

550. J. Traube. Ueber das Stalagmometer.

1. Eine neue Methode zur Bestimmung des Fuselöls in spirituösen Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hatte ich in den »Berichten d. D. chem. Gesellschaft XIX, S. 892« und »Zeitschr. für Spiritusindustrie 1886 No. 36« eine capillarimetrische Methode zur Fuselölbestimmung veröffentlicht, bei welcher mittelst eines kleinen geeigneten Apparates aus der Steighöhe im capillaren Rohre der Fuselgehalt der betreffenden Flüssigkeit abgeleitet wird.

Durch Arbeiten auf physikalisch-chemischem Gebiete hatte ich gefunden, dass Isoamylalkohol in Wasser gelöst eine ausserordentlich viel stärkere Steighöhenerniedrigung hervorbringt, als ein entsprechender Gehalt an Aethylalkohol, und dass ferner die Steighöhenerniedrigung der übrigen im Fuselöl enthaltenen Stoffe, wie Propyl- und Isobutylalkohol, Acet- und Crotonaldehyd, wie Furfurol grösser ist als die des Aethyl-, kleiner als die des Isoamylalkohols.

Auf diese Beobachtungen hin hatte ich meine Methode basirt.

Der auf Fuselöl zu untersuchende Spirit wurde auf 20 pCt. verdünnt, die Steighöhe bestimmt und dieselbe verglichen mit der Steighöhe eines aus reinem Alkohol hergestellten 20 prozentigen Weingeistes. War Fuselöl vorhanden, so war die Steighöhe im ersten Falle niedriger, als die des reinen Weingeistes. Mittelst einer Tabelle liess sich leicht aus der Grösse der Erniedrigung der Gehalt an Fuselöl bestimmen; — gab sich doch bereits 0.1 pCt. Fuselöl bei den gebräuchlichen Röhrenweiten durch eine Erniedrigung von etwa 1 mm zu erkennen.

Da, wie ich festgestellt hatte¹⁾, die Erniedrigungscoefficienten der aus den verschiedenen Materialien wie Korn, Kartoffel, Mais, Melasse gewonnenen Fuselöle sehr angenähert gleich gross sind, — sowie ferner auch der Einfluss des Fuselöls auf die Capillaritätskonstante leicht zu unterscheiden war von dem der häufig in spirituösen Getränken enthaltenen Aether und ätherischen Ole²⁾, so durfte ich von jener von mir veröffentlichten Methode sagen, dass sie bei richtiger Ausführung gute und zuverlässige Resultate liefert.

¹⁾ Diese Berichte XIX, S. 894.

²⁾ Traube, Repert. für anal. Chem. 1886 No. 42 S. 561 und dieselbe Zeitschrift 1886 No. 49, 659.

So hat sich denn auch bei dem Mangel jeder nur annähernd brauchbaren Methode¹⁾ jenes von mir construirte Capillarimeter binnen kurzer Zeit in und ausserhalb Deutschlands in sehr erheblichem Grade eingeführt, ja es wurde jene Methode selbst einfach genug gefunden, um neuerdings in der Schweiz dessen Verwendung seitens des Staates im Zolldienste zu verfügen.

Trotzdem sei hier zugegeben, dass dieser Methode bezüglich der praktischen Ausführbarkeit durch Ungeübtere gewisse Mängel anhaften, welche es zweifelhaft machen, ob jene Methode für die grosse Praxis geeignet ist, zumal eine gute Methode zur Fuselölbestimmung einfach genug sein muss, um von jedem im Experimentiren ungeschulten Brennereibesitzer gehandhabt zu werden.

Die Verwendung enger Capillarröhren hat seine Uebelstände; sollen die Röhren brauchbar erhalten werden, so sind sie sorgfältig vor Staub und sonstigen Unreinheiten zu schützen, geringe Unreinheiten gefährden die Benetzbarkeit der Glaswände; auch andere Fehlerquellen bestehen, deren Vermeidung erst eine gewisse Uebung erfordert, sodass, wie geeignet auch gerade die Capillaritätsconstante zur Bestimmung des Fuselöls ist, die Steighöhenmethode nur in der Hand des sicheren Experimentators sichere Resultate liefert.

In Anbetracht jener Uebelstände lag nun die Frage nahe, ob keine Methode zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten besteht, welche der Steighöhenmethode vorzuziehen wäre.

