

Zum Nachweis von Aldehyd in Alkohol.

Von

Dr. Josef Paul.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.)

Wenn man Aldehyde mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung zusammenbringt, färbt sich das Gemisch je nach Menge und Art des Aldehyds sofort oder bei längerem Stehen mehr oder weniger intensiv violettroth. Die Reaction wurde 1867 von H. Schiff entdeckt (1887 von Gayon wieder entdeckt) und wird heute wohl vorwiegend zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Aldehyd in Alkohol verwendet.

Eine gute Methode hat Mohler¹⁾ ausgearbeitet. Sie beruht auf der Verwendung einer durch bestimmte Mengen von Natriumbisulfitlösung und Schwefelsäure entfärbten Fuchsinlösung. Sie krankt jedoch an dem Uebelstande, dass die Reaction, was Intensität der Färbung betrifft, bei Verwendung verschiedener Natriumbisulfitlösungen verschieden ausfällt. Dies wird wohl dem Umstande zuzuschreiben sein, dass diese Natriumbisulfitlösungen auch bei gleichem specifischem Gewicht (Mohler verlangt 34^o B.) nicht immer genau gleiche Zusammensetzung haben. Ich suchte diesem Uebelstande dadurch abzuhelpen, dass ich zur Entfärbung des Fuchsin bestimmte Mengen freier schwefliger Säure verwandte, wie man solche in Form einer jodometrisch bestimmten Lösung von schwefliger Säure in Wasser leicht zur Hand hat.

Dabei erhält man in der That unter gleichen Bedingungen stets gleiche Färbungen und die Resultate quantitativer Analysen sind, wenn man mit der für diese leicht veränderliche Farbenreaction nöthigen Vorsicht und Genauigkeit arbeitet, für praktische Zwecke wohl hinreichend genau.

¹⁾ Annales de chimie et de physique 1891, S. 121; diese Zeitschrift **31**, 583.
Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie. XXXV. Jahrgang.

Die günstigsten Bedingungen wurden empirisch durch vielfache Versuche festgestellt und sollen im Folgenden genau erläutert werden.

Das Reagens bestand aus 0,05 g Fuchsin und 0,5 g H_2SO_3 in 100 cc Wasser und wurde durch Mischen einer wässrigen filtrirten Fuchsinlösung von bekanntem Gehalt (am besten 1:1000 oder 1:500) mit der entsprechenden Menge einer wässrigen Lösung schwefliger Säure von ebenfalls bekanntem Gehalt und Verdünnen der Mischung auf das vorgeschriebene Volumen hergestellt.¹⁾ Die Entfärbung tritt bei Verwendung eines reinen Fuchsins sehr rasch ein. Nach 1 bis 2 Stunden ist das Reagens wasserhell und nur selten wird ein Stehenlassen über Nacht nöthig sein. Unvollständig entfärbtes Reagens ist zu verwerfen. Nach vollständiger Entfärbung ist das Reagens gebrauchsfertig und kann (gut verschlossen aufbewahrt) selbst nach einigen Tagen noch verwendet werden. Längeres Aufbewahren ist jedoch zu vermeiden.

Eine wichtige und leider umständliche Vorbereitung der quantitativen Aldehydanalyse bildet die Darstellung eines aldehydfreien Alkohols. Mohler empfiehlt 1 l absoluten Alkohol mit 10 cc Anilin und 10 cc Phosphorsäure von 45° B. eine Stunde lang am Rückflusskühler zu kochen. Ich habe den Versuch oft und mit aller Sorgfalt ausgeführt, aber nie ein befriedigendes Resultat erhalten. Der Alkohol enthielt nach dem Abdestilliren immer Aldehyd und Anilin. Auch andere Bemühungen, den Alkohol auf chemischem Wege zu reinigen, führten nicht zum Ziel. So entschloss ich mich denn zu einer rein physikalischen Methode. Ich verband einen 10 l fassenden Glaskolben mit einem gebogenen, im Winkel von etwa 45° gegen den Horizont geneigten, weiten Fractionsrohr und dieses mit einem Rückflusskühler, der mit erwärmtem Kühlwasser gespeist werden konnte.²⁾ Der Kolben wurde mit 8 l eines nicht sehr aldehydreichen Alkohols von etwa 95 % gefüllt. Wenn man nun den letzteren am Wasserbad im Sieden erhält und dabei durch den Rückflusskühler fortwährend Wasser von 50 bis 60° langsam fließen lässt, kann man es leicht erreichen, dass sich der Alkohol vollständig condensirt, während Aldehyd nach und nach durch das offene

¹⁾ Man verwende nur reinstes Diamantfuchsin, löse kalt oder mässig warm und filtrire, selbst wenn die Lösung klar aussieht. Geringe Verunreinigungen erschweren die Entfärbung bedeutend. Das von mir verwendete Fuchsin entstammte der „Badischen Anilin- und Soda-Fabrik“.

