

Über die quantitative Bestimmung minimaler Mengen von Fuselöl in Feinspriten nach dem Röse'schen Ausschüttelungsverfahren.

Von

Prof. M. Glasenapp.

Von den für die quantitative Ermittlung von Fuselöl in Branntweinen und Spiritus empfohlenen analytischen Methoden findet das Röse'sche Chloroform-Ausschüttelungsverfahren zur Zeit wohl die ausge dehnteste Anwendung und sicherlich mit Recht, da es die beiden von Traube angegebenen Methoden — die capillarimetrische und die stalagmometrische —, welche neben dem Röse'schen Verfahren für den obigen Zweck allein noch in Betracht kommen können, an Genauigkeit der Resultate zweifellos übertrifft, wenngleich es jenen an Einfachheit und Bequemlichkeit der Ausführung erheblich nachsteht.

Die Methode von Röse hat, seitdem sie bekannt geworden, durch Stutzer und Reitmair, Sell, Windisch und Herzfeld sehr wesentliche Verbesserungen erfahren, infolge deren die Genauigkeit der Bestimmungen eine Grenze erreicht, welche für die Untersuchung stärker fuselhaltiger Producte, wie Rohspiritus und schlecht gereinigte Trinkbranntweine, einigermaassen genügt. Für Raffinerieproducte, wie Feinsprit, Primasprite und die aus diesen hergestellten Branntweine, die ihrer Behandlungsweise entsprechend nur noch geringere oder etwas grössere Reste der Fuselöle enthalten, aber selten ganz fuselfrei sind, bietet die bisherige Ausführungsweise der Röse'schen Methode anscheinend nicht die erforderliche Genauigkeit, weshalb, meinen Beobachtungen zufolge, diese Producte häufig auch dort für fuselfrei erklärt werden, wo man bei der später zu erörternden Abänderung derselben Methode noch einen Fuselgehalt quantitativ mit Sicherheit nachzuweisen im Stande ist.

Stutzer und Reitmair haben deshalb für schwach fuselhaltige Producte eine vorhergehende Concentration des Fuselöls durch fractionirte Destillation des Sprites empfohlen. Sie verwenden für die Untersuchung bloss die letzte, die Fuselöle enthaltende Fraction aus mindestens 1 l Spirit und steigern die

Genauigkeit derselben durch Anwendung eines Schüttelapparates, welcher die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge des auf 30 Vol.-Proc. verdünnten (hier angereicherten) Sprites, also 250 cc, nebst 50 cc Chloroform (anstatt 20 cc bei den kleineren Apparaten) fasst (d. Z. 1890, 522), wodurch — gleichen Querschnitt der getheilten Röhren vorausgesetzt — die Chloroformsäule gegenüber den bloss 100 cc Spirit aufnehmenden Schüttelapparaten eine $2\frac{1}{2}$ -mal grössere Vermehrung der Steighöhe ergibt und der durch ungenaues Ablesen der letzteren bei den kleineren Apparaten entstehende Fehler entsprechend vermindert wird.

Dieses Verfahren ist, wenn auch nicht vollkommen fehlerfrei, sicherlich ganz brauchbar, hat aber doch den Nachtheil vermehrter Umständlichkeit und beträchtlichen Verbrauches an Chloroform. Es dürfte deshalb das nachfolgend beschriebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung minimaler Mengen von Fuselöl in Spriten u. s. w., das bei grösserer Einfachheit und geringerem Chloroformverbrauch eine hinlängliche Genauigkeit der Resultate liefert, wohl den Vorzug verdienen. Dasselbe bietet im Princip nichts Neues, unterscheidet sich aber in seiner Ausführungsweise von der bisher üblichen des Röse'schen Verfahrens durch Anwendung eines neuen Schüttelapparates und einige wesentliche Abweichungen in der Durchführung der analytischen Operationen, wodurch die dem Verfahren bis jetzt noch anhaftenden nicht unerheblichen Fehlerquellen zum Theil völlig beseitigt, zum Theil auf das geringste Maass eingeschränkt worden sind und die Genauigkeit der Bestimmung einen Grad erreicht, welcher das Verfahren auch auf die Untersuchung von Producten der Spritraffinerien mit Erfolg auszudehnen gestattet. Die Bedeutung dieser Neuerungen für die Genauigkeit der Untersuchungsergebnisse ist kurz erörtert und, wo erforderlich, durch analytische Belege gestützt worden. Dieses modificirte Röse'sche Verfahren ist selbstverständlich auch auf die Untersuchung von alkoholischen Flüssigkeiten mit grösserem Fuselgehalt anwendbar und kann wegen des höheren Grades seiner Genauigkeit zur allgemeinen Benutzung für diesen Zweck empfohlen werden.