Auf Grund gewisser von mir veröffentlichter Arbeiten konnte ich diese Frage bejahen.

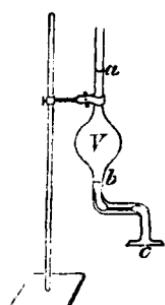
In der Tropfenmethode findet sich eine solche einfache Methode, welche bei leichtester Ausführbarkeit alle die möglichen Fehlerquellen ausschliesst, welche bei Beobachtung der Steighöhen in Betracht kommen, und dabei wenigstens ebenso exacte Werthe liefert.

Bereits Hagen, Duclaux und Quincke²⁾, welche über die Beziehungen der Tropfengewichte zu den Capillaritätsconstanten gearbeitet haben, erkannten, dass das Tropfengewicht in sehr naher Beziehung stand zu den Capillaritätsconstanten. Eine genauere Proportionalität beider Grössen für verschiedene Flüssigkeiten konnten jene Forscher nicht nachweisen aus Gründen, wegen derer ich auf meine soeben citirte Arbeit verweisen muss. In eben jener Arbeit habe ich durch eine grosse Zahl von Versuchen nachgewiesen, dass eine solche genaue Proportionalität zwischen Tropenvolumen und

¹⁾ Auch die Röse'sche Methode liefert keine brauchbaren Werthe, schon deshalb nicht, weil die Ausdehnungscoefficienten der verschiedenen Fuselöle verschieden sind.

²⁾ Traube, Journ. für pract. Chemie, N. F., Bd. 34, 297 und 7.

Steighöhen statffindet, wenn man diejenigen Tropfen verschiedener Flüssigkeiten vergleicht, welche sich bei nicht zu schnellem Ausflusse unter annähernd gleichen Drucken an kreisförmigen ebenen Flächen von bestimmten Dimensionen bilden. Mittlerweile ist es mir gelungen, den früher von mir benutzten Tropfenapparat durch eine kleine Aenderung derart zu verbessern, dass, wenn man die in einem constanten Volumen enthaltene Tropfenzahl feststellt, der Maximalfehler nicht mehr als höchstens 0.2 Tropfen auf 100 Tropfen betragen kann.



Nebenstehende Figur bezeichnet den von mir construirten Tropfapparat, welchen ich als Stalagmometer (*σταλαγμος* der Tropfen) bezeichnen möchte.

Durch die Marken *a* und *b* ist ein constantes Volumen *V* abgegrenzt, welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Aufsaugen mit Pumpe oder Mund von unten aus angefüllt wird. Man bestimmt nun einfach durch directes Zählen die im Volumen *V* enthaltenen und von der kreisförmigen Fläche *c* sich loslösenden Tropfen. Wie man sieht, bildet sich der Tropfen an einer in der Mitte durchbohrten nach oben konisch zulaufenden Scheibe. Bei dieser Gestalt der Bildungsfläche wird ein Heraufziehen des Tropfens an dem seitlichen Rande für bestimmte Dimensionen des Scheibendurchmessers unmöglich gemacht, und hierdurch die ausserordentliche Gleichmässigkeit der einzelnen Tropfen erzielt.

Demnach braucht man nur anstatt des Capillarimeters dieses Stalagmometer zu verwenden und man besitzt eine capillarimetrische Methode, welche bei leichtester Ausführbarkeit dieselbe Genauigkeit wie die Steighöhenmethode liefert.

Man verdünnt den zu untersuchenden Branntwein oder Sprit auf annähernd 20 Vol. pCt., bringt denselben, nachdem er wie der Apparat nahezu die Zimmertemperatur angenommen, in das Stalagmometer, zählt die Anzahl der im Volumen *V* enthaltenen Tropfen, und vergleicht diese Tropfenzahl mit der entsprechenden Zahl, welche sich bei dem bei gleicher Temperatur ausgeführten Versuche mit reinem 20prozentigen Weingeist ergiebt¹⁾). Ein Plus von nahezu 1,6 Tropfen auf 100 Tropfen im ersteren Falle würde auf 0.1 pCt. Fuselöl, von

¹⁾ Dieser Vergleich wird nicht einmal nöthig sein, da die Temperaturcorrectionen auf der dem Apparate beigefügten Gebrauchsanweisung angegeben sind und auf der Kugel des Apparates durch genaue Adjustirung die Tropfenzahl für 20prozentigen reinen Weingeist bei einer bestimmten Temperatur eingraviert ist.

ca. 3.5 Tropfen auf 0.2 pCt. Fuselöl u. s. w. u. s. w. hindeuten. Da der Maximalfehler nicht mehr als höchstens 0.2 Tropfen auf 100 Tropfen beträgt, so lässt sich auf diesem Wege 0.1 pCt. und auch 0.05 pCt. Fuselöl leicht und sicher bestimmen.

