

Falle, wenn eine grössere Menge Niederschlag entsteht, kann auf angegebene Weise zur quantitativen Analyse geschritten werden.

Alle nach dieser Methode geprüften Proben käuflichen Jods zeigten kein Jodcyan und unbedeutende Spuren von Stickstoff.

Es hat demnach den Anschein, dass die in der Literatur über das Vorkommen von Jodcyan in Jod angeführten Angaben für die gegenwärtigen Verhältnisse keine Geltung mehr haben.

Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule zu Prag.

---

### Ein Beitrag zur Vanillin-Salzsäure-Reaktion.

Von

**L. Rosenthaler.**

Farbenreaktionen stehen bei vielen Chemikern in nicht sehr grossem Ansehen. Trotzdem sind sie auf vielen Gebieten der angewandten Chemie von grossem Nutzen, auf manchen, zum Beispiel in der toxikologischen Analyse, geradezu unentbehrlich. Und so hoffe ich, dass sich auch die mit Vanillin und Salzsäure eintretenden Farbenreaktionen, die ich in Folgendem beschreiben will, in mancher Beziehung als nützlich erweisen werden.

Vor kurzem haben C. Hartwich und M. Winckel<sup>1)</sup> gezeigt, dass eine grössere Anzahl von Phenolen und Gerbstoffen Farbenerscheinungen mit dem genannten Reagens geben. Da die Phenole bei einigen Reaktionen sich wie Ketone verhalten, so lag es nahe, auch einige Ketone auf ihr Verhalten gegen das Reagens zu prüfen. Die Reaktionen wurden so ausgeführt, dass von den flüssigen Ketonen ein bis zwei Tropfen, von den kristallisierten ein kleines Kriställchen zu einer 1 prozentigen Lösung von Vanillin in Salzsäure hinzugefügt wurde. Das Gemenge wurde zunächst eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur belassen und nach Ablauf dieser Zeit zum Sieden erhitzt. Die dabei eintretenden Färbungen seien im folgenden tabellarisch wiedergegeben.

---

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharmazie 1904, S. 462; ebenda auch Angaben über die ältere Literatur dieses Gegenstands.

Keton <sup>1)</sup>	Farbenveränderungen innerhalb einer Viertel- stunde	Nach einer Viertelstunde erhitzt
Azeton . . . .	Sofort schwach rosarot, dann hellgrün	Zunächst grün, dann im auffal- lenden Licht grün, im durch- fallenden rot, zuletzt violett.
Diäthylketon . .	Schwach rosarot, wieder verschwindend	Grün.
Dipropylketon . .	Sofort rosarot, wieder verschwindend	Grün.
Methyläthylketon .	—	Zuerst grün, dann blau.
Methylpropylketon	—	Grün, dann blaugrün.
Methylbutylketon	—	Grün, dann blaugrün.
Pinakolin . . . .	Sofort rosarot, dann rotviolett	Zuerst unverändert, später grün- lich.
Azetylazeton . .	Sofort schwach rosarot, dann grün	Zunächst grün, dann im auffal- lenden Licht grün, im durch- fallenden rot, zuletzt braunrot.
Azetonylazeton . .	—	Rot.
Benzalazeton . .	Allmählich rosarot	Rot.
Lävulose . . . .	—	Rot.

Negativ verhielten sich: Äthylphenylketon, Benzoylazeton, Azetophenon, Benzalazetophenon, Benzophenon, Tetramethyldiamidobenzophenon, Benzoin, Benzil und Anthrachinon.

<sup>1)</sup> Einen Teil der zu diesen Versuchen verwendeten Ketone verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Professor J. Thiele.

Im Einzelnen sei hierzu Folgendes bemerkt:

Alle untersuchten aliphatischen Ketone gaben mit dem Reagens Farbenreaktionen; die ähnlich konstituierten ähnliche. Man vergleiche zum Beispiel Diäthyl- und Dipropylketon oder Methyläthyl-, Methylpropyl- und Methylbutylketon.