²⁾ Am einfachsten durch ein genügend erhöht aufgestelltes Wasserbad mit constantem Niveau.

Kühlerende entweicht. Dies ist zu Beginn der Operation schon deutlich durch den Geruch wahrzunehmen. Im weiteren Verlaufe senkte ich in das offene Ende des Kühlers ein mit der Saugpumpe verbundenes Glasrohr so tief ein, dass dessen Ende mit der Oberfläche des Kühlwassers in gleicher Höhe lag und erreichte dadurch sowohl ein rascheres Entfernen der Aldehyddämpfe als auch eine Beseitigung der Feuersgefahr, die durch ein etwaiges Ueberhitzen des Kühlwassers hätte entstehen können. Die Alkoholdämpfe werden dann ebenfalls durch die Saugpumpe entführt und können nicht in den Arbeitsraum (Keller) entweichen. In dieser Weise wurde der Alkohol mehrere Tage behandelt und dann sehr langsam abdestillirt, indem einfach an das offene Ende des Rückflusskühlers ein zweiter nach abwärts gerichteter Kühler angesetzt und die Temperatur des Kühlwassers im Rückflusskühler nur so weit erhöht wurde, dass ein tropfenweises Destilliren stattfand. Die ersten Fractionen (etwa 3 l) wurden als noch unrein beseitigt und die Destillation unterbrochen, wenn im Destillirkolben noch ungefähr 1 l übrig war. Die zweite Hälfte des Destillates (etwa 3 l) bildete dann einen zur Herstellung der »typischen Lösungen« geeigneten Alkohol, der, in der später anzugebenden Weise geprüft, sich als aldehydfrei erwies.

Zur Ausführung der Analyse ist jedes Colorimeter¹⁾ geeignet, welches die durch das Reagens hervorgerufenen Färbungen des zu untersuchenden Alkohols und einer typischen Lösung von reinem Acetaldehyd in reinem Alkohol exact zu vergleichen gestattet. Meine Erfahrungen beziehen sich auf das Polarisationscolorimeter²⁾ von Krüss und das Colorimeter von Duboscq. Das letztere Instrument besitzt für den vorliegenden Zweck den Vorzug sehr geringen Materialverbrauchs und gestattet ausserdem mit grösster Leichtigkeit in kurzer Zeit mehrere Ablesungen zu machen.

Zunächst handelt es sich darum, die Färbungen beider Flüssigkeiten unter möglichst gleichen Bedingungen zu vergleichen. Die Alkoholstärke, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung des Reagens und die Reagensmenge muss in beiden Cylindern des Apparates gleich sein. Die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, waren folgende. Die Alkoholstärke betrug 30 Volumprocent. Man kann in den meisten Fällen getrost bis 30 % verdünnen, denn die Färbungen sind meist nach dieser Verdünnung

1) G. Krüss und H. Krüss: Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse.

2) Das Polarisationscolorimeter von Hugo Krüss, Zeitschrift für physikalische Chemie 10, 2 (1892).

noch intensiv genug. Man vereinfacht dadurch die Analyse wesentlich, wenn es sich um die Untersuchung von alkoholischen Flüssigkeiten handelt, die weniger als 50 % Alkohol enthalten. Nur wenn das Untersuchungsobject nach dem Verdünnen auf 30 % weniger als 15 bis 20 mg Aldehyd im Liter enthält, ist eine Verdünnung auf 50 % nöthig. Die Temperatur betrug 16° und die Dauer der Einwirkung des Reagens 25 Minuten. Die Reagensmenge war je nach dem Aldehydgehalt verschieden und betrug 10, 20 oder 40 Theile auf 100 Theile Alkohol. Weiter hat man dafür zu sorgen, dass der Aldehydgehalt des entsprechend verdünnten Alkohols möglichst gleich sei dem Aldehydgehalte der typischen Lösung; denn es ist, wie längst bekannt, die Intensität der Färbungen nur innerhalb enger Grenzen proportional dem Aldehydgehalt. Wenn wir mit c den Aldehydgehalt des zu untersuchenden Alkohols im entsprechend verdünnten Zustande, mit c' den Aldehydgehalt der typischen Lösung (beides ausgedrückt in mg/l) mit i und i' die entsprechenden Intensitäten der Färbung und mit h und h' die entsprechenden im Colorimeter abgelesenen Flüssigkeitshöhen bezeichnen, so ist