Obwohl nun, wie mir scheint, die Methode in der soeben beschriebenen Form für die Zwecke der Praxis vollkommen ausreichen wird, so habe ich mich dennoch von vornherein bemüht, dem etwaigen Einwände zu begegnen, dass 1.6 Tropfen auf 100 für je 0.1 pCt. Fuselöl eine etwas zu kleine Differenz seien. In der That ist es mir denn auch gelungen, die Methode derart zu verbessern, dass es möglich ist, erforderlichenfalls noch 0.02 pCt. Fuselöl auch neben beliebigen Mengen Säureestern und ätherischen Oelen mit Sicherheit zu bestimmen. Dieses Ziel wurde durch folgende Ueberlegung erreicht.

Wenn man Fuselöl oder Isoamylalkohol in reinem Wasser löst, so ist noch 1 Theil in nahezu 100000 Theilen Wasser durch Veränderung des Tropfengewichts nachweisbar. Diese Empfindlichkeit der stalagmometrischen Methode in Bezug auf die Bestimmung des Fuselöls verringert sich aus leicht erklärlichen Gründen mehr und mehr, je mehr Aethylalkohol dem Wasser beigemengt ist, derart, dass es, wie wir wissen, für 20 prozentigen Weingeist nicht mehr gelingt, durch die Tropfenmethode Fuselöl in 100000 Theilen, sondern nur noch in 2000 Theilen Flüssigkeit nachzuweisen. Wenn es nun gelänge, in fuselhaltigen, weingeistigen Flüssigkeiten den Fuselgehalt im Verhältniss zum Alkoholgehalt mehr und mehr zu vergrössern, so würde die Empfindlichkeit der Tropfenmethode erheblich gesteigert werden können.

Ich suchte dieses Ziel auf verschiedenen Wegen zu erreichen.

1) Glaubte ich auf Grund gewisser Beobachtungen Duclaux' (Compt. rend. 101 und Ann. d. Chim. et de Phys. [6] T. VIII August 1886) durch fractionirte Destillation verdünnter Lösungen zum Ziele zu gelangen, aber diese Versuche schlugen fehl; das Fuselöl ging zwar nahezu, aber nicht vollständig mit den ersten Antheilen des Destillats über — eine immerhin bemerkenswerthe Thatsache.

2) Versuchte ich das Ziel dadurch zu erreichen, dass ich die betreffenden Flüssigkeiten mit solchen Stoffen erhitze, welche, wie das Conchinin, Chloral, Cholsäure etc., mit den verschiedenen Alkoholen verschieden leicht krystallisirende Alkoholate bildeten; auch diese Versuche schlugen fehl.

3) Endlich blieb mir noch die Möglichkeit, zu versuchen, ob nicht durch Auflösen gewisser Salze eine Verdrängung des Fuselöls aus seiner Lösung im Weingeist gelang. Diese Versuche hatten Erfolg.

Ich erinnerte mich hierbei einer Bemerkung meines Freundes G. Bodländer, welcher gelegentlich beobachtet hatte, dass bei der Sättigung weingeistiger Flüssigkeiten mit Ammoniumsulfat sich zwei durch deutliche Meniscen getrennte Flüssigkeitsschichten absondern.

Bei der Verfolgung dieser Beobachtung fand ich, dass, wenn der Weingeist mehr als 30 bis 40 procentig war, die obere Flüssigkeitsschicht meist weit grösser war als die untere, nach wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt war und sowohl Ammoniumsulfat, Wasser, Fuselöl, wie auch die Hauptmenge des Aethylalkohols enthielt.

