc. Von jeder Mischung ist die Steighöhe ermittelt. Dieselbe betrug für jedes $\frac{1}{10}$ Vol.-Proc. Fuselöl im Durchschnitt 0,78 mm und zeigten diese einzelnen Flüssigkeiten so geringe Abweichungen von einander, dass dieselben innerhalb der zulässigen Beobachtungsfehler liegen. Wir glauben indess, bei hohem Gehalt an Amylalkohol im Allgemeinen eine etwas geringer Zunahme der Steighöhe beobachtet zu haben, wie bei schwachem Gehalt und halten es für richtiger, die Zunahme der Steighöhe für jedes $\frac{1}{10}$ Vol.-Proc. Fuselöl bis zu einem Gehalt von 0,5 Proc. zu 0,80 mm, von 0,5 bis 1,0 Proc. zu 0,76 mm anzunehmen. Dieser Unterschied von 0,04 mm hat keine wesentlich practische Bedeutung, da man mit Hülfe einer mit einer Blende versehenen Lupe an dem Apparat nur 0,10 mm noch abschätzen kann, und sind die Differenzen nur dann zu erkennen, wenn man beispielsweise eine Mischung mit 0,6 Proc. Amylalkohol mit einer solchen von 1,0 Proc. wiederholt vergleicht.

Für den Gebrauch des Capillarimeters sei noch bemerkt, dass der in offenen Schalen oder Bechergläsern befindliche 20proc. Alkohol nicht stundenlang stehen bleiben darf. Die Ablesung der Steighöhe geschieht am besten innerhalb 5 Minuten nach dem Eingießen des Alkohols in das offene Gefäss. Nach einer gewissen Zeit ändert sich der Alkoholgehalt der Flüssigkeit durch Verdunsten, und zwar um so schneller, je höher die Lufttemperatur ist; man findet dann selbstverständlich unrichtige Steighöhen.

Wir haben eine sehr grosse Anzahl von Fuselbestimmungen im Capillarimeter ausgeführt und bestätigt gefunden, dass der Apparat wegen seiner einfachen Handhabung und der schnellen Ausführbarkeit der Untersuchungen in vielen Fällen zu einer allgemeinen Orientirung über den Fuselgehalt eines Sprits recht gute Dienste leistet, indem halten wir, in gleicher Weise wie früher bei Branntweinuntersuchungen, das Schüttelverfahren auch für die Prüfung von Sprit für sicherer und zuverlässiger.

Es dürfte wenig Werth haben, zahlreiche Beobachtungen der Steighöhe hier ziffermäßig anzuführen, und beschränken wir uns auf einige Untersuchungen, welche die im

⁶⁾ Siehe unsere Mittheilungen im Repert. für analyt. Chemie 1886, sowie Sell, über Branntwein S. 96.

Abschnitt 2 erwähnte Anreicherung des Fuselöls im Sprit betreffen.

1. 0,5 cc Amylalkohol wurde mit 1000 cc Sprit (96 proc.) gemischt und die Mischung nach Zusatz von 100 g Potasche fractionirt destillirt. Die zuletzt erhaltenen 100 cc gaben nach dem Verdünnen auf 20 Vol.-Proc. = 482 cc Flüssigkeit. Die beobachtete Steighöhen-Differenz im Vergleich zu reinem (20 proc.) Alkohol war 0,75 mm, entsprechend 0,094 Vol.-Proc. Fusel in 100 cc, oder 0,453 Vol.-Proc. in 482 cc Flüssigkeit. Da die ursprüngliche Mischung 0,5 cc oder 0,05 Proc. Amylalkohol enthielt, sind scheinbar 0,0047 Vol.-Proc. Fusel bei der Untersuchung verloren, bez. bei den früheren Fractionen mit dem Alkohol übergegangen.

2. 1,0 cc Amylalkohol ist mit 1000 cc Sprit und 100 g Potasche gemischt und die Flüssigkeiten dann fractionirt destillirt. Bei Untersuchung der zuletzt übergehenden 100 cc wurden 0,912 g Fuselöl capillarimetrisch bestimmt. Verlust also 0,088 g oder 0,0088 Vol.-Proc.

3. 1,5 cc Amylalkohol + 1000 cc Sprit + 100 g Potasche werden gemischt, die Flüssigkeiten fractionirt destillirt und wie vorhin je 100 cc getrennt aufgefangen. Gefunden wurde:

in der letzten Fraction	0,888 cc Amylalkohol
- - vorletzten	0,185 -
- - drittletzten	0,185 -
	1,258 cc

Demnach sind bei diesem Versuch 0,242 g oder 0,0242 Proc. Fuselöl in den früheren Fractionen mit dem Alkohol übergegangen und erscheint hierdurch bestätigt, dass die Anreicherung des Fuselöls im Sprit durch fractionirte Destillation nur dann anwendbar ist, wenn der Fuselgehalt der ursprünglichen Flüssigkeit 0,10 Proc. nicht übersteigt.