Der Schüttelapparat. Sieht man zunächst von den anderweitigen, die Genauigkeit der Bestimmung beeinflussenden Factoren ab, so ist die letztere unter sonst gleichen Bedingungen abhängig von dem Querschnitt der getheilten Röhre, da dieser das Maass für die Vermehrung der Steighöhe der Chloroformsäule (infolge der aus dem Alkohol aufgenommenen Fuselbestandtheile) bestimmt. Bei dem ursprünglichen Rösse'schen Schüttelapparat hat die Röhre einen lichten Durchmesser von 20 mm und ist in $\frac{1}{5}$ cc getheilt, entsprechend einem Abstand der Theilstriche von 0,64 mm. Da man bei der Ablesung der Steighöhe höchstens noch 0,25 mm schätzen kann und bei 20 mm Durchmesser der Röhre 0,25 mm Höhe $0,25 \times 0,2$
0,64 cc = 0,08 cc entsprechen, eine

Vermehrung der Steighöhe um 0,08 cc aber 0,053 Vol.-Proc. Amylalkoholwerth bei Spiritus von 30 Vol.-Proc. gleichkommt, so würde bei einem Sprit von 96 Vol.-Proc. die Fehlergrenze $\pm 0,176$ Vol.-Proc. Amylalkoholwerth betragen. Zieht man ferner noch in Betracht, dass die Genauigkeit der Ablesung nicht selten durch die an der Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten sich ausscheidenden Flöckchen nachtheilig beeinflusst wird, so erhellt hieraus zur Genüge, dass der Rösse'sche Schüttelapparat in seiner ursprünglichen Form nicht einmal für die Untersuchung von Rohspiritus geeignet ist, dessen Gesamt-Fuselgehalt über 0,4 Vol.-Proc. hinaus nicht zu gehen pflegt; allein die Ablesung der Steighöhe lässt einen Fehler bis zu 44 Proc. der gesammten Fuselmenge zu.

Bei der Herzfeld'schen Modification des Schüttelapparates hat die Röhre einen Durchmesser von etwa 7 mm und ist in 0,05 cc getheilt. 1 cc Flüssigkeit hat hier eine Höhe von 26 mm, entsprechend 1,3 mm Entfernung zweier benachbarter Theilstriche; es lassen sich somit bei diesem Apparat noch $\frac{0,25 \times 0,05}{1,3}$ cc = 0,01 cc ablesen, entsprechend 0,0066 Vol.-Proc. Amylalkoholwerth bei 30 proc. oder 0,022 Vol.-Proc. bei 96 proc. Sprit. Obgleich die Fehlergrenze hier 8mal geringer ist, als bei dem Rösse'schen Schüttelapparat und nur noch 5,5 Proc. der gesammten Fuselmenge des Rohspiritus beträgt, so ist auch die Herzfeld'sche Modification für die Untersuchung von Feinspriten nicht zu empfehlen, insofern der Fuselgehalt bei den besseren Sorten der letzteren 0,05 Vol.-Proc. Amylalkoholwerth nicht übersteigt.

Die relativ grösste Genauigkeit in Bezug auf Ablesung der Steighöhe gestattet die von Windisch vorgeschlagene und eingeführte Modification des Schüttelapparates¹⁾. Die Form desselben ist der des Herzfeld'schen analog, doch ist der lichte Durchmesser der getheilten Röhre auf etwa 4 mm reducirt, wodurch 1 cc Flüssigkeit eine Säule von 80 mm Höhe bildet, und da die Röhre in 0,02 cc getheilt ist, so liegen die Theilstriche 1,6 mm von einander entfernt. Es lassen sich demnach bei diesem Apparat noch $\frac{0,25 \times 0,02}{1,6}$ = 0,003 cc mit Sicherheit ab-

lesen, entsprechend 0,002 Vol.-Proc. Amylalkoholwerth bei 30 proc. oder 0,0064 Vol.-Proc. bei 96 proc. Sprit.

Eine weitere Einschränkung der durch das Ablesen der Steighöhe verursachten Fehlergrenze durch Verminderung des Rohrquerschnittes des Schüttelapparates ist nicht zulässig, weil die für die Genauigkeit der Bestimmung so überaus wichtige Reinigung desselben dann zu grosse Schwierigkeiten bereiten würde. Bereits bei dem Apparat von Windisch ist der für die Reinigung desselben erforderliche Zeitaufwand ein recht beträchtlicher und aus diesem Grunde die Wahl eines Apparates mit einem Rohrquerschnitt von etwa 5 mm erwünscht. Wo es sich jedoch um den höchsten erreichbaren Grad von Genauigkeit der Bestimmung handelt, wird man dem Apparat von Windisch den Vorzug geben müssen. Die von Stutzer und Reitmair (d. Z. 1890, 523) ausgesprochene Befürchtung, dass in dem engen Rohr die Sammlung des Chloroforms ziemlich lange dauern könnte, kann ich nicht bestätigen; sie nimmt kaum mehr Zeit in Anspruch, als bei den weiteren Röhren und ist auch insofern belanglos, als, wie später gezeigt werden wird, die Ablesung der Steighöhe nicht vor 1 Stunde nach dem Zurückbringen des Chloroforms in den dafür bestimmten Behälter des Schüttelapparates vorgenommen werden sollte. Eine weitere Steigerung der Genauigkeit der Bestimmung durch Reduction des Rohrquerschnittes wäre auch völlig illusorisch, so lange die übrigen dem Verfahren zur Zeit noch anhaftenden Fehlerquellen nicht beseitigt sind; auf diese soll jetzt eingegangen werden.