Da die Kalksalze der Fettsäuren (mit Ausnahme der Ameisensäure) beim Erhitzen Ketone liefern, so war daran zu denken, die Reaktion zum Nachweis dieser Fettsäuren zu verwenden. Sättigt man zum Beispiel ein essigsäurehaltiges Destillat mit Kalziumkarbonat und dampft zur Trockene ein, so gibt der Rückstand Azeton, wenn er in einem trockenen Reagensgläschen erhitzt wird. Hält man dann über die Öffnung des Reagensgläschens ein mit dem Reagens befeuchtetes Filtrierpapier, so färbt sich dieses erst rosarot, dann grün. Von den andern fettsauren Kalksalzen, die ich in derselben Weise untersuchte, gab buttersaures Kalzium keine Reaktion, vermutlich weil das sich bildende Keton bei dieser Art der Versuchsausführung wieder zerstört wird; auch propionsaures und baldriansaures Kalzium zeigten nur äusserst schwache Rotfärbung. Eine sehr schwache Rosafärbung des Papiers trat aber auch durch die beim Erhitzen von ameisensaurem Kalzium sich bildenden Dämpfe ein, gleichgültig, ob das Kalziumformiat aus Ameisensäure des Handels (Merck, Schuchardt, Kahlbaum und andere) oder aus Laboratoriumspräparaten dargestellt war. Jedenfalls ist die Färbung eine so unbedeutende, dass eine Verwechslung mit der Reaktion des Azetats nicht zu befürchten ist. Die Reaktion lässt sich also immerhin zum Nachweis der Essigsäure auch in einem Gemenge von Ameisensäure und Essigsäure heranziehen, selbst vorausgesetzt, dass die bei dem Formiat zu beobachtende, äusserst schwache Rotfärbung wirklich von diesem, das dann den geltenden Anschauungen entgegen kleine Mengen eines Ketons bilden müsste, herrührt und nicht von einer kleinen Verunreinigung mit Azetat.

Die Reaktion mit Azeton ist sehr empfindlich und dürfte daher zum Beispiel in der Harnanalyse, jedoch nur im Destillate des Harns, zu verwenden sein. Man kann sie noch mit ein bis zwei Tropfen einer 0,01prozentigen Azetonlösung erhalten, wenn man folgendermassen verfährt: Man mischt das Reagens mit etwa gleichen Teilen konzentrierter

Schwefelsäure, setzt dann ein bis zwei Tropfen der 0,01 prozentigen Azetonlösung hinzu und erwärmt auf dem Dampfbade. Die dann allmählich eintretende Violettfärbung ist recht wohl von der rötlichen Färbung zu unterscheiden, welche das Reagens allein unter diesen Verhältnissen zeigt.

Wie mit Lävulose, so tritt die Rotfärbung auch mit Rohrzucker ein; bei Dextrose und Milchzucker war dagegen nur eine braunrote Färbung zu beobachten. Die Vanillin-Salzsäure-Reaktion lässt sich demnach zur Unterscheidung von Lävulose und Lävulose enthaltenden Kohlenhydraten von lävulosefreien verwenden.

Der grösste Teil der untersuchten aromatischen Ketone verhielt sich negativ. Eine Farbenreaktion trat bei allen denjenigen Ketonen nicht ein, bei denen eine  $C_6H_5$ -Gruppe (oder eine sich von  $C_6H_5$  ableitende Gruppe) unmittelbar mit CO verbunden ist. Besonders beweisend dafür scheint mir das Verhalten des Benzalazetons und des Benzalazetophenons zu sein. Mit Benzalazeton ( $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_3$ ) tritt die Reaktion ein, nicht dagegen mit  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , dem Benzalazetophenon.

Da von den mit Vanillin und Salzsäure Farbenreaktionen gebenden Körpern sowohl Phenole als auch Ketone sich als Bestandteile ätherischer Öle finden, so untersuchte ich auch eine Anzahl dieser Substanzen auf ihr Verhalten gegen das Reagens. Der weitaus grösste Teil der untersuchten ätherischen Öle gab damit Farbenreaktionen, darunter auch solche, die nach unseren heutigen Kenntnissen weder Phenole noch Ketone enthalten. Die Reaktionen wurden in derselben Weise ausgeführt, wie bei den Ketonen geschildert. Da beim Erhitzen sich sehr häufig Körper bildeten, welche die Färbungen verdeckten, so schüttelte ich nach dem Erkalten mit Äther aus, wodurch diese Substanzen aus der wässrigen Flüssigkeit entfernt wurden. Die Angabe der Färbung bezieht sich in allen Fällen, wo nichts anderes bemerkt ist, auf die wässrige Flüssigkeit. Nur die gut zu beobachtenden Farbererscheinungen haben in der folgenden Tabelle Aufnahme gefunden. Dabei bin ich mir aber des Umstands wohl bewusst, dass es nicht möglich ist, die feinen Nüancen der Farbererscheinungen in aller Strenge mit wenigen Worten zu schildern.

