

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 6 (1915)
Heft: 1

Artikel: Ueber den Nachweis des Methylalkohols nach Dénigès und seine Verwertung zur quantitativen Bestimmung in wässriger Lösung
Autor: Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984353>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 27.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT : Schweiz Fr. 8. — per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. — par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

Jährlich 6—8 Hefte

6 à 8 fascicules par année

BAND VI

1915

HEFT 1

Ueber den Nachweis des Methylalkohols nach Dénigès und seine Verwertung zur quantitativen Bestimmung in wässriger Lösung.

Von Th. von FELLEBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes,
Vorstand : Prof. Dr. Schaffer.)

Vor einiger Zeit ist eine Abhandlung von *Salkowski* ¹⁾ erschienen, welche sich mit der *Dénigès'schen* Reaktion auf Methylalkohol befasst und in mancher Beziehung interessante Ergebnisse über das Eintreten der Reaktion enthält. Da ich mich bereits seit längerem mit dieser Reaktion beschäftige und sie neuerdings zur genauen quantitativen Bestimmung zu verwerten suchte, mögen meine Untersuchungen, welche sich mit denen *Salkowskis* nicht in allen Punkten decken, hier des Näheren ausgeführt werden.

Auf der Suche nach charakteristischen Unterschieden zwischen den Reaktionen des Formaldehyds und Acetaldehyds mit Fuchsin-schwefliger Säure fand *Dénigès* ²⁾, dass Formaldehyd in stark schwefelsaurer Lösung eine allmählich auftretende, bleibende Rotfärbung gibt, während Acetaldehyd je nach dem Säuregrad keine oder eine schwache, allmählich verschwindende Färbung liefert. Auf dieses verschiedene Verhalten gründete *Dénigès* seinen Nachweis von Methylalkohol in Spirituosen. ³⁾

Man geht folgendermassen vor:

In einem geräumigen Reagensglase werden 0,1 cm³ zu prüfenden Alkohols mit 5 cm³ einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat und 0,2 cm² reiner,

¹⁾ Z. U. N. G. 1914, 28, 225.

²⁾ Compt. rend. 1910, 150, 529.

³⁾ Compt. rend. 1910, 150, 832.

konzentrierter Schwefelsäure versetzt und geschüttelt. Nach Verlauf von 2—3 Minuten wird 1 cm³ einer kalt gesättigten (ca. 8%igen) Oxalsäurelösung hinzugefügt und umgeschüttelt. Nach wenigen Minuten hat die Lösung Madeirafarbe angenommen. Man setzt nun noch 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure hinzu, wobei die Färbung verschwindet, und versetzt mit 5 cm³ Fuchsin-Bisulfitlösung. Bei Anwesenheit von Methylalkohol entsteht nach kurzer Zeit eine violette bis rote bleibende Färbung, welche nach 15—20 Minuten ihr Maximum erreicht hat.

Die Fuchsin-Bisulfitlösung bereitet sich *Dénigès*, wie er in seiner ersten Mitteilung ¹⁾ angibt, indem er zu einem Liter 1%iger Fuchsinlösung 20 cm³ Natriumbisulfitlösung von 38—40° Baumé und nach 5—10 Minuten 20 cm³ Salzsäure vom spez. Gewicht 1,18 hinzufügt.

Vor einiger Zeit ²⁾ konnte ich zeigen, dass alle auf den Treestern vergorenen Branntweine Methylalkohol enthalten und dass sich dieser Körper auch in Tresterweinen und in ganz geringer Menge in Rotweinen vorfindet.

Weitere Untersuchungen ³⁾ ergaben, dass der in Tresterbranntweinen vorkommende Methylalkohol seinen Ursprung dem Pektin verdankt, welches als Methylester der Pektinsäure anzusprechen ist, sowie der unlöslichen Muttersubstanz des Pektins, dem Protopektin (früher Pektose genannt). Die Verseifung des Pektins erfolgt während der Gärung durch das Enzym Pektase. Künstlich lässt sich die Verseifung mit grösster Leichtigkeit durch Natronlauge bereits in der Kälte in einigen Minuten quantitativ durchführen. Wenn es nun gelingt, den dabei entstehenden Methylalkohol quantitativ zu bestimmen, so lassen sich damit Schlüsse über die Pektinmenge in allen möglichen pflanzlichen Produkten ziehen. Es ist zu hoffen, dass dabei Ergebnisse zutage gefördert werden, welche sich bei der Untersuchung von Fruchtkonserven jeder Art, von manchen Gewürzen und von andern pektinhaltigen Nahrungsmitteln verwerten lassen. Aus diesem und andern Gründen ist eine genaue Bestimmung kleinster Mengen Methylalkohol ein Bedürfnis.

Die klassische Methoxylbestimmung nach Zeisel hat nur ein beschränktes Anwendungsgebiet, da sie nur verhältnismässig geringe Mengen trockener Substanzen zu verarbeiten gestattet, also für Konfitüren und dergleichen nicht ohne umständliche Vorbehandlung zu gebrauchen ist. Zudem liefert sie die gesamte in der Substanz vorhandene Methoxylmenge, also z. B. das Methoxyl des Lignins mit, während für uns nur das leicht abspaltbare Methoxyl des Pektins Interesse hat.

Deshalb wurde der Methylalkoholnachweis von *Dénigès*, welcher mir bei Branntweinen recht gute Dienste geleistet hatte, zur quantitativen Bestimmung herangezogen. Diesmal handelte es sich nun in erster Linie um die Bestimmung des Methylalkohols in wässriger Lösung, nicht in alkoholischer, wie bei den Spirituosen.

¹⁾ Compt. rend. 1910, 150, 530, Fussnote.

²⁾ Diese Mitteilungen 1913, 4, 137.

³⁾ Ebenda 1914, 5, 172, 225.

Als die Ausarbeitung der Methode eben in Angriff genommen werden sollte, erschien die oben erwähnte Abhandlung von *Salkowski*. Bei ihrer Lektüre gewinnt man den Eindruck, dass das Gelingen der Reaktion von manchen Kleinigkeiten abhängen muss, dass vor allem eine willkürliche Abänderung der Mengenverhältnisse und der Reaktionsdauer nicht ohne Einfluss sind. Hat doch gelegentlich die Reaktion mit 1%igen Lösungen versagt, während sie nach *Dénigès* und auch nach meinen Erfahrungen mit Lösungen von 1‰ stets eintrat.

Ein Grund der ungünstigen Ergebnisse *Salkowskis* schien mir vorerst in der Zusammensetzung und Menge der von ihm verwendeten Fuchsin-Bisulfidlösung zu liegen. *Salkowski* wandte die *Grosse-Bohle'sche* Lösung an, da ihm die Zusammensetzung der von *Dénigès* benutzten Lösung nicht bekannt war. Auch ich konnte die Vorschrift zur Bereitung der Lösung vorerst nicht finden ¹⁾ und stellte mein Reagens her durch Mischen gleicher Teile 1%iger Lösungen von Fuchsin und von schwefliger Säure (H_2SO_3). Ein Vergleich der *Grosse-Bohle'schen* Lösung mit der meinigen zeigte nun folgendes:

Je 1 mg und 4 mg Methylalkohol wurden nach *Dénigès* oxydiert. Aus praktischen Gründen verwende ich zu den Versuchen in allen Fällen 1 cm³ 5%iger Kaliumpermanganatlösung statt wie *Dénigès* 5 cm³ 1%iger Lösung. Der verwendete Methylalkohol wird mit Wasser auf 4 cm³ verdünnt, so dass Alkohol und Permanganat zusammen stets 5 cm³ ausmachen (nach *Dénigès* 5,1 cm³). Nach der Entfärbung mit 1 cm³ Oxalsäurelösung wurde nun einerseits nach *Salkowski* 1 cm³ Salzsäure (spez. Gewicht 1,124) und 0,5 cm³ *Grosse-Bohle'sche* Lösung, andererseits 1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure und 5 cm³ meiner Fuchsin-schwefligen Säure zugesetzt. Die Färbung nach *Salkowskis* Arbeitsweise erschien viel später und war ausserordentlich viel schwächer als im Parallelversuch mit meiner Lösung. Die Probe mit 1 mg Methylalkohol war nach *Salkowski* überhaupt erst am nächsten Tage sichtbar.

Salkowski fand, dass Zucker, Zuckercouleur, Glycerin und Extrakte von Spirituosen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure Formaldehyd liefern und also Methylalkohol vortäuschen können. Da Glycerin mit Wasserdämpfen und wohl auch mit Alkoholdämpfen spurenweise flüchtig ist, so sollen auch Destillate von Glycerin die Reaktion nach *Dénigès* geben. Schwache positive Reaktionen bei Branntweinen sollen aus diesem Grunde nicht mit Sicherheit für die Anwesenheit von Methylalkohol sprechen, da die Spirituosen stets Spuren von Glycerin enthalten können. Nur wenn die Reaktion stark ist, will sie *Salkowski* auf Methylalkohol beziehen.