Durch Abweichungen von der Normaltemperatur verursachte Fehlerquellen und ihre Beseitigung. Bekanntlich findet das Ausschütteln des auf das spec. Gew. von 0,96564 (= 30 Vol.-Proc.) verdünnten Branntweins oder Sprites mit

¹⁾ d. Z. 1889, 427.

dem Chloroform bei einer Normaltemperatur von $15,0^{\circ}$ oder $15,5^{\circ}$ statt; die letztere Temperatur erscheint insofern als die richtigere, als das obige spezifische Gewicht das des 30 proc. Sprites bei $15,5^{\circ}$ ist. Diese Temperatur muss während der ganzen Dauer des Versuches auf das Genaueste eingehalten werden, weil die Lösungsverhältnisse zwischen Chloroform, Alkohol und Wasser sich mit der Temperatur ändern und die Steighöhe der Chloroformsäule dadurch alterirt wird. Nun ist aber die jetzt übliche Art des Ausschüttelns der Flüssigkeiten an der Luft insofern fehlerhaft, als die Temperatur der Flüssigkeiten während der Ausführung des Schüttelns (nach Vorschrift 150mal oder 2 Minuten hindurch) sich ändert. Das heftige Schütteln des aus dem Wasser genommenen nassen Apparates an der Luft hat denselben Effect, als wenn man über denselben einen raschen Luftstrom treibt: die Temperatur des Glases bez. der im Apparat enthaltenen Flüssigkeit sinkt infolge der Verdunstungskälte des äusseren Wassers. Als z. B. der aus dem Wasser von $15,5^{\circ}$ genommene Apparat, ohne ihn vorher zu trocknen, bei einer Lufttemperatur von $16,2^{\circ}$ nach Vorschrift 150mal geschüttelt worden, war die Temperatur der Flüssigkeit im Apparat auf $15,1^{\circ}$ gesunken. Man hat demnach das Ausschütteln nicht bei der Normaltemperatur, sondern bei einer um $0,4^{\circ}$ niedriger liegenden Temperatur vorgenommen. Da aber für jeden Grad Abweichung von der Normaltemperatur die Steighöhe der Chloroformsäule um $0,046$ cc zu- bez. abnimmt²⁾, so würde im vorliegenden Falle die Steighöhe um $0,046 \times 0,4 \text{ cc} = 0,0184$ cc zu niedrig bestimmt worden sein, welcher Betrag einem Ausfall an Fuselöl von $0,012$ Vol.-Proc. (Amylalkoholwerth) bei 30 proc. und $0,040$ Vol.-Proc. bei 96 proc. Spirit gleichkommt. Die durch Abkühlung während des Ausschüttelns verursachte Abweichung von der Normaltemperatur beträgt bei nicht abgetrocknetem Apparat, je nach der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft und der Heftigkeit des Schüttelns, $0,2$ bis $0,6^{\circ}$, ausnahmsweise darüber.

Andererseits bietet das Abtrocknen des Apparates vor dem Schütteln ebenfalls keine Garantie für ein richtiges Resultat, weil die Temperatur des Laboratoriums nur zufällig der Normaltemperatur entspricht und die Flüssigkeit im Apparat je nach der Zimmertemperatur sich abkühlt oder erwärmt. Als z. B. der abgetrocknete Apparat bei einer

Lufttemperatur von $18,5^{\circ}$ nach Vorschrift ausgeschüttelt worden, war die Temperatur der Flüssigkeit von $15,5^{\circ}$ auf $16,2^{\circ}$ gestiegen. In diesem Falle würde der Fuselgehalt im 30 proc. Spirit um $0,020$ Vol.-Proc. und bei 96 proc. um $0,070$ Vol.-Proc. zu hoch bestimmt worden sein.