Verdünt man dagegen den fuselhaltigen Weingeist so, dass er nur etwa 25 pCt. Alkohol enthält, und schüttelt diesen Weingeist mit möglichst wenig Ammoniumsulfat in einem Scheidetrichter, so beobachtet man, wie sich bei einem bestimmten Sättigungsgrade nach einigen Minuten auf der Flüssigkeitsoberfläche eine Schicht absetzt von anfangs nahezu reinem Fuselöl, welche sich aber alsbald bei weiterem Auflösen von Ammoniumsulfat mehr und mehr vergrössert unter Aufnahme von Aethylalkohol, Wasser und Salz. Diese Ausscheidung des Fuselöls in der oberen Schicht ist so bedeutend, dass bereits nach einmaligem Schütteln mit Ammoniumsulfat selbst bei 1 pCt. Fuselöl enthaltenen Lösungen nur noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ der Gesamtmenge des Fuselöls mittelst des Capillarimeters oder Stalagmometers in dem in der unteren Schicht vorhandenen Weingeist nach stattgehabter Destillation nachzuweisen waren, während mehr als $\frac{3}{4}$ — $\frac{5}{6}$ auf den kleinen Raum der oberen Schicht vertheilt waren.

Beim Abheben dieser oberen Schicht, Lösen in Wasser und Destilliren zeigte sich, dass es mir ohne Schwierigkeit gelungen war, die in der Flüssigkeit enthaltenen Fuselölmengen auf das 3fache zu concentriren und gleichzeitig den Aethylalkoholgehalt auf das Ebenso-vielfache zu verringern. Ich habe mich mit dieser Concentrirung begnügt, bemerke aber, dass es leicht gelingt, bei Verwendung eines feiner gearbeiteten Scheidetrichters als derjenige, welcher mir zu meinen Versuchen diente, oder grösserer Mengen von Flüssigkeit unter Anwendung einer Standflasche mit Tubulus oder eines Hebers einen noch geringeren Verlust, sowie grössere Concentrirungen zu erzielen.

Meine Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: In einem etwa 400 ccm fassenden, mit Hahn und Stöpsel versehenen Scheidetrichter wurden 300 ccm eines etwa 20 procentigen Weingeistes, welcher von mir mit bestimmten Mengen Fuselöl versetzt war, eingegossen, nachdem vorher eine zur Ausscheidung des Fuselöls hinreichende Menge reinen Ammoniumsulfats hineingethan war. (Für 300 ccm erwiesen sich 110—120 g des Salzes als hinreichend¹.)

¹) Die Anwendung grösserer Mengen Salz ist nicht vortheilhaft (siehe Zeitschrift für physikalische Chemie 1, 509: Traube und Neuberg, Ueber Schichtenbildung in Gemischen von Alkohol, Wasser und Salzen.). Vielleicht ist es am vortheilhaftesten, gesättigte wässrige Salzlösungen mit entsprechend concentrirterem Sprit zu vermischen.

Es wurde nun so lange geschüttelt, bis sich an der Oberfläche 2 nach entgegengesetzten Seiten gekrümmte Meniscen zeigten; zwar tritt die Abscheidung des reinen Fuselöls schon etwas eher ein, wie man an dem allmählichen Aufhören der Schaumbildung beim Schütteln erkennen kann, aber es ist zweckmässig, erst dann absitzen zu lassen, wenn eben die 2 Meniscen sichtbar werden, da man es dann in der oberen Schicht mit einer Auflösung des Fuselöls in wenig Weingeist zu thun hat und hier beim Abheben der Verlust durch Verdunstung nicht so gross ist, als beim Abheben von reinem Fuselöl. Man muss das Schütteln von Zeit zu Zeit unterbrechen und durch 1—2 minutenlanges Stehen prüfen, wann die Absonderung der beiden Schichten sichtbar wird. Sobald die beiden Meniscen auftreten, lässt man den Trichter etwa 10—15 Minuten stehen und hebt ab, indem man jedoch, um Verluste durch Verdunstung zu vermeiden, den Stöpsel nur wenig lüftet. Die abgehobene untere Schicht, welche nur äusserst wenig nach Fuselöl riecht, wird in einem zweiten Trichter mit 2—3 Tropfen Aethylalkohol oder einigen Salzkristallen versetzt und abermals die möglichst geringe obere Schicht abgehoben. Die abgehobenen oberen Schichten werden in Wasser gelöst, unter der zur Vermeidung von Verlusten durch Verdunstung nöthigen Vorsicht, und die Lösungen dann in einem Destillirkolben zu etwa $\frac{2}{3}$ überdestillirt. Das Destillat wurde zu 100 ccm aufgefüllt, mittelst der Westphal'schen Waage der Alkoholgehalt bestimmt, sodann mittelst des Stalagmometers die im Volumen V enthaltene Tropfenzahl festgestellt und diese Tropfenzahl verglichen mit derjenigen, welche

- 1) ein aus reinem Alkohol herstellter und
- 2) mit bestimmten Mengen Fuselöl versetzter Weingeist von gleichem spec. Gewichte bei derselben Temperatur ergab.