¹⁾ In der Abhandlung über den Nachweis des Methylalkohols (Compt. rend. 1910 150, 832) bezieht sich *Dénigès* auf seine frühere Arbeit über den Nachweis von Formaldehyd, deren Seitenzahl unrichtig angegeben ist (Compt. rend. 150, 525 statt 529). Nur in dieser frühern, schwer auffindbaren Arbeit findet sich die Vorschrift zur Bereitung seiner Lösung.

Dies Verhalten von Glycerin wurde nachgeprüft und dabei die folgenden Ergebnisse erzielt. Glycerin gibt, direkt nach *Dénigès* behandelt, starke Rotfärbungen. Nun wurden 20 %ige Lösungen von Glycerin in Wasser und in Alkohol destilliert. Je 50 cm³ wurden in einen 400 cm³ Kolben gegeben und erhitzt, bis ca. 30 cm³ übergegangen waren. Je 3 cm³ bei den wässrigen und geringere Mengen bei den alkoholischen Lösungen wurden nach *Dénigès* behandelt.

War die Destillation vorsichtig mit kleiner Flamme vorgenommen worden, so trat nicht die geringste Färbung auf; war aber mit der vollen Flamme erhitzt worden, so erhielt man starke Rotfärbungen. Bei mässiger Erhitzung wurden sehr schwache Reaktionen erhalten.

Demnach kann die geringe Spur Glycerin, welche allenfalls bei einer sorgfältigen Destillation mit den Wasser- oder Alkoholdämpfen übergeht, die Reaktion nicht verursachen; die Färbung wird vielmehr bewirkt durch überspritzendes Glycerin oder aber durch ein flüchtiges Zersetzungsprodukt bzw. eine Verunreinigung des Glycerins.

In unserem Falle handelte es sich in einfach um überggespritztes Glycerin, obwohl die Steighöhe der Dämpfe die beträchtliche Höhe von 32 cm betrug. Dieses ging aus zwei Umständen hervor. Erstens färbte sich bei einer in gleicher Weise destillierten Permanganatlösung das Destillat schwach rötlich und zweitens erhielt man nach einer zweiten, sorgfältigen Destillation des Glycerindestillates keine Färbung nach *Dénigès* mehr.

Es mag aber sein, dass in der Praxis bei der Destillation der Maische, wo glycerinhaltige Flüssigkeiten längere Zeit in Gegenwart von organischen Säuren erhitzt werden, gelegentlich etwas Glycerin zersetzt und Akrolein gebildet wird, oder dass Akrolein in der Maische durch Bakterientätigkeit entsteht. Akrolein wird aber durch Permanganat bei der Behandlung nach *Dénigès* zu Formaldehyd oxydiert und gibt, wie ich mich überzeugen konnte, eine intensive Rotfärbung, genau wie Methylalkohol. Wenn Akrolein ohne Permanganatzusatz mit Schwefelsäure und Fuchsin-schwefliger Säure in Reaktion gebracht wird, erhält man eine olivgrüne Färbung.

Um in einem Branntwein das eventuell vorhandene Akrolein zu zerstören, braucht man nur mit seinem Destillat die Behandlung mit Silbernitrat und Natronlauge vorzunehmen, wie ich sie seinerzeit für die Bestimmung der höhern Alkohole ¹⁾ und später für die Bestimmung des Methylalkohols ²⁾ angegeben habe. Die Gegenwart von Akrolein stört somit nach meiner Arbeitsweise nicht.

Im folgenden kam es mir darauf an, festzustellen, unter welchen Bedingungen die *Dénigès*-Reaktion ausgeführt werden muss, um die besten Resultate zu liefern im Hinblick auf ihre Anwendung zur quantitativen Bestimmung. Dabei wurde erstens auf die Empfindlichkeit der Reaktion,

¹⁾ Diese Mitteilungen 1910, 1, 348.

²⁾ Ebenda 1913, 4, 133; Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., II. Abschn., S. 62.

zweitens auf die Gleichmässigkeit der Färbung und ein proportionales Ansteigen der Farbstärke bei verschiedenen Methylalkoholgehalten geachtet. Bei der kolorimetrischen Vergleichung machen sich nämlich die beiden Schwierigkeiten geltend, dass die Färbungen, welche durch niedrigere Gehalte gewonnen werden, bedeutend bläustichiger und verhältnismässig schwächer sind, als die Färbungen höherer Gehalte. Man ging deshalb daran, die einzelnen in Betracht kommenden Faktoren zu variieren. Im folgenden sind diese Versuche zusammengestellt.

1. Aenderung der Zeitdauer der Permanganateinwirkung.

Je 1 und 4 mg Methylalkohol werden in wässriger Lösung nach *Dénigès* verarbeitet. Man lässt nach Zusatz der Permanganatlösung 2, 5 und 10 Minuten stehen, bevor man Oxalsäure zugibt. Die Entfärbung erfolgt bei diesen und den nachfolgenden ohne Aethylalkoholzusatz vorgenommenen Versuchen nicht leicht; deshalb wird jeweilen nach dem Zugeben der Oxalsäure leicht angewärmt, bis die Reaktion beginnt.

Bei zwei Minuten langer Einwirkung des Permanganats zeigt der Versuch mit 1 mg Methylalkohol eine etwas stärkere Färbung als nach 5 und 10 Minuten. Bei den Versuchen mit 4 mg lässt sich von blossen Auge kein Unterschied feststellen.

Demnach empfiehlt es sich, bei der Vorschrift von *Dénigès*, das Permanganat 2—3 Minuten einwirken zu lassen, zu bleiben. Wir oxydierten stets genau zwei Minuten lang.

2. Aenderung der Schwefelsäure- und der Permanganatmenge bei der Oxydation.

Man verwendet je 1 mg Methylalkohol und nimmt statt der bei der Oxydation vorgeschriebenen 0,2 cm³ Schwefelsäure 0,1 und 0,3 cm³. Von der 5%igen Permanganatlösung nimmt man einerseits nach Vorschrift 1 cm³, andererseits 0,2 cm³. Die Oxalsäurelösung wird in gleicher Menge verwendet, wie die Permanganatlösung. Nach beendigter Reduktion ergänzt man mit Wasser überall auf dasselbe Volumen.

Nr.	H ₂ SO ₄	KMnO ₄	Oxalsäure	Wasser	Fuchsin-schweiflige Säure
1	0,1	1	1	—	5
2	0,1	0,2	0,2	1,6	5
3	0,3	1	1	—	5
4	0,3	0,2	0,2	1,6	5

Nr. 1 kommt am schnellsten hervor und wird auch am intensivsten gefärbt; es folgen der Reihe nach Nr. 2, 3 und 4. Nach längerer Zeit überholt Nr. 3 Nr. 2 an Farbstärke.

Die geringere Schwefelsäuremenge gibt also eine intensivere Färbung als die grössere, wahrscheinlich, weil der Prozentsatz an Methylalkohol, welcher nicht nur zu Formaldehyd, sondern gleich weiter zu Ameisensäure

oxydiert wird, hier ein niedrigerer ist. Es ist also nicht zulässig, bei der Oxydation etwa gleich die ganze notwendige Schwefelsäuremenge von $1,2 \text{ cm}^3$ zuzusetzen.

Ferner zeigen uns unsere Versuche, dass $0,2 \text{ cm}^3$ Permanganatlösung ein ungünstigeres Resultat gibt, als 1 cm^3 , da zur Durchführung der Oxydation offenbar eine höhere Konzentration des Oxydationsmittels notwendig ist.

Da es nun möglich war, dass durch eine verlängerte Oxydationszeit auch mit der geringern Permanganatmenge bessere Ergebnisse erzielt würden, wiederholte man die Versuche Nr. 1 und 2, indem man das Permanganat 10 Minuten einwirken liess. Auch hier ist jedoch das Resultat dasselbe, wie oben; die geringere Permanganatmenge gibt eine bedeutend schwächere Färbung.

Die von *Dénigès* vorgeschriebene Permanganatmenge wird also am besten beibehalten; die bei der Oxydation verwendete Schwefelsäuremenge kann jedoch möglicherweise mit Vorteil herabgesetzt werden, um die Reaktion empfindlicher zu gestalten.

Man konnte sich nun fragen, ob vielleicht bei der Verwendung der kleineren Schwefelsäuremenge ein gleichmässigeres Ansteigen der Farbstärke mit der Methylalkoholmenge zu erzielen sei. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie durch Versuche mit 1 und 2 mg Methylalkohol festgestellt wurde.