$$c : c' = i : i'$$

$$i : i' = h' : h$$

$$c = c' \frac{h'}{h}.$$

Wir berechnen also den unbekannten Aldehydgehalt (c), indem wir das Verhältniss der Höhen, bei denen beide Flüssigkeiten gleiche Intensität der Farbe zeigen $\left(\frac{h'}{h}\right)$ mit dem bekannten Aldehydgehalt (c') der typischen Lösung multipliciren. Die Gleichung gilt jedoch für unsere Reaction streng genommen nur, wenn $c = c'$. In allen anderen Fällen tritt ein Proportionalitätsfactor (f) hinzu, der im Allgemeinen um so mehr grösser oder kleiner als 1 wird, je mehr c grösser oder kleiner als c' wird. Mit anderen Worten: Bei sehr verschiedenen Aldehydgehalten ist der Unterschied der Farbenintensitäten zu gering. $c = f \cdot c' \frac{h'}{h}$. Wir müssen daher c möglichst gleich c' (und damit h' möglichst gleich h) machen, indem wir den zu untersuchenden auf 30 % verdünnten Alkohol mit aldehydfreiem Alkohol von 30 % so weit verdünnen, dass er eine der typischen Lösung annähernd gleiche Färbung gibt. Es genügt dabei vollkommen, dass die Differenz der Höhen nicht viel grösser als $\frac{1}{10} h$ ist. Die Concentrationen der typischen Lösungen wählen wir so, dass sie in dem verwendeten Colorimeter Färbungen von einer zur Beobachtung

geeigneten Intensität geben. Im Allgemeinen ist die Beobachtung heller Färbungen angenehmer und sicherer als die dunkler. Ich verwendete typische Lösungen von 25, 50 und 100 mg^1) Acetaldehyd im Liter reinen aldehydfreien Alkohols von 30 Volumprocent. Für sehr aldehydarme Alkohole, die bei 50 % zu untersuchen waren, nahm ich eine typische Lösung von 10 mg Acetaldehyd im Liter Alkohol von 50 %. Der zu untersuchende Alkohol wurde auf dieselbe Weise durch successives Verdünnen concentrirterer Aldehydlösungen mit aldehydfreiem Alkohol hergestellt. In folgender Tabelle gebe ich die Resultate einiger auf diese Weise mit dem Colorimeter von Duboscq ausgeführten Analysen.

Nr.	Alkohol-Gehalt in Volumprocenten	c'	c		Werth des Fehlers in ‰	Verhältniss von Reagens zu Alkohol
			angewendet	gefunden		
1	30	25,0	24,0	24,1	+ 0,4	1 cc Reagens auf 10 cc Alkohol.
2	"	"	24,0	23,7	— 1	
3	"	"	26,1	26,8	+ 3	
4	"	"	26,1	26,4	+ 1	
5	30	50,0	33,0	31,4	— 5	2 cc Reagens auf 10 cc Alkohol.
6	"	"	48,2	47,9	— 1	
7	"	"	48,2	46,8	— 3	
8	"	"	48,2	49,6	+ 3	
9	"	"	48,2	49,7	+ 3	
10	"	"	55,8	55,4	— 1	
11	"	"	55,8	56,0	+ 0,4	
12	"	"	61,8	66,9	+ 8	
13	"	"	61,8	66,4	+ 7	
14	30	100,0	85,7	83,4	— 3	2 cc Reagens auf 5 cc Alkohol.
15	"	"	85,7	87,6	+ 2	
16	50	10,0	6,1	6,2	+ 2	1 cc Reagens auf 10 cc Alkohol.
17	"	"	8,2	7,7	— 6	
18	"	"	8,2	8,3	+ 1	
19	"	"	12,5	11,7	— 6	
20	"	"	12,5	13,0	+ 4	

¹⁾ Wurde nur beschränkt angewendet, weil die damit entstehenden Färbungen bereits sehr intensiv sind. Im Krüss'schen Instrument, das nur höhere Schichten zu beobachten gestattet, unanwendbar.