Bei der Tropfenbildung ist nur zu beachten, dass die Bildungsfläche des Tropfens nicht fettig ist und möglichst horizontal steht, dass während der Loslösung des Tropfens keine plötzlichen Erschütterungen im Zimmer stattfinden und dass sich keine grössere Luftblase im Tropfen befindet — wie man sieht, alles leicht zu beachtende Maassregeln. Bei der Destillation selbst geht etwas Ammoniak mit über, namentlich wenn die Lösung im Destillirkolben zu concentrirt ist. Wie aber besondere Versuche ergeben haben, waren die Ammoniakmengen zu gering, als dass sie einen Fehler in der specifischen Gewichtsbestimmung herbeiführen könnten. Auf das Tropfengewicht üben sie keinen messbaren Einfluss aus.

In Folgendem veröffentliche ich die Ergebnisse meiner Versuche:

Versuch 1.

300 ccm 20prozentigen Weingeists wurden mit 0.05 pCt. Maisfuselöl versetzt, 2 Mal mit Ammoniumsulfat geschüttelt und die abgehobene Flüssigkeit zu 100 ccm abdestillirt. Das spec. Gewicht dieser Lösung war 0.980 bei $\frac{15^0}{15^0} = 16.1$ Vol. pCt.

Es wurden die im Volumen V meines Apparates enthaltenen Tropfenzahlen bestimmt: 1) von obiger Lösung; 2) einer Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol hergestellt; 3) einer Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol hergestellt und 0.15 pCt. Maisfuselöl enthaltend.

	Lösung mit (NH ₄) ₂ SO ₄ behandelt	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.15 pCt. Fuselöl
Tropfenzahl bei 17° C.	106 $\frac{1}{4}$ 106 $\frac{1}{4}$	103 103 $\frac{1}{4}$	107 107

Demnach gefunden anstatt 0.05 pCt. Fuselöl: 0.04 pCt.

Versuch 2a.

250 ccm 20prozentigen Weingeists wurden mit 0.1 pCt. Kornfuselöl versetzt. Das aus der Behandlung mit Ammoniumsulfat hervorgehende Destillat, auf 100 ccm ausgefällt, hatte das spec. Gewicht 0.980 bei $\frac{15^0}{15^0}$. Es wurde gefunden:

	Lösung mit (NH ₄) ₂ SO ₄ behandelt	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.25 pCt. Fuselöl
Tropfenzahl bei 11° C.	104 $\frac{1}{4}$ 104	100.0 100.2	105.6 105.7

Gefunden anstatt 0.10 pCt. Fuselöl: 0.07 pCt. Fuselöl.

Versuch 2b.

100 ccm 20prozentigen Weingeists wurden mit 0.1 pCt. Kornfuselöl versetzt; sie ergaben 100 ccm Destillat vom spec. Gewicht 0.983 bei $\frac{15^0}{15^0}$.

	Lösung mit (NH ₄) ₂ SO ₄ behandelt	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.7 pCt. Fuselöl
Tropfenzahl	105 105.2	94.5 94.5	109.8 109.8

Gefunden anstatt 0.10 pCt. Fuselöl: 0.07 pCt. Fuselöl.

Versuch 3.

300 ccm 20 prozentigen Weingeists, welche 0.2 pCt. Maisfuselöl enthielten, wurden mit Ammoniumsulfat behandelt. Destillat = 100 ccm
spec. Gewicht $\frac{15^0}{15^0} = 0.979 = 17.1$ Vol. pCt.

	Lösung mit (NH ₄) ₂ SO ₄ behandelt	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.6 pCt. Fuselöl
Tropfenzahl	113.7 113.8	105.8 105.8	115 115.1
Gefunden anstatt 0.2 pCt. Fuselöl: 0.18 pCt. Fuselöl.			

Versuch 4.

300 ccm 20 prozentigen Weingeists, 0.3 pCt. Kornfuselöl enthaltend, wurden mit Ammoniumsulfat ausgeschüttelt. Destillat 100 ccm
spec. Gewicht $\frac{15^0}{15^0} = 0.978$ pCt. = 17.6 Vol. pCt.