Ätherisches Öl <sup>1)</sup>	Farben- veränderungen innerhalb einer Viertelstunde	Nach einer Viertel- stunde erhitzt; bis zum Erkalten	Nach dem Erkalten mit Äther aus- geschüttelt.
Kalmus . . . .	Allmählich grün	Schmutzig violett	Violett
Eukalyptus globu- lus (Blätter) .	Allmählich sehr schwach blau	Grün, dann blaugrün	Blaugrün.
Eukalyptus austral.	—	Violett, dann grün	Dunkelgrün.
Nelkenstiele . . .	—	Vorübergehend schwach violett	—
Nelken . . . .	—	Vorübergehend schwach violett, später grünlich	Grünlich.
Pommeranzen- schalen (süsse) .	Sofort gelbgrün, später hellgrün	Vorübergehend violett und braun, dann grün	Dunkelgrün.
Bergamott . . .	Sofort gelb, später hellgrün	Vorübergehend braun und violett, zuletzt grün	Dunkelgrün.
Orangenblüten . .	Sofort gelb, später gelbbraun	Vorübergehend braun und violett, zuletzt grün	Dunkelgrün.
Zitronen . . . .	Allmählich hellgrün	Vorübergehend braun und violett, zuletzt grün	Blaugrün.
Ceylon-Zimt . . .	—	Gelbgrün	Schwach gelbgrün.
Chinesischer Zimt .	—	—	Schwach violett.
Zimtblätter . . .	—	Violett, dann grün	Grün.
Sassafrasholz . .	—	Grün, dann blaugrün	Grün.

<sup>1)</sup> Fast alle aufgeführten ätherischen Öle hat mir die Firma Schimmel u. Co. in Leipzig-Miltitz zur Verfügung gestellt, und zwar kostenfrei, wofür ihr auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Ätherisches Öl	Farben- veränderungen innerhalb einer Viertelstunde	Nach einer Viertel- stunde erhitzt; bis zum Erkalten	Nach dem Erkalten mit Äther aus- geschüttelt.
Lorbeerblätter . .	Allmählich schwach rosarot bis violett	Blaugrün	Blaugrün.
Macis . . . . .	—	Grünlich	Blaugrün.
Rosmarin . . . .	Allmählich schwach violett, wieder verschwindend	Grün, dann blaugrün	Blaugrün.
Majoran . . . . .	Allmählich schwach rötlich, wieder verschwindend	Grünlich	Dunkelgrün.
Salbei . . . . .	Allmählich sehr schwach rosarot, wieder verschwindend	Violett, dann grünlich	Blaugrün.
Lavendel . . . .	Allmählich grünlich, dann blaugrün	Violett, dann grün	Dunkelgrün.
Melisse . . . . .	Erst violett und blau, später grün	Erst violett, dann braun, zuletzt grün	Grün.
Thymian . . . . .	Allmählich schwach rotviolett	Violett, dann grün	Grün.
Pfefferminz . . .	Sofort rötlich (Öl schön violett)	Braunrot (Öl rot- violett)	Rotviolett.
Krauseminz . . .	Allmählich schwach rotviolett (Öl schön rotviolett)	Schmutzig violett (Öl violett)	Sehr schwach violett.
Fenchel . . . . .	—	Grün	Blaugrün.
Kümmel . . . . .	—	Vorübergehend violett, dann grün	Grün.
Ajowan . . . . .	—	—	—
Koriander . . . .	Allmählich gelblich	Rotviolett, dann grün	Dunkelgrün.

Ätherisches Öl	Farben- veränderungen innerhalb einer Viertelstunde	Nach einer Viertel- stunde erhitzt; bis zum Erkalten	Nach dem Erkalten mit Äther aus- geschüttelt.
Anis (Anethol Ph. G. IV)	—	—	—
Sternanis . . . .	—	Schmutzig violett, dann grün	Grün.
Rektif. Terpentinöl	Sehr schwach rosa- rot, wieder verschwindend	Grün	Dunkelgrün.
Pinus Larix . . .	—	Violett, dann blaugrün	Blaugrün.
Wachholderbeeren.	Allmählich rotviolett bis violett	Grünlich, dann blaugrün	Blaugrün.
Zedernholz . . .	—	Braun	Schwach grün.
Rosen . . . . .	Blau, dann blaugrün	Rotviolett, dann grünlich	Dunkelgrün.
Geranium (ostind. Palmarosaöl)	Allmählich grün	Rotviolett, dann grünlich	Dunkelgrün.
Gingergras . . .	Allmählich rosarot bis karminrot	Schmutzig violett	Braun.
Zitronell . . . .	Über rosarot und schmutzigviolett nach grün	Rotviolett, dann grün	Dunkelgrün.
Gurjunbalsam . .	Sofort purpurrot <sup>1)</sup> dann violett	Violett	Violett.
Kopaivabalsam . . (Para)	Allmählich schwach violett, dann wieder schwächer werdend	Violett	Schwach violett.
Kajeput . . . . .	Allmählich schwach blau, wieder verschwindend	Blaugrün	Blau.
Sandelholz . . .	Allmählich schwach rosarot (das Öl stärker)	Violett, dann grünlich	Schwach braun- grün.