Ich will an Analyse Nr. 1 die Ausführung genauer beschreiben. 10 cc des zu untersuchenden Alkohols und 10 cc der typischen Lösung von 25 mg/l Aldehydgehalt wurden in zwei reine trockene Reagensgläser gefüllt, welche in einem grösseren Gefäss mit Wasser von 16° schwammen. Als der Alkohol die Temperatur des Wassers angenommen hatte, wurde beiden Reagensgläsern unmittelbar hinter einander je 1 cc Reagens zugefügt, durch Umkehren kurz gemischt und wieder in's Wasser gebracht. Nach 25 Minuten wurden beide Flüssigkeiten gleichzeitig in die bereit gehaltenen Cylinder des Colorimeters gefüllt und rasch ¹⁾ beobachtet. Die Beobachtung bestand darin, dass in dem Cylinder, der den zu untersuchenden Alkohol enthielt, eine Flüssigkeitsschicht in der Höhe (h) von 25 mm eingestellt wurde, während an dem die typische Lösung enthaltenden Cylinder auf gleiche Intensität der Farbe eingestellt wurde (h'). Es wurden dabei 10 Ablesungen gemacht, indem nach dem Notiren einer Ablesung sofort nach oben oder unten verschoben und wieder eingestellt wurde. Die Ablesungen betrugen: h constant 25 mm; h' 24,2, 24,4, 24,7, 24,3, 23,6, 24,5, 23,9, 23,9, 23,5, 24,0 im Mittel 24,1 mm. h' gab direct den Aldehydgehalt (c) des untersuchten Alkohols, denn $c = c' \frac{h'}{h} = 25 \cdot \frac{24,1}{25} = 24,1 \text{ mg/l}$. Aehnlich wurde bei den übrigen Analysen verfahren. Die Höhe h wähle man immer so, dass sie nicht nur eine für die Beobachtung günstige Farbenintensität gibt, sondern auch (zur Vereinfachung der Rechnung) in einem einfachen Verhältniss zum Aldehydgehalt der typischen Lösung steht. Die folgende Tabelle gibt die geeignetsten Verhältnisse.

Alkohol- gehalt	c'	h	dann ist	Verhältniss von Reagens zu Alkohol
30 ‰	25 mg/l	25 mm	c = h'	1 cc Reagens auf 10 cc Alkohol
30 "	50 "	12,5 "	c = 4 h'	2 " " " 10 " "
30 "	100 "	5 "	c = 20 h'	2 " " " 5 " "
50 "	10 "	20 "	c = 1/2 h'	1 " " " 10 " "

1) Wenn die Temperatur des Arbeitsraumes sehr von 16° abweicht, treten sonst während der Beobachtung störende Veränderungen der Farben ein. Bei einiger Uebung beanspruchen 10 Ablesungen (einschliesslich einer kleinen Pause nach der 5.) eine Zeit von 6—8 Minuten. Man begnüge sich nie mit einer Ablesung!

In der Praxis wird natürlich der Aldehydgehalt des zu untersuchenden Alkohols nie dem Aldehydgehalt der verwendeten typischen Lösungen so nahe kommen wie in den mitgetheilten Beispielen. Dann mache man einen flüchtigen Vorversuch mit Benutzung einer typischen Lösung, die weniger Aldehyd enthält als der Alkohol. Der dabei erhaltene Werth von $\frac{h'}{h}$ gibt ungefähr an, auf das wievielfache man ein Volum des Alkohols zu verdünnen hat. Dieser verdünnte Alkohol wird dann in der Regel die gewünschte Intensität der Farbe zeigen. Wenn man a cc des ursprünglichen Alkohols mit b cc aldehydfreiem Alkohol von derselben Stärke verdünnt und bei einem zweiten genauen Versuch die Höhen h und h' ermittelt hat, bei denen Alkohol und typische Lösung gleich intensiv gefärbt erscheinen, so ist der Aldehydgehalt des ursprünglichen Alkohols $c = c' \frac{h'}{h} \cdot \frac{a+b}{a}$. Wenn jedoch bei diesem zweiten Versuch die Differenz der Höhen noch wesentlich grösser als $\frac{1}{10} h$ ist, so hat man einen dritten (eventuell vierten) Versuch zu machen, indem man die für den zweiten Versuch verwendete Verdünnung weiter verdünnt, wobei wieder das beim zweiten Versuch erhaltene Verhältniss $\frac{h'}{h}$ als Richtschnur dient. Wenn wir für den in der Praxis noch vorkommenden complicirtesten Fall von 4 Versuchen die Concentrationen der Reihe nach mit c_1, c_2, c_3, c_4 bezeichnen, ähnlich die Höhen, und wenn a' cc der ersten Verdünnung mit b' cc aldehydfreiem Alkohol verdünnt wurden für den dritten Versuch, endlich a'' cc dieser zweiten Verdünnung mit b'' cc Alkohol für den vierten Versuch, so ist