Ein weiterer, nach Verhältnissen mitunter sehr beträchtlicher Fehler ist dadurch verursacht, dass bei den bis jetzt gebräuchlichen Schüttelapparaten die über der Flüssigkeit im Apparat befindliche Luft nicht auf der Normaltemperatur erhalten werden kann bez. wird. Man giebt dem Schüttelapparat gewöhnlich einen Inhalt von 200 bis 220 cc, um das Ausschütteln mit der nöthigen Energie durchführen zu können. Rechnet man von diesem Inhalt die 121 cc Flüssigkeit, die dem Schütteln unterzogen

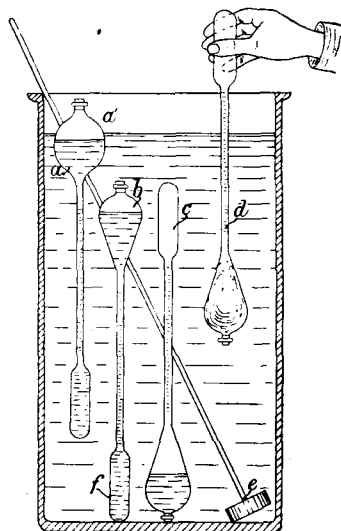


Fig. 262.

werden, ab, so bleiben für den Luftraum 80 bis 100 cc übrig. Diese Luft sättigt sich bei dem Schütteln mit Chloroformdampf; ihr Sättigungsgrad hängt von ihrer Temperatur ab (kleine Differenzen im Druck können hier als ohne merklichen Einfluss vernachlässigt werden). Ist nun das Schütteln bei Normaltemperatur durchgeführt worden und bringt man den Apparat in das Wasser zurück, wobei der mit Luft erfüllte Raum a' des Schüttelapparates a (Fig. 262) sich grösstentheils ausserhalb des Wassers befindet, so kühlt bei niedrigerer Lufttemperatur des Arbeitsraumes die Luft in a' sich unter ihren (Chloroform-) Taupunkt ab, und ein entsprechender Antheil des Chloroformdampfes scheidet sich als Flüssigkeit aus. Man kann diese Chloroformtröpfchen an der aus dem Wasser hervorragenden Kuppe des Apparates bei a' leicht beobachten, wenn die

²⁾ Vergl. d. Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt. Bd. IV, 156.

Zimmertemperatur unter der Normaltemperatur liegt. Lässt man dann gegen den Schluss der Bestimmung das Chloroform in die Birne fliessen, um die an den Wänden der letzteren innerhalb der Flüssigkeit etwa noch feststehenden Chloroformtröpfchen aufzunehmen, so gerathen auch die an den Wänden des Luftraumes hängenden, durch Abkühlung der Luft ausgeschiedenen Tröpfchen in das Chloroform, und das Resultat fällt zu hoch aus. So ergab z. B. ein Normalsprit mit einem Chloroform von 21,480 cc Steighöhe, unter Anwendung des schwimmenden Schüttelapparates *a*, eine solche von 21,540 cc, als die Lufttemperatur, 5 cm über dem Flüssigkeitsspiegel gemessen, 10 bis 11° betrug. Dieser Vermehrung der Steighöhe entspricht ein Fuselgehalt von 0,0398 Vol.-Proc. Amylalkoholwerth in 30 proc. und von 0,132 Vol.-Proc. im 96 proc. Sprit. Höhere, über die Normaltemperatur hinausgehende Lufttemperatur ist von geringerem, aber noch nachweisbarem Einfluss auf die Richtigkeit des Resultates.

Aus vorstehenden Erörterungen geht hervor, dass der bis jetzt übliche Modus der Ausführung des Röse'schen Fuselbestimmungsverfahrens nicht danach angethan ist, zuverlässige Untersuchungsergebnisse zu liefern und selbst grobe Irrthümer nicht nur nicht ausgeschlossen, sondern vielmehr als Regel zu betrachten sind. So lange das Ausschütteln der Flüssigkeiten an der Luft erfolgt und nicht dafür Sorge getragen wird, dass die im Schüttelapparat enthaltene Luft ihre Temperatur nicht ändert, wird ein richtiges Ergebniss bloss Sache eines glücklichen Zufalls sein, bei dem sich die verschiedenen Fehler compensiren und für den die Wahrscheinlichkeit eine sehr geringe ist.

Die durch die Abweichung der Temperatur sowohl der Flüssigkeit wie der Luft von der Normaltemperatur verursachten Fehler der Fuselbestimmung lassen sich leicht vermeiden, wenn man das Ausschütteln unter Wasser vornimmt und den Apparat bis zum Ablesen der Steighöhe ganz unter Wasser — natürlich von Normaltemperatur — belässt. Zur bequemen Durchführung der Operation habe ich einen Schüttelapparat herstellen lassen, den man im Gegensatz zu den bis jetzt gebräuchlichen „schwimmenden“ Apparaten als den „tauchenden“ bezeichnen könnte³⁾. Der Apparat ist stärker im Glase ausgeführt und sein Gewicht dadurch soweit vermehrt (etwa 120 g gegen 70 bis 80 g), dass er bei Füllung mit der vorgeschriebenen Menge von Flüssigkeit (20 cc Chloroform, 100 cc 30 vo-