Sollte nun die zu geringe Färbung mit niederen Methylalkoholmengen daher rühren, dass hier ein verhältnismässig grösserer Anteil zu Ameisensäure oxydiert wird? In diesem Falle müssten Versuche mit Formaldehyd, bei denen die Oxydation weggelassen würde, ein anderes Bild ergeben. Hier müsste volle Proportionalität herrschen zwischen dem Gehalt an Methylalkohol und der Farbstärke. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Auch mit Formaldehyd geben die verdünnten Lösungen blauere und verhältnismässig zu schwache Färbungen.

3. Einfluss der schwefligen Säure.

Die folgenden Versuche wurden mit 1 mg Methylalkohol ausgeführt.

1. Unmittelbar nach Zusatz der Fuchsin-schwefligen Säure, also vor dem Erscheinen der Färbung, wird 1 cm^3 3,5% ige schweflige Säure zugesetzt. Die Färbung wird bläustichiger und etwas heller, als im Kontrollversuch. Durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen sehr verdünnter Permanganatlösung wird die Färbung rötlicher, ungefähr wie beim Kontrollversuch; sie bleibt aber etwas schwächer.

2. Bei einem weitem Versuch wird das fertige Reaktionsprodukt, welches seine endgültige Färbung erreicht hat, in zwei gleiche Hälften geteilt; die eine Hälfte wird mit 1 cm^3 3,5% iger schwefliger Säure, die andere mit 1 cm^3 Wasser versetzt. Auch hier ist die mit schwefliger Säure versetzte Probe nach 15 Minuten bläustichiger und heller geworden.

3. Das Fuchsin-schwefligsäurereagens wird vorsichtig mit Permanganat oxydiert, bis eben die rote Fuchsinfarbe auftritt. Nach 2 Stunden hat die

Lösung unter Ausscheidung von rötlichen Flocken wieder die ursprüngliche gelbliche Farbe angenommen. Man filtriert und verwendet das Filtrat zur Ausführung der *Dénigès*-Reaktion. Die Färbung wird bedeutend rotstichiger und anscheinend gleich stark wie im Kontrollversuch.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die überschüssige schweflige Säure nicht ohne Einfluss auf die Färbung ist. Der entstehende Farbstoff, ein Kondensationsprodukt von Fuchsin mit Formaldehyd, wird dadurch nach blau hin verändert und etwas abgeschwächt. Ein Fuchsin-schwefligsäure-reagens mit geringerem Gehalt an schwefliger Säure muss also Vorzüge haben vor einem Reagens mit höherem Gehalt.

4. Steigende Mengen Methylalkohol.

a) Oxydation ohne Schwefelsäurezusatz.

Wie oben gezeigt wurde, werden die Färbungen stärker, wenn die Oxydation mit einem geringern Zusatz von Schwefelsäure ausgeführt wird. Am stärksten werden sie ohne Schwefelsäure. Nur lässt sich dann die Reduktion mit Oxalsäure nicht ohne Erwärmen bewirken. Die Reaktionsdauer vom Zusatz der Fuchsin-schwefligen Säure an bis zum Zeitpunkt der kolorimetrischen Ablesung betrug in der Regel eine Stunde.

Die Messung der Farbstärken wurde in dem *Duboscq*'schen Kolorimeter vorgenommen, wohl dem vollkommensten derartigen Apparat¹⁾. Beim Vergleichen verschiedenartiger Farbnuancen bleibt natürlich dem individuellen Empfinden des Beobachters ein gewisser Spielraum. Um möglichst einheitliche Resultate zu erhalten, wird stets auf eine verhältnismässig dünne Farbstärke eingestellt. Dadurch werden allerdings die Unterschiede im Farbton noch verschärft, die Farbstärken lassen sich aber um so deutlicher einstellen. Für genaue Bestimmungen ist es unerlässlich, das Kolorimeter zu prüfen durch Vergleichen einer Farblösung mit sich selbst bei verschiedenen Schichthöhen.

Vor der Vergleichung wurden unsere Lösungen mit 50 cm³ Wasser verdünnt. Bei bedeutend stärkerer Verdünnung wird die Farbe etwas rötlicher und verhältnismässig um ein geringes heller. Ein Verdünnen mit verdünnter Schwefelsäure gibt etwas bläustichigere und hellere Färbungen als Verdünnen mit Wasser. Die Schwefelsäure wirkt also in ähnlichem Sinne, wie schweflige Säure. Wir verdünnen daher stets mit Wasser.

Man führte nun folgende Versuche aus:

Steigende Mengen Methylalkohol in je 4 cm³ Wasser wurden 2 Minuten mit Permanganat stehen gelassen, mit Oxalsäure versetzt, nach weiteren 3 Minuten angewärmt, bis eben die Reaktion unter Trübung und Bräunung begann, mit einigen Tropfen Oxalsäure noch vollends entfärbt und mit Schwefelsäure und Fuchsin-schwefliger Säure weiter behandelt. Man erhielt

¹⁾ Da die Gefässe des Kolorimeters nicht ganz säuredicht sind, empfiehlt es sich, die Fugen ein für alle mal mit Paraffin zu dichten.

folgende Werte, indem man die übrigen Lösungen mit derjenigen von 4 mg Methylalkohol verglich:

mg CH ₃ (OH)	1	2	3	4
Farbstärke	0,48	1,35	2,26	4

b) Oxydation unter Zusatz von Schwefelsäure.

Man setzte nach Vorschrift 0,2 cm³ Schwefelsäure bei der Oxydation zu und brauchte nun zur Entfärbung mit Oxalsäure nicht zu erhitzen. Man erhielt folgendes:

mg CH ₃ (OH)	1	2	3	4
Farbstärke	0,56	1,52	2,76	4

Wenn man die 4 mg-Proben ohne und mit Schwefelsäurezusatz mit einander vergleicht, so verhalten sich ihre Intensitäten wie 1 : 0,8. Die Reaktion ohne Schwefelsäurezusatz ist also ungefähr 20 % stärker. Trotzdem sehen wir in Zukunft von dieser Arbeitsweise ab, da das Verhältnis der Stärken zu den niedrigeren Verdünnungen ein ungünstigeres ist und vor allem, da das Anwärmen der Lösungen, worauf bereits *Salkowski* aufmerksam macht, gelegentlich zu Verlusten an Formaldehyd führen kann. Wir bleiben also schliesslich auch in diesem Punkte bei der Vorschrift von *Dénigès*.

5. Versuche mit Formaldehyd.

a) Ohne Oxydation.

Der Formaldehyd wird in Reaktion gebracht, indem man die gewünschte Menge mit Wasser auf 6 cm³ verdünnt und mit 1,2 cm³ Schwefelsäure und 5 cm³ Fuchsin-schwefliger Säure versetzt. Auf diese Weise hat man dieselben Mengenverhältnisse und denselben Säuregrad wie bei der *Dénigès*-Reaktion, jedoch unter Ausschaltung der Permanganatoxydation.

Zu den Versuchen wurden 0,25 cm³ 40 % iges Formalin (Gehalt nicht näher bestimmt) auf 100 cm³ verdünnt. Jeder cm³ dieser Lösung entspricht ungefähr 1 mg Formaldehyd unter der Voraussetzung, dass die ursprüngliche Lösung wirklich den Gehalt von 40 % besass. Eine genauere Einstellung der Lösung war für unsere Zwecke unnötig. Die Reaktionen waren so stark, dass sie, um überhaupt im Kolorimeter verglichen werden zu können, 5 mal stärker verdünnt werden mussten, als die Methylalkoholproben. Man erhielt folgende Zahlen:

mg CH ₃ (OH)	1	2	3	4
Farbstärke	0,64	1,6	2,44	4

Auch hier sind die verdünnteren Proben verhältnismässig zu schwach und zwar in ähnlichem Verhältnis, wie bei Methylalkohol. Die 4 mg-Probe ist 19,6 mal stärker gefärbt, als eine entsprechende Probe mit 4 mg Methylalkohol. Nun sollten aber theoretisch 32 Teile Methylalkohol 30 Teile Formaldehyd liefern. Es lässt sich berechnen, dass ungefähr $\frac{17}{18}$ des Methylalkohols weiter oxydiert werden, sei es zu Ameisensäure oder teilweise

noch weiter zu Kohlensäure. Der prozentuale Anteil an gebildetem Formaldehyd scheint aber bei verschiedenen Konzentrationen ungefähr gleich zu sein.

b) Mit Oxydation.

Man verfährt genau wie bei Methylalkohol und erhält folgende Zahlen:

mg CH ₃ (OH)	1	2	3	4
Farbstärke	0,2	0,79	1,57	4

Hier sind bei den niedrigeren Konzentrationen bedeutend ungünstigere Werte erhalten worden, als bei Methylalkohol. Die 4 mg-Probe ist 17,4 mal schwächer gefärbt, als bei dem entsprechenden Versuch ohne Oxydation.