$$c_1 = c' \frac{h'_4}{h_4} \cdot \frac{(a+b)(a'+b')(a''+b'')}{a \cdot a' \cdot a''}.$$

Zwei Analysen dieser Art dienen als Beispiele:

Nr. 21. Alkoholgehalt 30 %. Temperatur 16°. 2 cc Reagens auf 10 cc Alkohol. Analysirt nach 25 Minuten.

1. Versuch. $c' = 50,0$ $c_1 = 125,0$ $h_1 = 6,8$ h'_1 (Mittel aus zwei Ablesungen) $= 16$ $\frac{h'_1}{h_1} = 2,4$.

2. Versuch. Es wurden 13 cc des zu untersuchenden Alkohols mit 16,9 cc aldehydfreiem Alkohol versetzt. Die Concentration der Verdünnung betrug daher $c_2 = \frac{13}{13+16,9}$ $c_1 c' = 50,0$ $h_2 = 12,5$

h'_2 (Mittel aus 10 Ablesungen) $= 14,6$.

Also

$$c_1 = 50,0 \cdot \frac{14,6}{12,5} \cdot \frac{13 + 16,9}{13} = \frac{4 \cdot 14,6 \cdot 29,9}{13} = 134,3 \text{ mg/l Aldehyd.}$$

Dieselbe Verdünnung zum zweitenmale analysirt ergab $c_1 = 118,4 \text{ mg/l}$.
Der procentische Versuchsfehler betrug daher $+7$ respective -5 .

Nr. 22. Alkoholgehalt 30 %. Temperatur 16° . 2 cc Reagens auf 10 cc Alkohol. Analysirt nach 25 Minuten.

1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch
	a = 10,0 b = 30,0	a' = 5,0 b' = 26,3	a'' = 10,0 b'' = 10,0
c' = 50,0 c ₁ = 2500 h ₁ = 2,7 h' ₁ = 9,6 h' ₁ /h ₁ = 3,6	c' = 50,0 c ₂ = $\frac{10}{10+30}$ c ₁ h ₂ = 1,8 h' ₂ = 10,6 h' ₂ /h ₂ = 6	c' = 50,0 c ₃ = $\frac{5}{5+26,3}$ c ₂ h ₃ = 7,0 h' ₃ = 14,0 h' ₃ /h ₃ = 2	c' = 50,0 c ₄ = $\frac{10}{10+10}$ c ₃ h ₄ = 12,5 h' ₄ = 12,0

$$c_1 = \frac{4 \cdot 12,0 (10 + 30) (5 + 26,3) (10 + 10)}{10 \cdot 5 \cdot 10} = 2404 \text{ mg/l Aldehyd.}$$

$$\text{Fehler} = -4\%.$$

Bei Anwendung des Polarisationscolorimeters von Krüss ist zu beachten, dass man höhere Flüssigkeitsschichten beobachten muss, und dass man mehr Untersuchungsmaterial nöthig hat. Aus dem ersten Grunde ist daher eine typische Lösung von 100 mg/l unbrauchbar und auch 50 mg/l geben bereits so intensive Färbungen, dass schwer damit zu arbeiten ist. Sehr geeignete Färbungen gibt die typische Lösung von 25 mg/l bei Anwendung eines Alkohols von 30 % und 10 mg/l bei 50 %, wenn man in Höhen beobachtet, die 25 bis 60 cc der 100 cc fassenden Colorimetereylinder entsprechen. Das Verhältniss des Reagens zum Alkohol bleibt natürlich dasselbe wie bei Anwendung des Colorimeters von Duboscq. Man versetze bei Anwendung der beiden eben angegebenen typischen Lösungen 50 cc Alkohol mit 5 cc Reagens, halte die Temperatur auf 16° und beobachte nach 25 Minuten die Färbungen. Man muss sich hier mit 4 oder 6 Ablesungen begnügen. Da hier durch Ablaufenlassen der Flüssigkeit aus dem einen Cylinder auf gleiche Farbe