Vorstehend erwähnte Zahlen bedürfen noch einer Correctur. Zum Verdünnen des Fuselöls wurde derselbe Sprit verwendet wie bei den im Abschnitt 2 erwähnten Bestimmungen im Schüttelapparat. Dieser Alkohol war nicht vollständig fuselfrei, sondern enthielt, nach dem Schüttelverfahren untersucht, in einem Liter 0,19 cc Fuselöl (siehe S. 526). Um annähernd richtige Zahlen zu erhalten, müssen wir diese letztere Menge jedesmal in Abzug bringen. Wir erhalten dann folgende Ziffern:

1: Sprit wurde ver- mischt mit:	Wiedergefunden ist in der:	mittels des Schüttel- apparates	
		Capil- lari- tärs	ver- meters fahrens
0,5 cc Amylalkohol	letzten Fraction	0,26 cc	0,31 cc
1,0 -	-	0,72 -	0,91 -
1,5 -	d. 3 letzten Fractionen	1,06 -	(?)

6. Der Gang der Untersuchung.

Die Fuselbestimmung durch Ausschütteln mit Chloroform ist zuerst in gewöhnlicher Weise nach der Destillation des Sprits mit Ätzkali in dem verdünnten (30proc.) Destillat vorzunehmen. Ergibt die Untersuchung ein hohes Resultat (mehr als 0,15 Vol.-

Proc. Fusel), so begnügen sich mit der dabei erreichten Genauigkeit. Findet man dagegen weniger als 0,15 Vol.-Proc. Fusel, so bringt man 1000 cc Sprit und 100 g¹⁾ trockne Potasche in einen grossen Fractionskolben und destillirt im Salzbade nach Verlauf einiger Stunden. Die zuerst übergehenden 500 cc werden gemeinschaftlich aufgefangen, später jede weiteren 100 cc getrennt. Nachdem alles abdestillirt ist, lässt man den Kolben erkalten, fügt zu dem Inhalt desselben 200 bis 250 cc Wasser hinzu und destillirt aus einem Paraffinbade nochmals 100 cc ab und vereinigt dieses wässrige Destillat mit der letzten Fraction. Nun wird jede Fraction für sich auf 30 Vol.-Proc. verdünnt und, mit der letzten Fraction beginnend, einzeln im Schüttelapparat untersucht^{2).}

Die Verdünnung auf 30 Vol.-Proc. muss möglichst genau sein und dürfen die äussersten Schwankungen des Alkoholgehaltes 29,95 bis 30,05 Vol.-Proc. nicht übersteigen. (Durch 0,1 Vol.-Proc. Alkohol kann die Steighöhe des Chloroforms um 0,03 cc verändert werden, entsprechend 0,0084 Vol.-Proc. Fuselöl im 30proc. Alkohol.) Als Schüttelapparat benütze man einen solchen, der die Ausschüttelung von 250 cc eines 30proc. Alkohols durch 50 cc Chloroform gestattet. Das mittlere, engere Rohr des Apparates soll von 50 bis 56 cc in 0,05 cc eingetheilt sein und die genaue Schätzung von 0,01 cc ermöglichen. (Bei unserm neuesten Apparat ist die Länge des von 50 bis 55 cc in 0,05 cc eingetheilten Glasrohrs = 136 mm, es entspricht somit 0,01 cc = 0,27 mm.) Die Temperatur während des Abmessens der Flüssigkeiten und während des Ablesens der Volumina darf nur zwischen 14,5 und 15,5° schwanken. Die Umrechnungen erfolgen auf Normaltemperatur 15° und ist für je 0,1° Temperaturdifferenz = 0,01 cc bei einer Beobachtungstemperatur von 14,6 bis 14,9° zum abgelesenen Volumen hinzuzuaddiren, bez. bei 15,1 bis 15,4° davon abzuziehen.

Um bei der Untersuchung verschiedener Spritsorten vergleichbare Zahlen zu erhalten, empfehlen wir, nicht nur die bei dem jeweiligen Alkoholgehalt des untersuchten Sprits gefundene Fuselmenge anzugeben, sondern außerdem auch zu berechnen, wieviel Fusel auf je 100 Vol.-Proc. Alkohol vorhanden sind.

¹⁾ Falls der Sprit nicht unter 90 Vol.-Proc. Alkohol enthält, sonst erhöhe man den Potaschesatz.

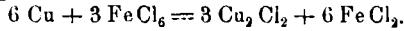
²⁾ Betreffs der Berechnung des Fuselgehaltes vergleiche die Angaben unter 2. Tabellen a, b, c, d.

Brennstoffe, Feuerungen.

Bei Herstellung von Braunkohlenpresssteinen will E. Kästner (D.R.P. No. 53 339) gefunden haben, dass man sowohl eine Erhöhung der Brennwirkung als auch eine bessere Bindung der einzelnen Briquettheile unter einander erzielt, wenn man dem Kohlenstaub, den Kohlenabfällen oder zerkleinerten Kohlen Lederfälzspäne beimischt. Bewährt hat sich angeblich das Verhältniss von 2 Th. Kohlenstaub und 1 Th. Lederfälzspänen. Diese eingestreuten Lederfälzspäne sollen eine durchaus russfreie und sehr stark heizende Flamme herbeiführen, da die sich entwickelnden Gase des in der Feuerung sich erwärmenden und zersetzenden Leders die Verbrennung lebhafter und vollständiger machen, eine Behauptung, welche offenbar irrthümlich ist.