6. Zusatz von Aethylalkohol.

Neben der weiter oben zitierten Vorschrift zum Nachweis von Methylalkohol in Spirituosen gibt *Dénigès*¹⁾ eine weitere Vorschrift zum Arbeiten mit wässrigen Lösungen an, nach welcher etwas Aethylalkohol zugesetzt werden soll. *Dénigès* erwähnt, dass der Zusatz von Aethylalkohol, weit entfernt, die Reaktion zu stören, vorteilhaft sei, da er die vorübergehende Bildung von Formolacetal erlaube, welches besonders geeignet sei, mit dem Formaldehyd-Bisulfit zu reagieren.

Im folgenden wurde zu jedem Versuch 1 cm³ 10% iger Alkohol zugesetzt. Dadurch wurden die Verhältnisse gleich gestaltet, wie bei der Prüfung von Spirituosen. Man erhielt folgende Zahlen:

mg CH ₃ (OH)	1	2	3	4
Farbstärke	0,8	1,59	2,53	4

Das Verhältnis bei den verschiedenen Methylalkoholkonzentrationen ist also günstiger, als ohne Aethylalkoholzusatz; auch zeigte es sich, dass die 4 mg-Probe 2,2 mal stärker war, als die entsprechende Probe ohne Aethylalkoholzusatz. Die Angabe von *Dénigès* über den Vorteil des Aethylalkoholzusatzes kann also bestätigt werden.

7. Aenderung der Einwirkungsdauer der Fuchsin-schweifligen Säure.

Methylalkohol wird für sich und unter Zusatz von Aethylalkohol einerseits 1 Stunde, andererseits 14 Stunden nach Zugabe der Fuchsin-schweifligen Säure stehen gelassen und kolorimetrisch geprüft.

mg CH ₃ (OH)	Methylalkohol		Methylalkohol + Aethylalkohol		
	1	4	1	4	
Farbstärke nach 1 Std.	0,56	4	0,80	4	1 1,25
Farbstärke nach 14 Std.	0,47	4	0,74	4	
		1		1,56	

¹⁾ Compt. rend. 1910, 150, 833.

Das Verhältnis der Farbstärken bei verschiedenen Verdünnungen ist also nach 14-stündigem Stehen etwas ungünstiger als nach 1 Stunde. Bei Vergleichung der 4 mg-Proben nach 14-stündiger Einwirkungszeit zeigte die Probe mit Aethylalkoholzusatz eine 1,56 mal stärkere Färbung, als diejenige ohne Aethylalkohol. Der Vergleich der 4 mg-Proben mit Aethylalkohol bei verschiedenen Zeiten ergab eine Verstärkung der 14-stündigen Probe im Verhältnis von 1 : 1,25.

Es ergibt sich hieraus, dass es vorteilhafter ist, bereits nach 1 Stunde zu vergleichen, als erst nach längerer Zeit. Der Zeitgewinn wiegt den Vorteil der um 20% stärkern Intensität mehr als auf und zudem ist nach 1 Stunde das Verhältnis bei verschiedenen Konzentrationen eher etwas günstiger.

In Zukunft wird bei allen Versuchen 0,1 cm³ Aethylalkohol zugesetzt.

8. Versuche mit Grosse-Bohle'scher Fuchsin-Bisulfitlösung.

Bei den folgenden Proben werden 5 cm³ *Grosse-Bohle'scher* Lösung verwendet.

mg CH ₃ (OH)	1	2	3	4
Farbstärke	0,58	1,64	2,35	4

Das Verhältnis ist demnach weniger günstig, als bei meiner Lösung, da die verdünnteren Lösungen verhältnismässig noch schwächere Färbungen geben. Zudem ist die 4 mg-Probe 2,1 mal schwächer gefärbt, als die entsprechende Probe mit meiner Lösung.

9. Aenderung der Fuchsin-Bisulfitlösungen.

Nach den bisherigen Erfahrungen lag es nahe, die beste Zusammensetzung der Fuchsin-Bisulfitlösung auszuprobieren; hatte sich doch ergeben, dass überschüssige schweflige Säure die Färbung abschwächt und nach blau hin zieht und dass die verschieden zusammengesetzten Lösungen von *Grosse-Bohle* und vom Verfasser wesentlich verschieden starke Färbungen liefern.

Meine Lösung hatte ich bisher, wie erwähnt, durch Mischen gleicher Teile 1%iger Lösungen von Fuchsin und schwefliger Säure hergestellt. Praktischer ist die Verwendung von angesäuerter Sulfitlösung nach *Grosse-Bohle*, statt der schwefligen Säure. Man stellt nun zwei Reihen von Fuchsin-schwefligsäurelösungen her, von denen die eine im Liter 5 g Fuchsin, entsprechend meiner Lösung, die andere 0,5 g entsprechend der *Grosse-Bohle'schen* Lösung enthält. Zu jeder Reihe fügt man steigende Mengen schwefliger Säure in molekularem Verhältnis zu dem Fuchsin und zwar in Form von Natriumsulfit und Schwefelsäure, die Säure im Ueberschuss von 10%. Man beginnt mit 1 Mol. SO₂ und steigt bis 40 Mol. Am nächsten Morgen sind die Lösungen der ersten Reihe mit Ausnahme des ersten Gliedes entfärbt. 1 Mol. SO₂ genügt also zur Entfärbung nicht, wohl aber 2 Mol. Bei der zweiten Reihe ist das erste Glied ebenfalls noch stark rot; aber auch die

Lösungen mit 2 und 3 Mol. sind hier noch ganz schwach gefärbt. Da die Färbung aber bei Zusatz zu der *Dénigès*-Probe anfänglich verschwindet, können diese beiden Lösungen zu den Versuchen gut mit verwendet werden.

Man nimmt zu den Versuchen je 1 und 4 mg Methylalkohol und vergleicht einerseits die beiden Proben derselben Fuchsin-schwefligsäurelösung unter sich, um festzustellen, wo das Verhältnis der Farbstärke bei verschiedenen Methylalkoholgehalten am günstigsten ist, andererseits vergleicht man die Intensitäten, welche 4 mg mit verschiedenen Lösungen hervorruft, unter einander und erhält so ein Bild über die Empfindlichkeit der Lösungen.

In der ersten Versuchsreihe tritt bei den höchsten Gehalten an schwefliger Säure die Färbung bereits innert einer Minute auf, verschwindet aber nach 5—10 Minuten bei den 1 mg-Proben bis auf einen grünlichen Schimmer, während bei den 4 mg-Proben eine hellblaue Färbung bleibt. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Reihe. 5 g Fuchsin im L.			
Mol. SO ₂	Farbstärke bei		Farbstärken bei 4 mg CH ₃ (OH) unter einander verglichen, die stärkste Intensität = 4,0 gesetzt
	1 mg CH ₃ (OH)	4 mg CH ₃ (OH)	
1	—	—	—
2	0,65	4	4,0
3	0,88	4	4,0
5	0,71	4	3,33
10	0,73	4	1,85
20	nicht vergleichbar		0,60
30	»	»	0,28
40	»	»	0,17

2. Reihe. 0,5 g Fuchsin im L.			
1	—	—	—
2	farblos	farblos	—
3	»	»	—
5	»		0,06
10	0,66	4	0,23
20	0,61	4	0,41
30	0,60	4	0,49
40	0,50	4	0,45

Interessant ist das verschiedene Verhalten der beiden Versuchsreihen. Bei dem höhern Gehalte an Fuchsin nimmt die Intensität mit steigenden Schwefligsäuremengen ab, bei dem geringern Gehalte nimmt sie zu. Mit dem höhern Fuchsingehalt lassen sich bedeutend stärkere Färbungen erzielen; auch ist das Verhältnis bei verschiedenen Methylalkoholgehalten dort günstiger. Das beste Resultat liefert die Lösung mit 3 Mol. SO₂ der ersten Reihe sowohl in betreff dieses Verhältnisses wie auch der Farbstärke.

Die bisher vorgeschlagenen Lösungen haben folgende Gehalte an Fuchsin und an schwefliger Säure:

Im Liter sind vorhanden:	g Fuchsin	g SO ₂	Mol. SO ₂ auf 1 Mol. Fuchsin
Lösung nach <i>Dénigès</i>	ca. 1	ca. 6,5	ca. 34,3
» » <i>Grosse-Bohle</i>	1	6,34	33,8
» » <i>v. Fellenberg</i>	5	3,9	4,1

Die Lösungen von *Dénigès* und *Grosse-Bohle* sind also nahezu gleich. Ihre Empfindlichkeit liegt zwischen den beiden Versuchsreihen, da sie 1 g Fuchsin im Liter enthalten. Meine bisherige Lösung entspricht nahezu dem Optimum in der ersten Reihe. Man ändert sie nun, um ihre Bereitung einfacher zu gestalten, definitiv dahin ab, dass man zum Liter löst:

5 g Fuchsin (1 Mol.),

12 g kristallisiertes Natriumsulfit (3,2 Mol.),

100 cm³ n-Schwefelsäure (105 % der dem Sulfit entsprechenden Menge).