	Lösung mit (NH ₄) ₂ SO ₄ behandelt	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.9 pCt. Fuselöl
Tropfenzahl	116.2 116	102.8 102.5	118.5 118.7
Gefunden anstatt 0.3 pCt. Fuselöl: 0.26 pCt. Fuselöl.			

Indem ich hervorhebe, dass ich sämmtliche von mir ausgeführten Versuche veröffentlicht habe, glaube ich mit den erhaltenen Zahlen mich begnügen zu können.

Bei den zuerst angestellten Versuchen 2a und 2b hatte ich den Stöpsel vom Trichter während des Abhebens losgelöst, sodass sich wohl die etwas grösseren Verluste hier theilweise durch die Verdunstung erklären. Es ist kein Zweifel, dass man durch mehrfach wiederholtes vorsichtiges Abheben die Verluste noch weit geringer machen kann, doch wird für die Zwecke der Praxis ein 1 bis 2 maliges Abheben vollauf genügen, indem man berücksichtigt, dass der so erhaltene Werth um 20 bis 25 pCt. zu klein ausfallen muss.

Bei der Untersuchung eines Branntweins wird man am zweckmässigsten denselben auf etwa 20 bis 25 pCt. verdünnen, das Fuselöl in der angegebenen Weise abscheiden, und das Destillat, welches je nachdem mit wenig reinem Alkohol oder Wasser auf 100 ccm aufgefüllt ist, mittelst einer den Apparaten beigefügten Verdünnungstabelle so verdünnen, dass sein spec. Gewicht das des 20 Vol. prozentigen Weingeistes ist. Stellt man die Zimmertemperatur fest, so kann man unter Berücksichtigung der Temperaturcorrection¹⁾ mit

¹⁾ Der Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätskonstante ist nur sehr gering, er beträgt nur etwa 0.1 Tropfen auf je 30 Tropfen für 1° C.

Hälfe der auf dem Apparate für reinen 20 procentigen Weingeist für 20° C. verzeichneten Tropfenzahl leicht den Fuselgehalt ableiten.

So ausgeführt, dauert eine vollständige Branntweinuntersuchung incl. Destillation nicht länger als höchstens 1½ Stunde, während sie ohne die Abscheidung mit Ammoniumsulfat in etwa 15 Minuten zu bewirken ist.

Bemerkt sei noch, dass ebenso wie das Ammoniumsulfat, eine grössere Reihe anderer Salze und Basen die Schichtenbildung und Abscheidung des Fuselöls hervorbringen, von denen vielleicht das Natron, wie auch die Potasche der Anwendung des Ammoniumsulfats bei obiger Methode vorzuziehen sein dürfte, aber nur vielleicht, denn bestimmte That-sachen schienen mir dafür zu sprechen, dass die Potasche wenigstens in den sämtlichen Verunreinigungen des Rohsplits bestimmte Zersetzung hervorruft, welche mit einer Verminderung der Capillaritätsconstante bez. Vergrösserung der Tropfenzahl verbunden waren. Die betreffenden Versuche waren aber noch nicht ausreichend.

Es handelt sich hier noch um einen wichtigen Punkt, welcher bei Aufstellung einer Fuselbestimmungsmethode nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Bekanntlich finden sich in vielen Branntweineu gewisse Säure-ester und ätherische Oele, welche wohl zu unterscheiden sind von den Bestandtheilen des Fuselöls, und deren Vorhandensein nicht nur nicht als schädlich, sondern meist als die Güte des betreffenden alkoholischen Getränkens bedingt angesehen wird.

Sollte daher die von mir veröffentlichte Methode brauchbar sein, so durften die Ester und ätherischen Oele entweder die Tropfengrösse gar nicht beeinflussen, oder ihr Einfluss musste sich auf einfachem Wege eliminiren lassen.

Ich habe nun bereits in früheren Versuchen festgestellt (siehe Repert. anal. Chem. 1886, No. 42, pag. 562), durch Versetzen von weingeistigen Lösungen mit bestimmten Mengen verschiedener Ester, dass diese, wie ich voraussehen konnte, die Capillaritätsconstante etwa ebenso beeinflussen, wie gleiche Mengen Fuselöl, dass aber ihr Einfluss durch eine Destillation mit hinreichenden Mengen Natron oder Kali vollständig zerstört wurde, und zwar wurde bei gleichzeitigem Versetzen mit bestimmten Mengen Fuselöl nur der Einfluss der Ester auf die Capillaritätsconstante vernichtet. Versuche mit Cognac sowie mehreren über Wachholder u. s. w. destillirten Branntweinen führten mich zu gleichen Resultaten.