lumprocentigen Sprit und 1 cc Schwefelsäure von 1,286 spec. Gew.) im Wasser untertaucht und sich dabei in jeder Lage aufrecht stehend erhält (vergl. *b* und *c* in Fig. 262). Die bauchige Form *a* des oberen Theils ist durch die conische mit geraden Wänden *b* ersetzt, damit die Chloroformtröpfchen leichter in den Chloroformbehälter hinabgleiten. Der lichte Durchmesser der getheilten Röhre ist um 1 mm weiter — 5 mm gegen 4 — gewählt worden, als bei dem Apparat von Windisch, wodurch eine wesentlich leichtere Reinigung desselben ermöglicht ist, während die Genauigkeit der Ablesung auch noch für Sprite mit sehr geringem Fuselgehalt hinreicht, namentlich wenn die Ablesung mit Hilfe einer (schwach vergrössernden) Lupe erfolgt. Zwei benachbarte Theilstriche liegen ziemlich genau 1 mm auseinander und schliessen einen Raum von 0,02 cc — wie bei dem Apparat von Windisch — ein. Man kann demnach noch 0,005 cc bei der Ablesung schätzen, entsprechend 0,0033 Vol.-Proc. Amylalkoholwerth bei 30 procentigem oder 0,011 Vol.-Proc. bei 96 procentigem Sprit.

Man operirt mit dem Apparat wie folgt. Man bringt den Apparat in Wasser von Normaltemperatur und füllt ihn mit Chloroform vermittels eines Trichterrohres, dessen Durchmesser nur wenig geringer als der des Rohres des Schüttelapparates sein soll; unten ist das Rohr in eine Spitze ausgezogen. Dadurch wird einem Benetzen der inneren Wände der getheilten Röhre mit Chloroform vorgebeugt. Das Chloroform muss vorher sehr nahe der Normaltemperatur gebracht worden sein. Nach 10 Minuten wird das Chloroform genau auf den untersten Theilstrich (20,00 cc) eingestellt — am besten mittels eines unten in eine Spitze ausgezogenen Glasrohres von etwa 3 mm (äusserem) Durchmesser, über dessen oberes Ende ein etwa 5 cm langer Gummischlauch gezogen ist; das Ende des letzteren ist durch einen Glasstopfen verschlossen. Durch Zusammendrücken des Schlauches und Wiederöffnen kann man nach Bedarf Chloroform aus dem Schüttelapparat aussaugen oder in denselben zufließen lassen. Dann lässt man aus einer Pipette genau 100 cc des auf 30 Vol.-Proc. verdünnten, auf Normaltemperatur gebrachten Sprites in den Apparat fliessen, indem man den letzteren mit der linken Hand so weit wie erforderlich über dem Wasser hält (etwa wie bei *a*), setzt 1 cc Schwefelsäure von 1,286 sp. Gew. hinzu, verschliesst den Tubus mit einem Korkstopfen⁴⁾ und lässt den Apparat, mit dem Tubus nach abwärts, in das

³⁾ Zu beziehen durch Max Kaehler & Martini, Berlin, Wilhelmstr. 50.

⁴⁾ Eingeschliffene Glasstopfen sind für diesen Apparat nicht zulässig. D. V.

Wasser sinken, wo er in der Stellung *c* 15 Minuten verbleibt; etwaige Temperaturdifferenzen sind dann sicher ausgeglichen. Das Wasser im Gefäss ist — namentlich bei von der Normaltemperatur abweichender Zimmertemperatur — währenddessen häufiger mittels eines an einem massiven Glasstabe befestigten Korks *e* umzurühren und auf seine Temperatur durch ein in dasselbe gehängtes, in $\frac{1}{5}^{\circ}$ getheiltes Thermometer zu controliren; anderenfalls ist die Temperatur desselben unten niedriger als oben. Nach 15 Minuten fasst man den Apparat an dem Chloroformbehälter und schüttelt seinen Inhalt durch, indem man ihn in verticaler Richtung heftig im Wasser auf und nieder bewegt, wie bei *d* angedeutet worden. Das Ausschütteln (150mal) mit unter Wasser getauchtem Flüssigkeitsbehälter verursacht bei einiger Übung nicht die geringsten Schwierigkeiten. Dem Wassergefäss gibt man, um einem Zerschlagen des Apparates vorzubeugen, einen Durchmesser von etwa 20 cm bei 50 cm Höhe. Da man in der Regel 2 oder noch mehr Spritproben gleichzeitig in Angriff nimmt und ohnehin von jeder Probe behufs Controle mindestens 2 Bestimmungen ausgeführt werden müssen, so bedient man sich zum Ausschütteln am besten eines besonderen Wasserbehälters. Hat das Wasser genau die Normaltemperatur, so zeigt auch der Sprit nach dem Ausschütteln nicht die geringste Abweichung von derselben. Nach dem Schütteln lässt man den Apparat in aufrechter Stellung *b* etwa 20 Minuten unter Wasser stehen, lässt das Chloroform darauf in den Schüttelbehälter fließen, nimmt die an den Wänden des letzteren noch feststehenden Tröpfchen durch Drehen des Apparates um seine Axe auf, wobei der Behälter ebenfalls nach Möglichkeit im Wasser verbleibt, und bringt dann den Apparat wieder in die Stellung *b*, in welcher er eine Stunde hindurch verbleibt. Während dieser Zeit, in welcher das Wasser immer auf Normaltemperatur zu erhalten ist, dreht man den Apparat etwa alle $\frac{1}{4}$ Stunde, indem man ihn an dem Tubus fasst, heftig hin und zurück um seine Axe so lange, bis die an den Wänden noch feststehenden Chloroformtröpfchen sich abgelöst haben und in das Chloroform gelangen. Der Sprit muss vollkommen klar sein. Genau nach 1 Stunde liest man die Steighöhe (bei Normaltemperatur) ab, wobei man zweckmässig den Schüttelapparat an die Wand des (gläsernen) Wassergefässes bringt und sich einer Lupe bedient; es lassen sich die Bruchtheile innerhalb der Theilstriche besser schätzen. Man achte darauf, ob im Chloroformbehälter nicht