eingestellt wird¹⁾, kann man die Färbungen wohl heller aber niemals intensiver machen. Wenn man daher mehrere Ablesungen vornehmen will, was immer nöthig ist, muss man die Flüssigkeitshöhen in beiden Cylindern verändern. Man mache dabei eine gerade Anzahl von Beobachtungen, indem man 2 oder 3 mal die Farbe im Cylinder 1 auf die Farbe im Cylinder 2 einstellt und 2 oder 3 mal umgekehrt; am einfachsten so, dass man aus dem Cylinder, an dem man eben eingestellt und abgelesen hat, einige Cubikcentimeter auslaufen lässt und auf diese neu erhaltene Farbenintensität nun die Farbe im anderen Cylinder einstellt u. s. w. Man erhält dabei 4 (oder 6) Werthe für h und 4 (oder 6) Werthe für h' , von denen immer 2 zusammengehören. Man müsste nun streng genommen so berechnen, dass man zuerst $\frac{h'_1}{h_1}$, dann $\frac{h'_2}{h_2}$ etc. in die Formel einsetzt und aus den erhaltenen Resultaten das Mittel nimmt. Viel einfacher verfährt man jedoch, wenn man gleich $\frac{\sum h'}{\sum h}$ einsetzt. Merkliche Differenzen der Resultate erhält man nur dann, wenn das Verhältniss $\frac{h'}{h}$ im Laufe der Beobachtungen wesentlich zu- oder abnimmt²⁾. Dies geschieht bei raschem Arbeiten und annähernd gleich bleibender Temperatur nicht.

Wenn es auf möglichste Genauigkeit und rasches Arbeiten nicht ankommt, kann man sich in Ermangelung eines Colorimeters auch durch Vergleichen der Färbungen in zwei genau gleich weiten Reagensgläsern helfen. Man muss dann den zu untersuchenden Alkohol so weit verdünnen, dass er eine der typischen Lösung genau gleiche Färbung gibt. Wenn der Aldehydgehalt sehr gering ist (weniger als 10 mg/l bei 50 % Alkoholgehalt), verdünnt man die typische Lösung. Man sieht am besten von der Seite durch die Reagensgläser, indem man sie unmittelbar neben einander in einiger Entfernung vor ein weisses Papier hält. Zur Berechnung dient die oben (S. 653) gegebene Formel, nachdem man $h' = h$ gesetzt hat. Wenn durch Verdünnen der typischen Lösung analysirt wurde, erhält man $c = c' \frac{a \cdot a' \dots}{(a + b)(a' + b') \dots}$, wo

1) Die Methoden der Einstellung auf gleiche Helligkeit durch Drehung des Nicols dürften sich wohl (wenigstens für den wenig geübten Beobachter) als ungenau erweisen, da es durchaus nicht leicht ist, bei verschiedener Farbenintensität auf gleiche Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes einzustellen.

2) Bei den von mir ausgeführten Analysen betrug die Differenz nur Hundertel eines Milligramms. Diese Art der Beobachtung ist natürlich auch auf das Wolff'sche Colorimeter anwendbar.

dann a sich auf die typische Lösung bezieht. Oft werden hier mehr als 4 Versuche nöthig. Ich habe auf diese Weise Alkohole, die Acetal und solche, die Acetal und Aldehyd enthielten, analysirt, um das Verhalten des Acetals zur Schiff'schen Reaction festzustellen. Ueber dasselbe widersprechen sich die Meinungen. H. Bornträger¹⁾ gibt an, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Acetal und wenig Aldehyd die Reaction nur schwach oder gar nicht eintritt und erklärt die Reaction zum Nachweis von Aldehyd in Alkohol für unbrauchbar, während Mohler²⁾ behauptet, dass Acetal fast die gleiche Färbung ergebe wie Acetaldehyd. Ich ging von der Vermuthung aus, dass das im Alkohol enthaltene Acetal durch die schweflige Säure des Reagens wie durch andere Säuren sofort in Acetaldehyd und Aethylalkohol werde gespalten werden³⁾, und dass die entstehende Färbung diesem freigemachten Aldehyd quantitativ entsprechen werde. Die nun folgenden Analysen scheinen mir diese Vermuthung genügend zu bestätigen. Sie wurden nach der Methode von Mohler, jedoch, wie erwähnt, in Reagensgläsern ausgeführt.