Dass die aus Körpern der aromatischen Reihe bestehenden, durch Kali nicht zerstörbaren ätherischen Oele die Capillaritätsconstante nicht beeinflussen würden, habe ich gleichfalls schon früher (siehe Repert. anal. Chem. 1886, No. 49, 659) mitgetheilt. Mir blieb daher

ur noch übrig, durch Untersuchung verschiedener an ätherischen Stoffen reicher Liqueure den Nachweis zu führen, dass that'sächlich die ätherischen Oele das Tropfengewicht nicht beeinflussen, und dass die das Tropfengewicht beeinflussenden Ester u. s. w. durch Kali vollständig zerstört wurden.

In folgendem veröffentliche ich die von mir ausgeführten Versuche:

Es wurden stets 100 ccm des Liqueurs mit und ohne Kali überdestillirt, und das Destillat mit Wasser derart verdünnt, dass das spec. Gewicht gleich war dem des reines 20 prozentigen Weingeistes. Der Rhum war 45 Volumenprocentig, der Vanilleliqueur 33 procentig, der Ingwer 42 procentig und der Gilkaliqueur 35.2 procentig. Temperatur 18.5° C.

	ohne Kali destillirt	mit Kali destillirt	Reiner Weingeist 20 Vol.-pCt.	Weingeist von 20 Vol.-pCt. + 0.1 pCt. Fusel
	Tropfenzahl	Tropfenzahl	20 Vol.-pCt.	
Vanilleliqueur	111	111	111	113.1
Ingwerliqueur	111.8	111	--	--
Gilkaliqueur	112.2	111	--	--
Rhum	111.2	111	--	--

Man sieht, die Estermengen sind da, wo sie vorhanden, so gering, dass man dieselben kaum bei der Untersuchung der Branntweine zu berücksichtigen braucht; kann man anstatt des Ammoniumsulfats das Kali oder Kaliumcarbonat bei der Abscheidung des Fuselöls anwenden, so ist ihre Gegenwart ja ohnedies ausgeschlossen. Auf die ätherischen Oele braucht, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, selbst bei den Liqueuren keine Rücksicht genommen zu werden.

Schliesslich wäre hier noch eine Frage zu besprechen, deren Entscheidung für die Untersuchung der Spritsorten von höchster Bedeutung ist.

Ueben die Producte des Vorlaufs auf das Tropfengewicht überhaupt einen Einfluss aus, wenn ja, wie gross ist ihr Einfluss im Verhältniss zu den Producten des Nachlaufs?

Ich habe bereits in früheren Arbeiten angedeutet, dass voraussichtlich die Vorlaufproducte auch einen erniedrigenden Einfluss auf das Tropfengewicht ausübten, der aber weit geringer sein würde als der Einfluss der Nachlaufproducte. Diese Vermuthungen finde ich vollauf bestätigt.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Bendix, technischer Director der Eisenmann'schen Fabrik in Berlin, verdanke ich verschiedene Präparate aus genannter Fabrik, welche nach der vereinfachten stalagmometrischen Methode auf 20 pCt. verdünnt ohne Anwendung von Salz auf die Tropfenzahl untersucht wurde.

Es zeigte:

	Tropfenzahl		Im 100 prozentigen Sprit waren enthalten an Unreinheiten als Fuselöl berechnet	
1. Ein Primafeinsprit	163.8	163.8	—	pCt.
2. Ein Secundasprit	164.2	164.3	0.1	»
3. Ein sogenannter Branntwein	164.9	164.7	0.2	»
4. Ein Vorlauf	165.0	165.1	0.25	»
5. Ein Nachlauf	199.0	199.0	ca. 10.0	»
6. Ein Rohsprit	165.5	165.5	0.35	»

Der betreffende Secundasprit war im Savalle destillirt ohne vor ausgegangene Kohlenfiltration, während die als Branntwein bezeichnete Waare die Kohlenfiltration durchgemacht hatte, ohne nachherige Destillation im Savalle.