Am besten löst man das Fuchsin in etwa 600 cm³ Wasser in der Hitze, kühlt ab, ohne sich darum zu kümmern, dass die Lösung dabei trüb wird, fügt nun erst die Lösung des Sulfits und die Schwefelsäure hinzu und füllt zum Liter auf. Nach einigen Stunden ist die nunmehr bräunlich-gelbe Lösung gebrauchsfertig.

Eine kleine Vereinfachung in der Ausführung der Reaktion sei hier gleich angeschlossen. Statt bei jedem Versuch 1 cm³ 10 %igen Alkohol und 0,2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure vor der Oxydation zuzusetzen, wurde eine Alkohol-Schwefelsäure-Wassermischung hergestellt, welche im Liter 100 cm³ absoluten (oder 105,3 cm³ 95 %igen) Alkohol und 200 cm³ konzentrierte Schwefelsäure enthält. Davon verwendet man zu jeder Bestimmung 1 cm³.

10. Aenderung der Schwefelsäuremenge.

Dénigès schreibt vor, nach der Reduktion mit Oxalsäure 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zuzusetzen, um zu verhindern, dass der aus dem Aethylalkohol entstehende Acetaldehyd mit Fuchsin-schweflicher Säure eine Färbung gibt. Da, wie wir weiter oben gesehen haben, überschüssige Schwefelsäure die Färbung abschwächt und den Ton nach blau hin verändert, war es wünschenswert, zu untersuchen, ob nicht vielleicht eine kleinere als die vorgeschriebene Säuremenge den gewünschten Zweck auch erfülle. Man setzte daher eine Reihe blinder Versuche mit Aethyl-, aber ohne Methylalkohol an, bei denen man Schwefelsäuremengen von 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 und 0 cm³ zufügte.

Mit 0 und 0,2 cm³ Säure erschien bereits innert einer Minute eine starke Rotfärbung; nach 5 Minuten sind auch die Proben mit 0,4 und 0,6 cm³ gefärbt. Bald erscheint auch eine leichte Färbung mit 0,8 cm³, während allein die Probe mit 1 cm³ farblos bleibt. Also auch hier muss man sich strenge an die Vorschrift von *Dénigès* halten und 1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zusetzen.

11. Endgültige Feststellung der Farbstärken.

Die Reaktion ist hiermit nach manchen Richtungen hin ziemlich gründlich untersucht worden. Das gewünschte Ziel, gleichmässige Färbungen und

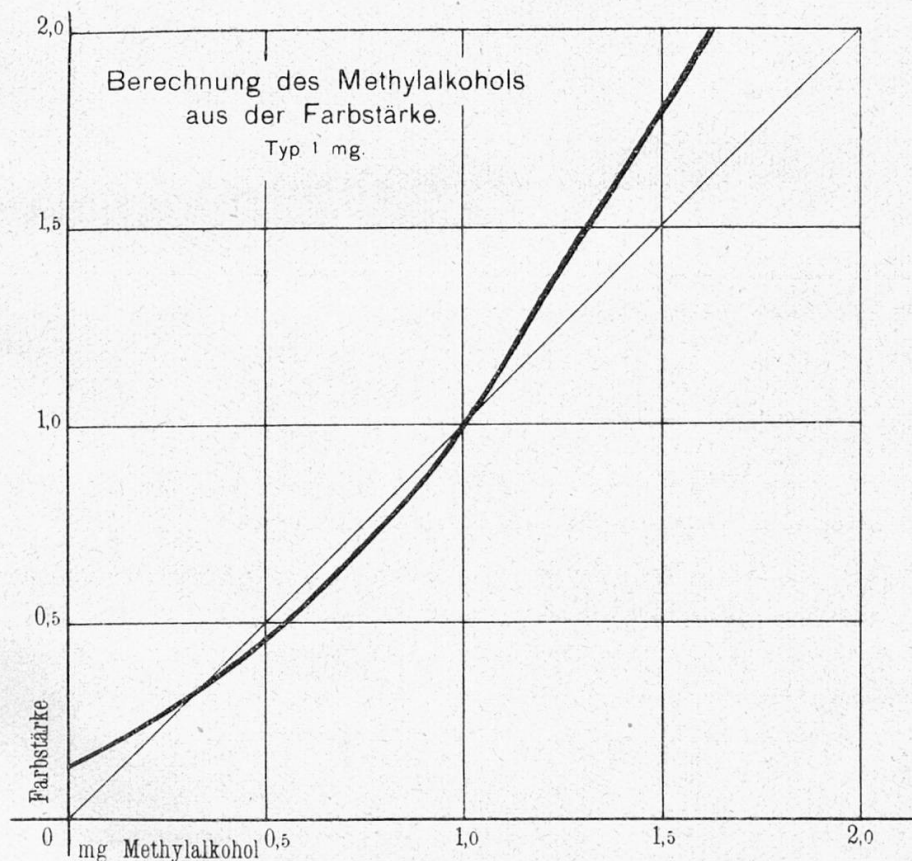
progressives Ansteigen der Intensität bei verschiedenen Konzentrationen zu erhalten, ist dabei leider nicht erreicht worden. Man musste sich deshalb damit behelfen, die Farbstärken bei verschiedenen Methylalkoholgehalten mit einander zu vergleichen und danach Umrechnungstabellen der Farbstärken im Methylalkoholgehalte aufzustellen.

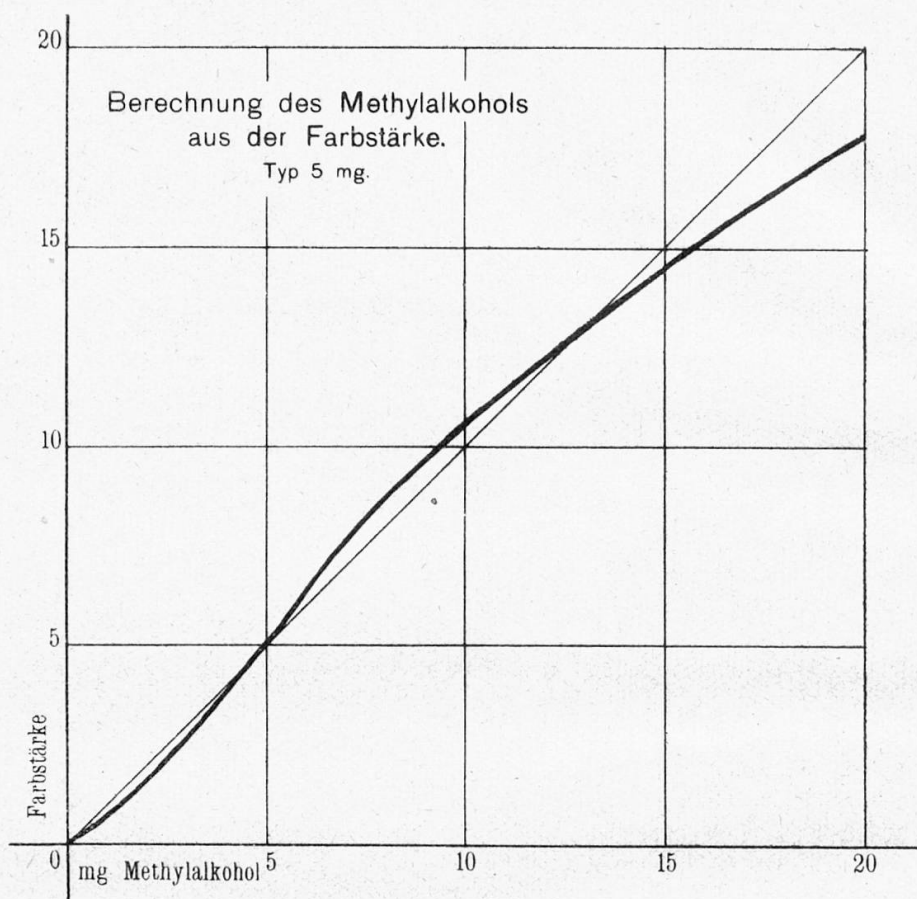
Um Lösungen von bestimmtem Gehalt herzustellen, verdünnte man 12,67 cm³ (= 10 g) Methylalkohol (*Kahlbaum*) von 15° mit Wasser auf 1 Liter. Von dieser Lösung enthält jeder cm³ 10 mg Methylalkohol. Durch weiteres Verdünnen um das Zehnfache bereitete man noch eine Lösung von 1 mg pro cm³.