I. Acetal in aldehydfreiem Alkohol von 50 %. Analysirt a) durch Vergleich mit einer typischen Lösung von 40 mg/l Acetaldehyd in aldehydfreiem Alkohol von 50 % und b) durch Vergleich mit einer typischen Lösung von 50 mg/l Acetal in aldehydfreiem Alkohol von 50 %.

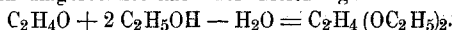
Nr.	c'		c		Fehler
			angewendet	gefunden	
	Aldehyd	Acetal	Acetal	Acetal	
23	a 40		769,2	752,0 ⁴⁾	— 2
	b	50		769,2	0
24	a 40		62,3	66,5	+ 7
	b	50		67,5	+ 8

1) Diese Zeitschrift **30**, 208.

2) Annales de chimie et de physique 1891, S. 121; diese Zeitschrift **31**, 583.

3) $C_2H_4(OC_2H_5)_2 + H_2O = C_2H_4O + 2 C_2H_5OH$.

4) Die Berechnung gibt zunächst den entsprechenden Aldehydwerth. Auf Acetal wurde dann umgerechnet nach der Gleichung:



II. Acetal und Aldehyd in aldehydfreiem Alkohol von 50 %.
 Analysirt durch Vergleich mit einer typischen Lösung von 50 mg/l Acetaldehyd in aldehydfreiem Alkohol von 50 %.

Nr.	c'	c				Fehler
		angewendet			gefunden	
	Aldehyd	Acetal + Aldehyd = Aldehyd			Aldehyd	
25	50,0	333,3	166,7	291,0	312,5	+ 7
26	"	333,3	33,3	157,6	156,3	— 0,8
27	"	333,3	16,7	141,0	147,0	+ 4
28	"	333,3	8,3	132,6	138,9	+ 5

Das angewendete Acetal wurde auf Aldehyd umgerechnet und dazu der angewendete Aldehyd addirt. Die gefundenen Aldehydmengen entsprechen dieser Summe wohl so weit, dass man daraus auf eine vollständige Spaltung des Acetals durch das Reagens schliessen kann.

Weniger glatt als Acetal reagirt Furfurol. Es wäre zu erwarten, dass bei Anwesenheit von Furfurol die Aldehydreaction erheblich stärker auftritt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie einige (unter den Bedingungen der Analysen Nr. 5—13 ausgeführte) Analysen ergaben, sind erst ungefähr 70 Theile Furfurol im Stände eine Färbung zu geben, die 1 Theil Acetaldehyd entspricht. Ein Verhältniss, das in der Praxis wohl nie in Betracht kommen dürfte, denn die meisten jetzt im Handel befindlichen alkoholischen Flüssigkeiten enthalten nur geringe Furfurolmengen und einigermaassen reine Alkohole sind oft völlig frei davon.

Angeregt durch Beobachtungen von O. F. Müller¹⁾ unternahm ich es sodann, andere Triphenylmethanfarbstoffe auf ihre Brauchbarkeit zum quantitativen Nachweis von Aldehyd in Alkohol zu untersuchen. Krystallviolett, auf welches ich zunächst mein Augenmerk richtete, reagirt nicht. Ein »Methylviolett BB chem. rein« von Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main und ein »Methylviolett 1 B conc.« der Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer & Co., in

¹⁾ Ein Beitrag zur Schiff'schen Farbenreaction. Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, S. 636; diese Zeitschrift **31**, 228.