noch Tröpfchen der Alkoholwassermischung zurückgeblieben sind (hierüber später); ist dies der Fall, so ist das Resultat der Bestimmung zu verwerfen.

Weitere Fehlerquellen und ihre Beseitigung. Sehr wichtig für ein genaues Resultat der Bestimmung ist der Zeitpunkt des Ablesens der Steighöhe, worüber man einen Hinweis in der fraglichen Literatur vermisst. Sell nimmt das Ablesen nach „etwa“ 10 Minuten, nachdem das Chloroform zum letzten Mal in seinen Behälter zurückgebracht worden, vor⁵⁾, Morgen nach „einigen“ Minuten, sobald die Schichten sich abgesetzt haben⁶⁾. Die Unbestimmtheit der Zeit des Ablesens schliesst jedoch eine Fehlerquelle in sich, da man bei genügend feinen Apparaten z. B. nach 15 Minuten eine andere Steighöhe erhält als nach 10 Minuten.

Die Scheidung der Schichten vollzieht sich allerdings im Laufe von wenigen Minuten; aber das Volumen des Chloroforms ist dann noch keineswegs constant, sondern es tritt eine deutliche Contraction desselben ein, welche längere Zeit hindurch anhält, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht.

Abgelesen nach	Steighöhe in cc
5 Minuten	21,575
10 -	21,540
15 -	21,525
20 -	21,520
30 -	21,512
45 -	21,505
60 -	21,500
75 -	21,500
90 -	21,500
4 Stunden	21,490

In den ersten 15 Minuten ist demnach die Contraction des Chloroforms eine sehr beträchtliche, später vermindert sie sich und kann nach 1 Stunde als beendet betrachtet werden. Es empfiehlt sich daher, die Steighöhe erst nach einer Stunde, wo die Volumverhältnisse stabil geworden, abzulesen, wodurch man ferner noch den Vortheil erreicht, dass auch die kleinsten Chloroformtröpfchen, die innerhalb der Sprit-Wassermischung an den Wänden des Apparates sich langsam ausscheiden und leicht übersehen werden, in die Chloroformschicht übergeführt werden können.

Die grösste Sorgfalt hat man auf die Reinigung des Schüttelapparates zu verwenden, weil von derselben die vollkommene Trennung der Sprit-Wassermischung von dem Chloroform und somit ebenfalls die

⁵⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Bd. IV, 134.

⁶⁾ Böckmann, chem.-techn. Untersuchungsmethoden, II. Aufl., Bd. II, 421.

Genauigkeit des Resultates abhängt. Windisch empfiehlt, zu dem Zweck den Apparat mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auszuspülen⁷⁾. Abgesehen von der Unbequemlichkeit des Arbeitens mit der letzteren Säure, ist die Reinigung auf diesem Wege meist nicht genügend. Vollkommen erreicht man den Zweck auf folgende Weise. Nachdem der Apparat nach der Benutzung ausgespült und getrocknet worden, füllt man den Chloroformbehälter und die Röhre mit einem Gemisch aus gleichen Volumina concentrirter englischer und rauchender Schwefelsäure, die Birne selbst bloss mit der ersteren und steigert die Wirkung des Säuregemisches, indem man den Apparat mit dem unteren Theil 1 Stunde in Wasser von nahezu Siedetemperatur stehen lässt. Dann entleert man den Apparat von der Säure, welche wiederholt gebraucht werden kann, spült ihn 6 mal mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn aus, indem man einen Strom getrockneter Luft durch denselben saugt. Eine unvollkommene Trennung der beiden Flüssigkeiten erkennt man, wenn man den Chloroformbehälter des Schüttelapparates im Wasser bei durchfallendem Licht betrachtet, wobei sich die geringsten zurückgebliebenen Theilchen der Sprit-Wassermischung, die der Glaswand hartnäckig anhaften, durch andere Lichtbrechung an der Seitenwand des Chloroformbehälters (*b f* in der Zeichnung) bemerkbar machen, sobald man den Apparat langsam um seine Axe dreht. Die Reinigung hat vor jeder Bestimmung zu geschehen. Es scheint, als ob einzelne Glassorten sich besonders schwer reinigen lassen.