Man führte zwei Versuchsreihen mit steigenden Gehalten an Methylalkohol aus, indem man in der oben ausgeführten Weise verfuhr. Die eine Reihe bezog sich auf einen Typ von 1 mg. Nach einstündigem Stehenlassen verdünnte man die Reaktionslösungen mit 25 cm³ Wasser und verglich sie mit der durch 1 mg erzeugten Färbung, indem man diese als Farbstärke 1 annahm. Die andere Reihe bezog man auf einen Typ von 5 mg. Man verdünnte hier mit 100 cm³ Wasser und verglich mit der durch 5 mg erhaltenen Färbung, indem man diese als Intensität 5 annahm.

Die Versuche wurden mehrmals wiederholt. Nach den bei klarem Wetter im Mittel erhaltenen Werten stellte man Kurven auf durch Eintragen der Intensitäten als Ordinaten und der dazu gehörigen Gehalte als Abscissen. Nach den Kurven wurden Tabellen ausgearbeitet, welche für jede Farbstärke den Gehalt an Methylalkohol angeben.

Im folgenden sind die Kurven und die Tabellen wiedergegeben:





Tabellen zur Berechnung des Gehaltes an Methylalkohol
aus den gefundenen Farbständen.

Tab. 1.

Unter Verwendung des Types von 1 mg und Verdünnung
mit 25 cm³ Wasser.

Farb- stärke	mg CH ₃ OH	Differenz	Farb- stärke	mg CH ₃ OH	Differenz	Farb- stärke	mg CH ₃ OH	Differenz
0,13	0	—0,130	0,6	0,658	+0,058	1,2	1,132	—0,068
0,15	0,036	—0,114	0,65	0,708	+0,058	1,3	1,192	—0,108
0,2	0,128	—0,072	0,7	0,755	+0,055	1,4	1,255	—0,145
0,25	0,213	—0,037	0,75	0,804	+0,054	1,5	1,316	—0,184
0,3	0,287	—0,013	0,8	0,851	+0,051	1,6	1,380	—0,220
0,35	0,360	+0,010	0,85	0,890	+0,050	1,7	1,440	—0,256
0,4	0,426	+0,026	0,9	0,928	+0,028	1,8	1,508	—0,282
0,45	0,485	+0,035	0,95	0,966	+0,016	1,9	1,570	—0,330
0,5	0,550	+0,050	1,0	1,000	+0	2,0	1,630	—0,370
0,55	0,606	+0,056	1,1	1,070	—0,030			

Tab. 2.

Unter Verwendung des Types von 5 mg und Verdünnung mit 100 cm³ Wasser.

Farb- stärke	mg CH ₃ OH	Differenz	Farb- stärke	mg CH ₃ OH	Differenz	Farb- stärke	mg CH ₃ OH	Differenz
0,4	0,60	+0,20	3,8	3,93	+0,13	7,2	6,66	—0,54
0,6	0,90	+0,30	4,0	4,11	+0,11	7,4	6,82	—0,58
0,8	1,17	+0,37	4,2	4,30	+0,10	7,6	6,98	—0,62
1,0	1,41	+0,41	4,4	4,48	+0,08	7,8	7,15	—0,65
1,2	1,61	+0,41	4,6	4,66	+0,06	8,0	7,32	—0,68
1,4	1,82	+0,42	4,8	4,83	+0,03	8,5	7,80	—0,70
1,6	2,00	+0,40	5,0	5,00	±0	9,0	8,30	—0,70
1,8	2,18	+0,38	5,2	5,16	—0,04	9,5	8,80	—0,70
2,0	2,36	+0,36	5,4	5,32	—0,08	10,0	9,30	—0,70
2,2	2,53	+0,33	5,6	5,47	—0,13	11,0	10,45	—0,55
2,4	2,71	+0,31	5,8	5,62	—0,18	12,0	11,70	—0,30
2,6	2,88	+0,28	6,6	5,77	—0,23	13,0	13,10	+0,10
2,8	3,05	+0,25	6,2	5,91	—0,29	14,0	14,40	+0,40
3,0	3,22	+0,22	6,4	6,05	—0,35	15,0	15,80	+0,80
3,2	3,40	+0,20	6,6	6,20	—0,40	16,0	17,15	+1,15
3,4	3,58	+0,18	6,8	6,35	—0,45	17,0	18,55	+1,55
3,6	3,75	+0,15	7,0	6,50	—0,50	18,0	20,30	+2,30

Die Werte sind mit mehreren Dezimalen angeführt. In der Regel wird man die letzte Dezimale ruhig weglassen können, da der Farbmessung ja stets eine gewisse Unsicherheit, ein gewisses persönliches Moment anhaftet, besonders wenn es sich um die Vergleichung verschiedenartiger Färbungen handelt, wie in unserm Falle.

Ein blinder Versuch ohne Methylalkohol gibt zwar noch keine Blaufärbung, aber doch bereits einen gewissen schwachen, grauen Ton, welcher sich im Kolorimeter als bräunlichgelb ausnimmt und, mit dem Typ von 1 mg verglichen, bereits eine gewisse Schichthöhe des letzteren erfordert. Deshalb beginnt auch die Kurve nicht beim Nullpunkt, sondern bei der Intensität 0,13. Bei den allerniedrigsten Werten ist somit die Intensität höher als der Gehalt, die Korrektur ist negativ. Bei 0,33 mg schneidet die Kurve die Diagonale. Von hier an macht sich der oben erwähnte Umstand geltend, dass die geringen Gehalte verhältnismässig zu schwache Färbungen geben; die Intensitäten sind niedriger als die Gehalte, die Korrekturen positiv. Bei 1 mg ist der zweite Schnittpunkt mit der Diagonalen; die Intensitäten werden wieder grösser als die Gehalte und die Korrekturen werden negativ.

Bei dem Typ von 5 mg haben wir ebenfalls einen Schnittpunkt bei 5 mg; darunter sind die Intensitäten kleiner, darüber zunächst grösser als die Gehalte. Bei 12,9 mg schneidet nun aber die Kurve ein zweites Mal die Diagonale. Aus einem noch unaufgeklärten Grunde werden die Färbungen von da an wieder schwächer, als der Proportionalität entspricht.

Unsere Bestimmungen wurden mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Trotzdem wurde nicht in jeder Versuchsreihe genau dieselbe Kurve erhalten. Es scheint, dass besonders die Beleuchtung von einigem Einfluss ist. Die schwächsten Lösungen sind olivengrünlich; dann kommen graublaue, blaue und bei höhern Gehalten immer rotstichigere Färbungen. Bei trübem Wetter ist das Tageslicht anders zusammengesetzt als bei klarem Wetter; es enthält weniger blaue, violette und ultraviolette Strahlen. Rotstichigere Lösungen lassen nun von diesem Licht verhältnissmässig mehr durch als blaustichigere. Folglich werden die Unterschiede in der Intensität zwischen den schwächern bläulichen und den stärkern rötlichen Lösungen bei trübem Wetter etwas verschärft. Die Krümmungen in unsern Kurven werden dadurch ein wenig ausgeprägter. Aus diesem Grunde ist es prinzipiell am richtigsten, wenn ganz genaue Bestimmungen erforderlich sind, Färbungen von annähernd gleichem Gehalte mit einander zu vergleichen. Auch je nach dem Alter der Fuchsin-schwefligen Säure und der Alkohol-Schwefelsäure mögen geringe Unterschiede auftreten.

Man verfährt deshalb bei der Analyse einer Methylalkohollösung unbekannten Gehaltes so, dass man zunächst eine Probe nach *Dénigès* und damit gleichzeitig Typen von 1 und 5 mg ansetzt. Je nachdem nun die Lösung dem Typ 1 oder dem Typ 5 nahe kommt, verdünnt man mit 25 oder mit 100 cm³ Wasser und vergleicht mit den gleich stark verdünnten Typlösungen und stellt den Gehalt fest. Nun stellt man eine zweite definitive Probe auf, wobei man so viel von der Lösung verwendet, dass 1 oder 5 mg zur Reaktion gelangt. Ist die zu untersuchende Lösung so verdünnt, dass sie in 3 cm³ (mehr verwenden wir zu unseren Versuchen nicht) weniger als 1 mg enthält, so kann man auch einen entsprechend schwächern Typ verwenden, um gleiche Färbungen zu erzielen, oder aber man stellt eine Anzahl Typen auf, beispielsweise mit 0, 0,2, 0,5 und 1 mg, vergleicht die schwächern Proben mit der 1 mg-Probe, stellt nach den Gehalten und Intensitäten eine Kurve auf und bestimmt danach den Gehalt der zu untersuchenden Probe gemäss ihrer Intensität.

Die ungünstigen Erfahrungen *Salkowskis* mit der Reaktion nach *Dénigès* scheinen mir hauptsächlich auf folgende Punkte zurückzuführen zu sein.