<sup>1)</sup> Die Färbung ist verschieden von der mit Salzsäure allein eintretenden.

Der praktische Wert dieser Reaktionen liegt einerseits darin, dass viele von ihnen als Identitätsreaktionen verwendet werden können; andererseits kann man mit ihnen manche Verfälschungen aufdecken. Ein glücklicher Zufall hat es nämlich gewollt, dass gerade so wichtige und viel verfälschte Öle wie Nelken-, Zimt- und Anisöl so gut wie gar keine Farbenercheinungen mit dem Reagens geben, während dies mit ihren Verfälschungsmitteln, zum Beispiel Terpentinöl, Kopaiva- und Gurjunbalsamöl in ausgesprochenem Mafse der Fall ist. Wie die Versuche gezeigt haben, sind Verfälschungen der erst genannten Öle mit letzteren, selbst wenn nur 10 % (in einzelnen Fällen noch weniger) des Verfälschungsmittels zugesetzt wurden, bei aufmerksamer Beobachtung gut wahrnehmbar. Eine Beimengung von Zedernholzöl ist dagegen schwieriger nachweisbar. Zur Prüfung des Rosenöls auf seine gewöhnlichen Verfälschungsmittel lässt sich die Reaktion nicht benutzen.

Auch zur Prüfung der Balsame lässt sich die Vanillin-Salzsäure-Reaktion heranziehen. Perubalsam gibt weder in der Kälte noch beim Erhitzen eine Reaktion, während Kopaiva- und Gurjunbalsam dieselben Erscheinungen wie ihre ätherischen Öle aufweisen. Auch hier gelang es leicht, eine Verfälschung des Perubalsams mit 5 % Gurjunbalsam oder 10 % Kopaivabalsam, ebenso eine Verfälschung des Kopaivabalsams mit 10 % Gurjunbalsam durch die in der Tabelle angegebenen Farbenreaktionen zu entdecken. Für die Ermittlung der letzt erwähnten Verfälschung ist der Umstand entscheidend, dass die schwache Violettfärbung, die Kopaivabalsam in der Kälte mit dem Reagens gibt, innerhalb einer Viertelstunde wieder verschwunden ist, während die viel stärkere Farbenreaktion des Gurjunbalsams sehr lange bestehen bleibt.

In wissenschaftlicher Beziehung wären die geschilderten Erscheinungen dann von Wert, wenn es bei einer grösseren Anzahl der Öle gelänge, festzustellen, von welchen chemischen Individuen die einzelnen Reaktionen herrühren. Leider stand mir nur eine kleine Anzahl von aus ätherischen Ölen isolierten Substanzen zur Verfügung, so dass ich in dieser Richtung nur wenige Versuche anstellen konnte. Allein auch die Vergleichung der erhaltenen Resultate ergibt manches Beachtenswerte:

1. Ätherische Öle, die Pinen oder Limonen (beide  $C_{10}H_{16}$ ) enthalten, färben sich beim Erhitzen mit dem Reagens grün, so Terpentinöl und andere Koniferenöle und die Limonen enthaltenden Aurantiazeeen-Öle. Auch die unter denselben Umständen eintretende Grünfärbung einiger Labiaten- und Umbelliferen-Öle



dürfte auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein. Die Sesquiterpene wie Zedren, Karyophyllen und Kadinen zeigen die Grünfärbung nicht; deshalb tritt sie auch zum Beispiel beim Nelkenöl nicht ein.