Für die Herstellung der genau 30 volumprocentigen Alkohol-Wassermischung von 0,96564 spec. Gew. (bei 15,5°) bietet die mitunter noch angewandte Westphal'sche Waage auch bei solidester Ausführung wegen unzureichender Empfindlichkeit nicht die nöthige Sicherheit; ein feines Pyknometer, das mindestens 10 cc Flüssigkeit aufnimmt, ist unbedingt vorzuziehen und erfordert auch nicht mehr Zeit, da man bloss eine Wägung auszuführen hat, wenn man das Gewicht des mit 30 volumprocentigem Spiritus gefüllten Apparates kennt. Ich bediene mich eines mit 2 Capillarröhrchen versehenen, 20 cc fassenden Sprengel'schen (oder Mendelejeff'schen) Pyknometers, in welches ein in $\frac{1}{10}$ getheiltes Thermometer eingeschmolzen ist.

Für jeden Schüttelapparat ist die Steighöhe besonders zu ermitteln;

selten stimmen 2 Apparate genau in derselben überein. Es lassen sich in der getheilten Röhre bei dem Calibriren derselben mit Quecksilber fast immer kleine Differenzen nachweisen, welche auf die Genauigkeit des Resultates von Einfluss sind. Und selbst, wenn die Theilungen mit grösster Präcision durchgeführt sind, so ist nur dann eine Übereinstimmung der Steighöhen zu erwarten, wenn die Schüttelapparate genau den gleichen Inhalt haben, weil bei dem Schütteln der Flüssigkeit sich auch die in dem Apparat befindliche Luft mit Chloroformdampf sättigt und der durch das Verdampfen verursachte Verlust an flüssigem Chloroform proportional dem mit Luft erfüllten Raum des Schüttelapparates ist. Je grösser ceteris paribus der Luftraum, desto geringer ist die Steighöhe und umgekehrt.

Spiritussorten, welche in einer Atmosphäre von Kohlensäure (aus den Maischen stammend) condensirt worden sind, wie Rohspiritus und der Feinsprit vom Ilges'schen „Feinsprit-Automaten“, enthalten zuweilen nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlensäure gelöst, welche ebenfalls eine Vermehrung der Steighöhe bewirkt und zu unrichtigen Resultaten führt, worauf ich in der „Zeitschr. für Spiritusindustrie“ 1894, No. 21 hingewiesen habe. Ein solcher Spiritus muss vor der Untersuchung durch $\frac{1}{4}$ stündiges gelindes Auskochen in einem mit Rückflusskühler versehenen, möglichst gefüllt zu haltenden Kolben von der Kohlensäure befreit werden.

Der Normalsprit. Ist der Normalspirit, d. i. der Vergleichssprit, auf den man den Fuselgehalt des untersuchten Sprites bezieht, nicht ganz rein, sondern enthält noch Reste von Fusel, so ist der ermittelte Fuselgehalt kein absoluter, sondern bloss ein relativer: man kann dann nur sagen, dass der Fuselgehalt des Sprites *b* den des Vergleichssprites *a* um den gefundenen Betrag übersteigt; der absolute Fuselgehalt bleibt unbekannt, so lange man den von *a* nicht erfährt. Dieser Fall dürfte in der Praxis der Sprituntersuchung als die Regel zu betrachten sein, da es nach meinen Erfahrungen sehr schwer ist, einen Sprit zu erhalten, der allen Anforderungen an Fuselfreiheit entspricht. In diesem Umstand liegt noch die schwache Seite der Fuselbestimmungen. Haben zwei Chemiker, die den gleichen Sprit auf Fuselgehalt prüfen, die zahlreichen Klippen, an denen ein genaues Ergebniss scheitern kann, glücklich passirt, so werden ihre Resultate doch nicht völlig übereinstimmen, wenn die Vergleichssprite nicht von gleicher Beschaffenheit sind; die Ergebnisse

⁷⁾ Zeitschr. f. Spiritusind. 1888, 349.