Hüttenwesen.

Kupfergewinnung. Nach H. A. Seegall (D.R.P. No. 53 196) werden Kupfererze oder Schmelzprodukte mit Ferrichloridlösung behandelt, bis alles Kupfer in Cuprochlorid übergeführt ist:



Das abfiltrirte Cuprochlorid versetzt man mit Eisen, einer Lösung von Ferrichlorid und Chlorkalium oder Chlornatrium: $3 \text{ Cu}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ Fe} + 2 \text{ FeCl}_6 \rightleftharpoons 3 \text{ Cu}_2\text{Cl}_3 + 6 \text{ FeCl}_3$, wodurch das Cuprochlorid in Lösung geht.

Die so erhaltenen beiden Lösungen werden in getrennten Bädern elektrolytisch behandelt, in denen die Pole durch ein Diaphragma getrennt sind. In beiden Fällen wird durch die Elektrolyse das Ferrochlorid (FeCl_3) wieder in Ferrichlorid (FeCl_6) verwandelt, so dass dessen Lösungen wieder von neuem zur Verwendung gelangen können.

Die Elektrolyse geschieht in beiden Fällen nach bekannten Regeln unter Anwendung elektrolytisch unlöslicher Anoden. An der Kathode werden aus der kupferhaltigen Lauge Kupfer, aus der kupfersfreien Lauge die aus den Rohstoffen in Lösung gegangenen Metalle gewonnen. Die Bewegung der Flüssigkeit in den Bädern geschieht von Kathodenzelle zu Kathodenzelle, von der letzten Kathodenzelle zur ersten Anodenzone und sodann durch alle übrigen Anodenzenellen.

Liegt ein Material, welches Kupfer, Zinn und Zink zusammen, entweder metallisch oder geschwefelt, enthält, zur Verarbeitung vor, so wird dasselbe zerkleinert und in mehreren Bottichen durch mässig concentrirte Ferrichloridlösung, welche mit Salzsäure

schwach angesäuert wird, so lange ausgegaukt, bis das Ferrichlorid in Ferrochlorid übergegangen ist. Die entstandene Lösung enthält nun Ferrochlorid, Stannochlorid, Zinkchlorid (und alles Arsen) gelöst, während das Cuprochlorid nebst etwas in schwamiger Form ausgeschiedenem metallischen Kupfer (in Folge der Anwesenheit der beiden anderen Metalle) und das sich deshalb bildende und gleichfalls ausscheidende Eiseinoxychlorid, dessen Formel:



ist (ev. auch Schwefel), darin suspendirt ist. Diese Lösung wird durch ein Filter gegeben, auf welchem das Ungelöste zurückbleibt. Alsdann wird die Lösung mit Zink behandelt, durch welches das Zinn metallisch ausgeschieden wird. Die Lösung, welche jetzt noch Ferrochlorid und Zinkchlorid enthält, geht nun in elektrolytische Bäder zur Gewinnung des Zinks.

Das auf dem Filter (mit Schwefel) zurückgebliebene Cuprochlorid (Cu_2Cl_2) wird mit metallischem Kupfer (oder Eisen) zusammen in Bottichen durch eine schwach salzaure gesättigte Ferrichloridlösung, welcher, um Cuprochlorid in Lösung zu halten, Chlorcalcium, Chlornatrium o. dergl. beigegeben ist, so lange ausgelaugt, bis dieses Ferrichlorid in Ferrochlorid umgewandelt ist. Alsdann geht diese Lauge durch ein Filter, um den Schwefel abzusetzen, und dann in die elektrolytischen Bäder zur Gewinnung des Kupfers. Die Lauge fliesst von der Kathodenzelle des ersten Bades zur Kathodenzelle des zweiten, von hier zur Kathodenzelle des dritten Bades u. s. f.; von der Kathodenzelle des letzten Bades in die Anodenzone des ersten, von hier in die Anodenzone des zweiten Bades u. s. f.; von der letzten Anodenzone wieder zum frischen Auslaugen in die Bottiche. Der beim Auslaugen zurückbleibende Schlamm kann auf Edelmetalle verarbeitet werden. Ist das zu verarbeitende Material zinkfrei, so wird das Zinn elektrolytisch niedergeschlagen bez. gewonnen.

Ausscheidung von Zink aus Zinkschaum u. dgl. Bei der Destillation des Zinkschaumes muss nach B. Rösing (D.R.P. No. 53 277) wegen der oxydirenden Einwirkung der Verbrennungsgase auf das dampfförmige Zink die directe Berührung mit dem Brennstoff oder der Flamme vermieden werden. Aus diesem Grunde mussten hierfür geschlossene, feuerfeste Gefässe verwendet werden, welche von aussen geheizt wurden¹⁾.

¹⁾ Vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1889) S. 259.