Salkowski setzt vor der Oxydation schon 4—5 cm³ verdünnte Schwefelsäure (200 g H₂SO₄ zum Liter aufgefüllt) zu. Dadurch wird, wie gezeigt, die Reaktion abgeschwächt, indem offenbar mehr Ameisensäure und weniger Formaldehyd gebildet wird. Ferner setzt er zum Schluss noch 1—2 cm³ Salzsäure ¹⁾ zu. Hierdurch wird die Lösung stärker sauer als nötig, wodurch wieder eine Abschwächung der Färbung erreicht wird. Sodann verwendet *Salkowski* 2—3 cm³ der *Grosse-Bohle'schen* Fuchsin-schwefligsäurelösung, also eine geringere Menge als *Dénigès* für seine ähnlich beschaffene Lösung

¹⁾ Das spez. Gewicht der Salzsäure ist irrtümlicherweise zu 1,250 angegeben; es sollte wohl 1,150 heissen.

vorschreibt. Auch dadurch fällt die Reaktion weniger stark aus. Wenn schliesslich nicht stets dieselben Färbungen erreicht wurden, ja sogar gelegentlich ein Ausbleiben der Reaktion erfolgte, so ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass *Salkowski*, wie er angibt, seine Reagentien nicht stets genau abmass. Hie und da mochten nun die abschwächenden Faktoren sich in der Masse summiert haben, dass trotz Anwesenheit von Methylalkohol keine Färbung auftrat.

Was die Versuche *Salkowskis* mit Spirituosenextrakten, mit Zuckercouleur und Glycerin anbetrifft, so stören diese Bestandteile die Prüfung auf Methylalkohol nicht, da man ja die Oxydation mit Permanganat nicht direkt in den Spirituosen ausführt, sondern erst in den Destillaten, nach meinen Angaben sogar erst nach der Zerstörung der Aldehyde und ungesättigten Verbindungen durch Natronlauge und Silbernitrat.

Die von *Salkowski* aufgefundene Tatsache, dass Glycerin bei der Oxydation mit Permanganat Formaldehyd liefert, ist für uns sehr wertvoll, da hierdurch ein Weg zu einer neuen Bestimmungsmethode des Glycerins gewiesen wird. Ich habe mich bereits mit Vorversuchen zu dieser Bestimmung befasst und hoffe nächstens darüber berichten zu können.

12. Destillation von Methylalkohol.

Wir haben gezeigt, wie sich kleine Mengen Methylalkohol in wässriger Lösung bestimmen lassen. Nun müssen wir noch wissen, auf welche Weise der Methylalkohol isoliert, d. h. unter welchen Bedingungen er aus wässriger Lösung destilliert und verlustlos angereichert werden kann. Wir beschäftigen uns hier nur mit der Destillation sehr verdünnter Methylalkohollösungen.

Wenn eine Lösung von 50 mg Methylalkohol oder weniger in 100 cm³ Wasser destilliert wird bis 60 cm³ übergegangen sind, so findet sich der Rückstand methylalkoholfrei. Es scheint demnach, dass sich die gesamte Menge des Methylalkohols im Destillat befinden muss. Es könnte aber doch sein, dass sehr kleine Mengen des Alkohols bei der Destillation verloren gehen, wie folgende Ueberlegung zeigt.

Vor der eigentlichen Destillation muss die gesamte in der Apparatur befindliche Luftmenge durch den sich bildenden Wasser-Methylalkoholdampf herausgetrieben werden. Diese Luft ist natürlich bis zu einem gewissen Grade mit Wasserdampf und Methylalkoholdampf beladen und nimmt somit eine kleine Menge des Alkohols mit sich fort. Das gleiche macht sich bei der Destillation jeder Flüssigkeit bemerkbar und der Grund, weshalb riechende Flüssigkeiten bei der Destillation besonders am Anfang ihren Duft auszuströmen pflegen, liegt wohl eben darin, dass die aus dem Destillierkolben getriebene Luft mit dem Destilliergut je nach dessen Dampfspannung mehr oder weniger beladen ist.

Um zu prüfen, ob bei der Destillation sehr verdünnter Methylalkohollösungen sich dieser theoretisch denkbare Fehler auch experimentell nach-

weisen lasse, wurden je 50, 25 und 10 mg Methylalkohol in 100 cm³ Wasser gelöst, in einen 400 cm³ Kolben gebracht und destilliert, bis 60 cm³ übergegangen waren. Nach dem Erkalten wurde das Destillat in den Kolben zurückgegeben und noch zweimal in gleicher Weise destilliert. Zum Schlusse wurden Destillat und Rückstand vereinigt. Der Destillierkolben, der Kühler und die Vorlage wurden mit der Flüssigkeit gespült und nun die Reaktion nach *Dénigès* vorgenommen. Zum Vergleich führte man die Reaktion mit einer gleichen, aber nicht destillierten Lösung aus. Es liess sich in keinem Falle mit Sicherheit eine Verminderung der Farbstärke in der destillierten gegenüber der nicht destillierten Lösung wahrnehmen.

Ein weiterer Destillationsversuch in gleicher Richtung wurde folgendermassen ausgeführt. 1 mg Methylalkohol wurde in 100 cm³ Wasser gelöst und davon 50 cm³ abdestilliert. Vom Destillat wurden weiter 60 % = 30 cm³ abdestilliert, davon wieder 60 % = 18 cm³. Das Destillat wurde wieder in den Kolben zurückgegeben und die Vorlage diesmal mit 4 cm³ Wasser nachgespült, da man sie gegen ein gewogenes Reagensglas vertauschte. Man destillierte von den 22 cm³ ca. 13,2 cm³, davon 8 und davon schliesslich 5,65 cm³ (gewogen) ab.

Wenn kein Verlust eingetreten war, so mussten die 5,65 cm³ 1 mg Methylalkohol enthalten oder 3 cm³ 0,531 mg. Man führte mit 3 cm³ der Lösung die Reaktion nach *Dénigès* aus und verglich sie mit einem Typ, welcher 0,531 mg in 3 cm³ enthielt. Die destillierte Lösung zeigte eine um 5 % schwächere Reaktion als der Typ. Durch die sechs Destillationen waren also 0,05 mg Methylalkohol verloren gegangen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass ein Verlust bei der Destillation praktisch nicht zu befürchten ist und dass wirklich so gut wie aller Methylalkohol mit den ersten 60 % der Lösung überdestilliert. Der Rückstand enthält dann so wenig Methylalkohol, dass derselbe kolorimetrisch nicht mehr nachweisbar ist und jedenfalls nur bei an und für sich äusserst verdünnten Lösungen prozentual in Betracht fällt.

Um die Verhältnisse der Destillation bei verschiedenen Konzentrationen näher kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt.

Methylalkoholmengen von 50 abwärts bis zu 1 mg wurden in je 100 cm³ Wasser gelöst, in einen 400 cm³ Kolben gebracht und unter Zusatz von einigen Tonstücken in Fraktionen zu ca. 10 cm³ = 10 % abdestilliert. Die Destillate wurden in gewogenen Reagensgläsern mit eingetätzter Marke aufgefangen. Nach dem Gehalt der einzelnen Fraktionen an Methylalkohol wurden Kurven aufgestellt. Das eine Kurvenbüschel gibt an, wieviel mg, das andere, wieviel % mit den einzelnen Fraktionen übergehen. Selbstverständlich wurde nicht stets die theoretische Menge Methylalkohol erhalten, sondern durch Anhäufung der Versuchsfehler entstand gelegentlich ein gewisses Defizit, welches bis zu 1 mg betrug. Um die Form der Kurven davon unabhängig zu machen, wurden die gefundenen Werte so korrigiert, dass ihre Summe 100 % ausmachte; danach erst wurden die Kurven aufgestellt.

Das Gewicht der einzelnen Fraktionen betrug nicht stets genau 10 g. Nach den Kurven konnte man nun feststellen, wie gross der Methylalkohol in jeder Fraktion wäre, wenn man genau 10 cm³ abdestilliert hätte und weiter, wieviel Methylalkohol mit den ersten 10, 20, 30 etc. cm³ Destillat übergehen.

Die folgenden Tabellen und daran anschliessend die Kurventafel geben darüber Aufschluss, wie der Methylalkohol in den verschiedenen konzentrierten Lösungen überdestilliert.

Die 5 untern Kurven zeigen das Ansteigen des Methylalkohols bei der Destillation, ausgedrückt im mg, die 5 obern Kurven dasselbe, ausgedrückt in %. In allen Konzentrationen sieht man in der ersten Fraktion bereits mehr als die Hälfte übergehen. Mit sinkender Konzentration scheint dieser Anteil sich zu vergrössern. Immerhin möchte ich auf die Prozentzahlen der

(Fortsetzung S. 20 unten)

Tab. 3.

Destillation einer Lösung von 50 mg Methylalkohol in 100 cm³ Wasser.