Elberfeld, die sich beide leicht durch schweflige Säure entfärben liessen, gaben blauviolette Färbungen, die zwar den Aldehydgehalten in engen Grenzen annähernd proportional waren, jedoch in Bezug auf Intensität den durch Fuchsin bewirkten weit nachstanden. Viel bessere, zur quantitativen Aldehydbestimmung sehr geeignete Färbungen, welche an Intensität die durch Fuchsin erhaltenen fast übertrafen und sich nur durch etwas violette Nuance davon unterschieden, erhielt ich durch ein »Methylviolett 5 R« bezeichnetes, nicht einheitliches aber constant zusammengesetztes, fuchsinhaltiges Violett der Farbenfabriken, vormals Bayer & Co., in Elberfeld. Ich fand, dass es die besten Resultate ergibt, wenn man genau so damit verfährt wie mit Fuchsin. Das daraus bereitete farblose Reagens enthielt denn auch 0,05 g Methylviolett 5 R und 0,5 g H_2SO_3 auf 100 cc Wasser. Die folgenden Analysen wurden damit ganz analog Nr. 1 — 22 im Colorimeter von Duboscq ausgeführt.

Nr.	Alkohol-Gehalt	c'	c		Fehler
			angewendet	gefunden	
29	30 0/0	25,0	20,8	19,2	— 8
30	"	"	"	19,3	— 7
31	"	"	23,9	23,8	— 0,4
32	"	"	"	23,7	— 1
33	"	"	25,8	25,7	— 0,4
34	"	"	"	26,2	+ 2
35	"	50,0	41,7	40,5	— 3
36	"	"	"	41,1	— 1
37	"	"	44,4	46,1	+ 4
38	"	"	"	43,5	— 2
39	"	"	53,6	54,0	+ 1
40	"	"	"	54,8	+ 2
41	"	"	"	53,7	+ 0,2
42	"	100,0	102,8	109,0	+ 6
43	"	"	"	109,2	+ 6
44	"	"	125,0	127,4	+ 2
45	"	"	"	129,0	+ 3
46	50 0/0	10,0	9,2	8,7	— 5
47	"	"	"	8,5	— 7
48	"	"	12,5	12,4	— 1
49	"	"	"	12,8	+ 2

Nr. 50. Alkoholgehalt 30 %		Nr. 51. Alkoholgehalt 30 %	
1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch
	$a = 10$		$a = 10$
	$b = 10$		$b = 10$
$c' = 50,0$	$c' = 50,0$	$c' = 50,0$	$c' = 50,0$
$c_1 = 100,0$	$c_2 = \frac{10}{10 + 10} c_1$	$c_1 = 102,8$	$c_2 = \frac{1}{2} c_1$
$h_1 = 5,0$	$h_2 = 12,5$	$h_1 = 10,0$	
$h'_1 = 11,2$	$h'_2 = 12,8$	$h'_1 = 23,0$	
$\frac{h'_1}{h_1} = 2,2$		$\frac{h'_1}{h_1} = 2,3$	
$c_1 = \frac{4 \cdot 12,8 \cdot (10 + 10)}{10} = 102,4 \text{ mg/l.}$		c_1 gefunden durch 2 Analysen dieser Verdünnung:	
Fehler = + 2 %.		$c_1 \quad . \quad . \quad . \quad 103,5$	$102,5$
		Fehler . . .	+ 0,7 — 0,3

Zur chemischen Werthbestimmung des Antipyrins.

Von

Privatdocent Dr. C. Kippenberger.

Das unter den Namen: Antipyrin, Analgesin, Anodynin, Metozin, Parodyn, Phenylon, Sedatin, Phenazon im Handel vorkommende, im Jahre 1884 von L. Knorr zuerst dargestellte Phenyl dimethylpyrazolon $C_{11}H_{12}N_2O$ hat sich vermöge seiner physiologischen Wirkung in der Therapie einen dauernden Platz erworben und ist dadurch zum unentbehrlichen Bestand der pharmaceutisch-chemisch wichtigen Präparate geworden. Eine Verfälschung dieses Präparates mit anderen Producten wird zur Zeit vermöge der physikalischen Eigenschaften des Antipyrins nur ausnahmsweise vorkommen; eine quantitative Werthbestimmung des Antipyrins wird aber dennoch willkommen sein, schon deshalb, um die Controle der Reinheit des Präparates beim Einkauf ausüben und um die Quantität des Antipyrins in arzneilichen Mischungen ermitteln zu können.

Die Beobachtung, dass Antipyrin in wässriger Lösung durch freies Jod enthaltende Flüssigkeiten ausgefällt werden kann, liess mich voraussehen, dass bei dieser Reaction ähnliche chemische Vorgänge stattfinden