sind nicht vergleichbar, so lange man sie nicht auf denselben Normalsprit bezieht. Zur Herstellung des letzteren pflegt man käuflichen „reinsten“ Sprit oder „reinen absoluten Alkohol“ einer nochmaligen Rectification im Laboratorium zu unterziehen und nimmt dieses Product „auf guten Glauben“ so lange als fuselfrei an, bis gelegentlich eine Spritprobe zur Untersuchung eingeht, deren Steighöhe hinter der des Normalsprites zurückbleibt, negativ ausfällt. Man hat aus dieser Thatsache den Schluss gezogen, dass in solchen Spriten ein Bestandtheil mit umgekehrter Wirkung wie Fuselöl vorhanden sein müsse⁸⁾, und die Grundlage des Röse'schen Verfahrens für erschüttert gehalten. Wohl mit Unrecht; denn die Existenz eines Bestandtheils des Sprites, dem die Eigenthümlichkeit zukommt, die Aufnahmefähigkeit des Chloroforms für Fuselöle herabzusetzen oder die Löslichkeit desselben in der Spritwassermischung zu erhöhen, ist sehr unwahrscheinlich, wenn man das verschwindend kleine Quantum desselben berücksichtigt, um das es sich hier nur handeln kann. Es liegt die Annahme viel näher, dass der Vergleichssprit in solchem Falle weniger rein gewesen ist als der untersuchte Sprit. Gestützt wird dieselbe durch die folgende Beobachtung: als ein feinst rectificirter Sprit (einer Rigaer Fabrik) eine geringere Steighöhe ergab, als der bis dahin benutzte Vergleichssprit, und der Fabrikant, um zu erfahren, ob eine noch weitere Reinigung desselben möglich sei, jenen nach erfolgter Verdünnung auf 40 Vol.-Proc. einer nochmaligen Rectification unterzog, hatte die Steighöhe des doppelt rectificirten Sprites noch um 0,01 cc weiter abgenommen; es waren somit aus dem ohnehin sehr reinen Product noch 0,022 Vol.-Proc. Fuselbestandtheile, auf 96 proc. Sprit bezogen, abgeschieden worden. Eine dritte zu demselben Zweck ausgeführte Rectification ergab keine Verminderung der Steighöhe mehr. Dieser Sprit, der wohl als fuselfrei betrachtet werden kann, dient jetzt als Normalsprit; der vorher benutzte zeigte diesem gegenüber eine um 0,020 cc grössere Steighöhe.

Einen zuverlässig reinen Normalsprit wird man demnach am besten von einer renommirten Spritfabrik in Form von 2fach rectificirtem Sprit zu erhalten suchen; die kleinen Rectificationsapparate der Laboratorien können die grossen der Fabriken an Wirksamkeit nie erreichen, weshalb die Versuche, Normalsprit aus den käuflichen Spritsorten in jenen herzustellen, ein mindestens sehr unsicheres Resultat liefern.

Das beschriebene Verfahren der Fuselölbestimmung bezieht sich auf Sprite und Branntweine, welche keine fremden Zusätze in Form von Zucker, aromatischen Bestandtheilen u. s. w. erhalten haben. Haben solche stattgefunden, so ist eine vorhergehende Destillation der Flüssigkeiten unter Zusatz von Kalilauge erforderlich und das Destillat zur Untersuchung zu verwenden. (Vergl. hierüber die Abhandlung von Sell in den „Arb. des Kaiserl. Gesundheitsamtes, Bd. IV S. 109 u. f.)

Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnicums zu Riga, October 1895.

Mehluntersuchungen.

Von

Dr. S. Cerkez.

Die Mehlarnten, deren Analyse wir in der Tabelle wiedergeben, stammen aus verschiedenen Gegenden Rumäniens, und zwar von systematisch wie auch primitiv betriebenen Mühlen her. Die analysirten Mehle gehören der 1894er Ernte an.

Tabellarische Übersicht der erhaltenen analytischen Resultate von 200 aus verschiedenen Gegenden Rumäniens herstammenden Mehlarnten.

Feinheitsnummer des Mehles nach dem Oligehalt bestimmt	Wasser b. 105°	Öl nach Soxhlet's Verfahren	Asche	Backfähigkeit mit Hülfe des Parinometers	Kleber durch Waschen	Cellulose
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
No. 0	11,7729	0,8430	0,3941	25,7°	15,30	—
No. 1	11,6370	1,0034	0,4627	31,3°	16,74	—
No. 2	11,5961	1,1039	0,5156	34,5°	16,97	—
No. 3	11,3187	1,1948	0,5866	32,5°	15,16	—
No. 4	11,3029	1,3406	0,7672	39,2°	16,34	—
No. 5	11,2913	1,5275	1,0900	33,3°	12,29	—
No. 6	11,2000	1,7268	1,4481	34,0°	11,50	—
No. 7	11,0402	2,0683	1,5600	34,6°	9,80	—
No. 8	10,7767	2,8644	1,6128	44,7°	7,00	20,63
Durchschnittszahl	11,3251	1,5199	0,9374	34,4	13,48	—
Minimum	9,4081	0,6139	0,3000	20,0	3,16	—
Maximum	13,5430	3,4461	2,3535	80,0	24,20	—

Unter anderen in unseren Mühlen vorkommenden Unzulänglichkeiten ist besonders die ganz willkürliche Numerirung der Qualitäten hervorzuheben.

In einigen systematisch betriebenen Mühlen werden die Mehle nach der Siebnummer numerirt, was in den meisten Fällen zu einem nicht richtigen Resultat führt. In den meisten Mühlen numerirt man nach der Anzahl der daselbst erzeugten Mehlarnten; sind z. B. zwei Qualitäten vorhanden, so werden sie mit 1 u. 2 bezeichnet oder auch

⁸⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 283.