2. Ebenso lässt es sich nicht verkennen, dass diejenigen Öle, welche Linalool oder Geraniol oder deren Ester enthalten, beim Erhitzen mit dem Reagens eine Violettfärbung zeigen. So verhalten sich zum Beispiel Linaloöl, Bergamott-, Neroli- und Zitronen-Öl, auch Lavendel-, Rosen- und Palmarosaöl. Linalool selbst zeigt in der Tat dieses Verhalten; das Geraniol stand mir nicht zur Verfügung.
3. Die Ursache der bei einzelnen Ölen schon in der Kälte mit dem Reagens eintretenden rosaroten und violetten Färbungen dürfte in der Gegenwart von Ketonen oder Phenolen zu suchen sein.
4. Das Eukalyptol oder Zineol zeigt nach dem Erhitzen mit dem Reagens eine Blaufärbung, besonders dann, wenn die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt ist. Damit stimmt überein, dass die Eukalyptol enthaltenden Öle zum Beispiel Zitweröl unter denselben Verhältnissen entweder eine blaue Färbung aufweisen oder aber, wenn die oben erwähnten Terpene gleichzeitig vorhanden sind, eine blaugrüne, wie das Lorbeerblätteröl. Bei Vorhandensein von viel Terpen kann die Blaufärbung eventuell durch die Grünfärbung verdeckt werden; auch das Gegenteil kann eintreten.
5. Umgekehrt wird man, wenn auch nicht mit aller Sicherheit, so doch mit hohem Grade von Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen dürfen, dass ein beim Erhitzen mit Vanillin und Salzsäure sich blau färbendes Öl Eukalyptol enthält, und vorausgesetzt, dass bei der Reaktion kein die Färbung verdeckender Körper entsteht, wird ein ebenso behandeltes Öl kein Pinen enthalten, wenn es keine Grünfärbung, kein Linalool (oder eventuell Geraniol), wenn es keine Violettfärbung zeigt.

Der Wirkungskreis der Vanillin-Salzsäure-Reaktion ist aber mit den angeführten Beispielen noch keineswegs erschöpft. Mit dem Reagens erhitzt zeigen zum Beispiel Morphin und Kodein eine allerdings nicht sehr starke rotviolette Farbe. Bei Gegenwart von Antipyrin wird die Flüssigkeit beim Erhitzen orangefarben und bei Gegenwart von Pikrotoxin grün, bei diesem aber nur, wenn man 3—4 Minuten kochen lässt. Letztere beiden Reaktionen werden sich in der toxikologischen Analyse verwerten lassen.

Alle diese Reaktionen stehen aber gewissermaßen in der Luft, so lange man die Konstitution der Farbstoffe nicht kennt, welche dabei entstehen. Es wäre von grossem Wert, wenn die Vanillin-Salzsäure-Reaktion auch in dieser Richtung systematisch untersucht würde.

Strassburg i. E., Pharmazeutisches Institut.

## Zur Gerbmaterianalyse (Richtigstellung).

Von

**Dr. Johannes Paessler**, Freiberg in Sachsen.

Herr Professor H. Wislicenus in Tharand hat seinen in Breslau gehaltenen und auf Seite 96 ff. des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift zum Abdruck gebrachten Vortrag über Gerbmaterianalyse mit einer Fussnote versehen, deren Inhalt und Ton mich veranlasst, den Sachverhalt richtig zu stellen.

Der Sachverhalt ist folgender: Nachdem Herr Professor Wislicenus festgestellt hatte, dass die »gewachsene« Tonerde den Gerbstoff aus seinen Lösungen aufnimmt, ersuchte er mich darum, ihm geeignetes Untersuchungsmaterial, welches schon in der »Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie« analysiert worden war, zur Verfügung zu stellen und auch mehrere vergleichende Analysen auszuführen. Ich habe mich damals zu Allem bereit erklärt und bin Herrn Professor Wislicenus in der bereitwilligsten Weise entgegen gekommen; ich habe den ersten Assistenten der Versuchsanstalt, Herr W. Appellius, beauftragt, die erforderlichen Analysen auszuführen. Schon damals fiel mir auf, dass Herr Professor Wislicenus trotz des gezeigten Entgegenkommens uns ein unerklärliches Misstrauen entgegenbrachte. Im Interesse der Sache habe ich mich durch dieses Verhalten nicht beirren lassen, sondern habe Herrn Professor Wislicenus weiter unterstützt. Ich bin hierbei immer von der Ansicht ausgegangen, dass das Hautpulver in der Form, wie es jetzt dem Gerbereichemiker zur Verfügung steht, entschieden noch verbesserungsfähig ist, beziehungsweise dass es wünschenswert ist, ein anderes Produkt zu haben, welches die Vorteile des Hautpulvers, aber nicht die Nachteile desselben besitzt. Bei den zur Ausführung gebrachten vergleichenden Analysen, deren Ergebnisse ich Herrn Professor Wislicenus zur Verfügung gestellt habe, zeigte sich, dass in mehreren Fällen die