Die Differenz von 0.5 Tropfen beim Prima- und Secundasprit dürfte nicht auf Fehlerquellen zurückzuführen sein, zumal in 2 verschiedenen Versuchen unter erneuter Herstellung der Lösungen ganz dieselben Resultate erlangt wurden. Da sich jene Prima- und Secunda-waaren nur um sehr wenig in ihrer Güte unterschieden, so ist es daher möglich, besonders wenn man die Abscheidung mittelst Salz zu Hülfe nimmt, selbst die geringsten Unreinheiten im Sprit zu erkennen.

Wie viel Vorlaufproducte in jenem untersuchten Vorlauf enthalten waren, wurde nicht näher bestimmt. Soviel aber steht fest, dass die Menge weitaus grösser sein musste als die berechneten 0.25 pCt., und gewiss nicht viel weniger als die Fuselölmenge im Nachlauf betrug. Es geht hieraus hervor, dass in einem Sprit, der gleichzeitig Vor- und Nachlauf enthält, der Einfluss der Vorlaufproducte auf die Tropfenzahl gegenüber den Producten des Nachlaufs zu vernachlässigen ist, dass aber in einem Sprit, der nur Vorlaufproducte enthält, die Tropfenzahl als quantitatives Maass der Vorlaufmenge dienen kann.

Wünschenswerth wäre es, dass auch für die Producte des Vorlaufs, namentlich die Aldehyde, ähnliche Tabellen über die Grösse der Beeinflussung des Tropfengewichts angestellt würden, wie dies von mir für die Fuselöle geschehen ist. Bemerkenswerth ist schliesslich der geringe Fuselölgehalt in obigem Rohsprit. Derselbe würde, auf die Concentration der Branntweine verdünnt, nur 0.1 pCt. Fuselöl ergeben. Es is dies gewiss zu beachten, wenn man eine Grenze der für den zu gestattenden Maximalfuselgehalt festsetzt.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dass die von mir aufgestellte stalagmometrische Methode zur Bestimmung des Fuselöls für alle spirituosen Flüssigkeiten und Getränke anwendbar ist, und eine genaue

Bestimmung minimalster Mengen Fuselöls neben Aethern und ätherischen Oelen zulässt, und dass die Methode bei Abwesenheit von Fuselöl auch Schlüsse auf die Vorlaufmenge zu ziehen gestattet. Den Gebrauch des Capillarimeters empfehle ich zur Controle, oder auch dann, wenn es sich um eine grosse Anzahl von Untersuchungen handelt, da eine Steighöhenbeobachtung 1 bis 2 Minuten, eine Tropfenbeobachtung aber 4 bis 5 Minuten Zeit kostet. Doch, wie bereits erwähnt, erfordert der richtige Gebrauch des Capillarimeters mehr Uebung als derjenige des Stalagmometers. Ich selbst wende meist die vereinfachte stalagmometrische Methode an ohne voraufgehende Abscheidung durch Salz, und glaube, dass diese Methode bei einiger Uebung jedem ausreichend genaue Resultate ergiebt.

Die Stalagmometer (D. R. P. No. 39442) sind gleich wie die Capillarimeter nur zu beziehen durch C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn a. Rhein, in dessen eigener Glasbläserei die Apparate in den richtigen dimensionalen Verhältnissen sowie adjustirt auf das Vorzüglichste angefertigt werden.

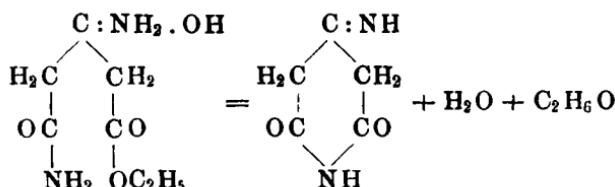
Hannover, den 1. Juni 1887.

551. H. v. Pechmann: Zur Constitution des Glutazins.

[Aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. October.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde als Glutazin, $C_5H_6N_2O_2$, eine Substanz beschrieben, welche aus β -Oxymidoglutaminsäureäther durch Austritt von Wasser und Alkohol entsteht und als das Phloramin der Pyridinreihe charakterisiert werden konnte. Obwohl die Entstehungsweise des Körpers, welche durch die Gleichung



veranschaulicht wurde, am nächsten dazu führt, denselben als Imid

¹⁾ H. N. Stokes und H. v. Pechmann, diese Berichte XIX, 2694.