Nr. der Fraktion	Gewicht d. Fraktionen	Zur Reaktion verwendete cm ³	mg CH ₃ OH darin	mg CH ₃ OH in der Fraktion	Korrigierte Werte		Auf Fraktionen von genau 10 cm ³ umgerechnet		Summe der Fraktionen	
					in mg	in %	in mg	in %	mg	%
1	10,14	0,4	1,082	27,62	28,17	56,34	28,0	56,0	28,0	56,0
2	9,60	0,8	0,992	12,14	12,38	24,76	13,0	26,0	41,0	82,0
3	10,04	1,6	0,915	5,78	5,90	11,80	5,5	11,0	46,5	93,0
4	10,01	3,0	0,650	2,20	2,24	4,48	2,2	4,4	48,7	97,4
5	10,63	3,0	0,284	1,00	1,02	2,04	1,05	2,1	49,75	99,5
6	9,09	3,0	0,072	0,27	0,28	0,56	0,25	0,5	50,0	100,0
7	10,44	3,0	0	0	0	0	0	0		
				49,01						

Tab. 4.

Destillation einer Lösung von 25 mg Methylalkohol in 100 cm³ Wasser.

Nr. der Fraktion	Gewicht d. Fraktionen	Zur Reaktion verwendete cm ³	mg CH ₃ OH darin	mg CH ₃ OH in der Fraktion	Korrigierte Werte		Auf Fraktionen von genau 10 cm ³ umgerechnet		Summe der Fraktionen	
					in mg	in %	in mg	in %	mg	%
1	10,37	0,8	1,060	13,74	14,34	57,36	14,13	56,5	14,13	56,5
2	9,99	1,6	0,992	6,19	6,47	25,88	6,48	25,9	20,61	82,4
3	9,58	3,0	0,808	2,58	2,70	10,80	2,90	11,6	23,51	94,0
4	10,11	3,0	0,320	1,08	1,13	4,52	1,20	4,8	24,71	98,8
5	10,05	3,0	0,090	0,30	0,31	1,24	0,27	1,1	24,98	99,9
6	10,39	3,0	0,010	0,03	0,03	0,12	0,03	0,1	25,0	100,0
7	10,00	3,0	0	0	0	0	0	0		
				23,92						

Tab. 5.

Destillation einer Lösung von 10 mg Methylalkohol in 100 cm³ Wasser.

Nr. der Fraktion	Gewicht d. Fraktionen	Zur Reaktion verwendete cm ³	mg CH ₃ OH darin	mg CH ₃ OH in der Fraktion	Korrigierte Werte		Auf Fraktionen von genau 10 cm ³ umgerechnet		Summe der Fraktionen	
					in mg	in %	in mg	in %	mg	%
1	9,99	2,0	1,145	5,73	5,73	57,3	5,80	58,0	5,80	58,0
2	10,13	3,0	0,830	2,80	2,80	28,0	2,70	27,0	8,50	85,0
3	10,08	3,0	0,328	1,10	1,10	11,0	1,13	11,3	9,63	96,3
4	10,09	3,0	0,090	0,30	0,30	3,0	0,32	3,2	9,95	99,5
5	10,04	3,0	0,023	0,08	0,08	0,8	0,50	0,5	10,0	100,0
6	10,36	3,0	0	10,01	0	0	0	0		

Tab. 6.

Destillation einer Lösung von 5 mg Methylalkohol in 100 cm³ Wasser.

Nr. der Fraktion	Gewicht d. Fraktionen	Zur Reaktion verwendete cm ³	mg CH ₃ OH darin	mg CH ₃ OH in der Fraktion	Korrigierte Werte		Auf Fraktionen von genau 10 cm ³ umgerechnet		Summe der Fraktionen	
					in mg	in %	in mg	in %	mg	%
1	10,04	3,0	0,910	3,03	3,29	65,8	3,29	65,8	3,29	65,8
2	10,17	3,0	0,280	0,95	1,03	20,6	1,03	20,6	4,32	86,4
3	10,18	3,0	0,132	0,45	0,49	9,8	0,49	9,8	4,81	96,2
4	10,16	3,0	0,056	0,19	0,20	4,0	0,20	4,0	5,0	100,0
5	10,00	3,0	0	0	0	0	0	0		
				4,62						

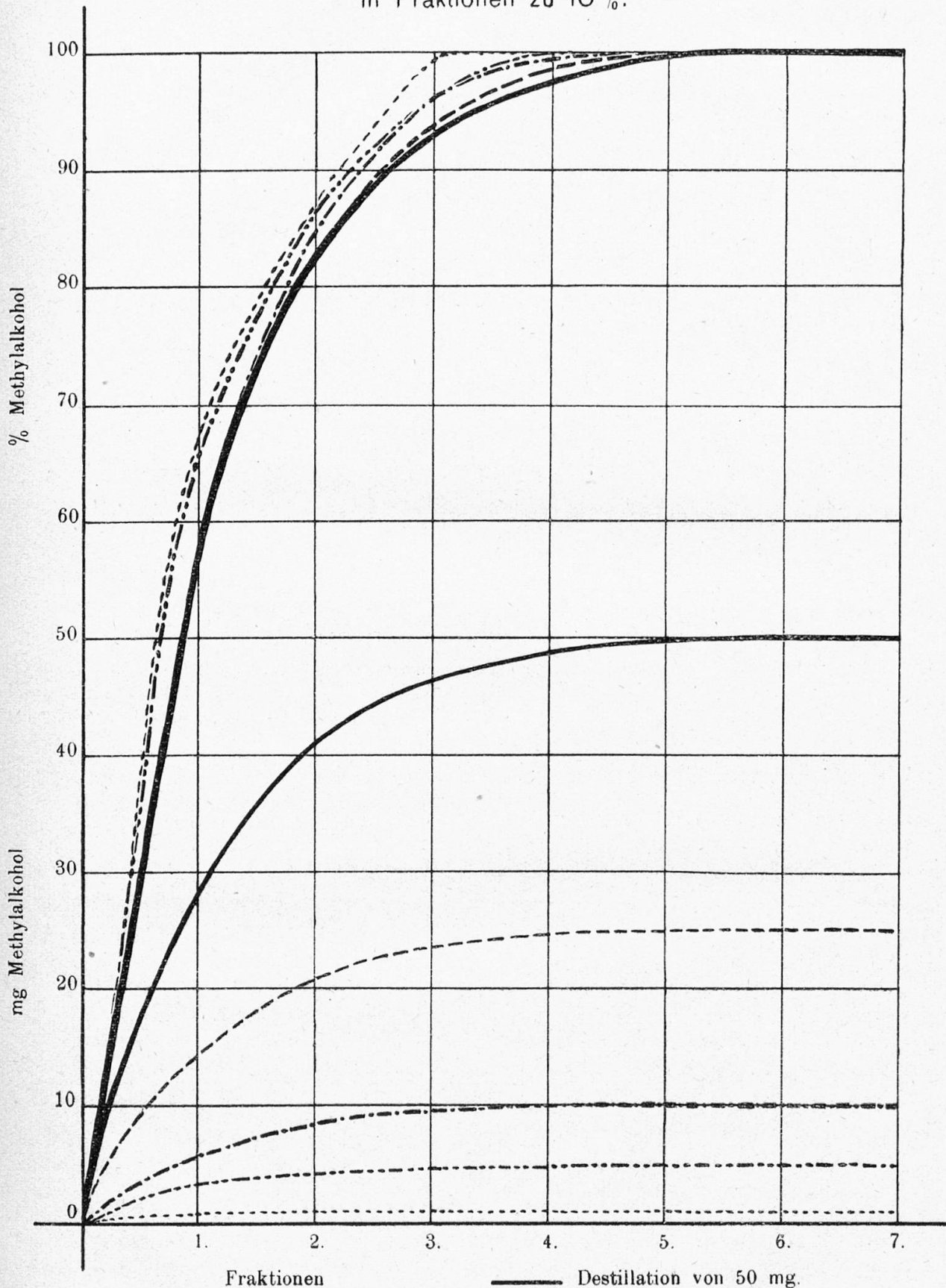
Tab. 7.

Destillation einer Lösung von 1 mg Methylalkohol in 100 cm³ Wasser.

Nr. der Fraktion	Gewicht d. Fraktionen	Zur Reaktion verwendete cm ³	mg CH ₃ OH darin	mg CH ₃ OH in der Fraktion	Korrigierte Werte		Auf Fraktionen von genau 10 cm ³ umgerechnet		Summe der Fraktionen	
					in mg	in %	in mg	in %	mg	%
1	10,07	3,0	0,175	0,583	0,67	67,0	0,67	67,0	0,67	67,0
2	10,07	3,0	0,056	0,187	0,21	21,0	0,21	21,0	0,88	88,0
3	10,00	3,0	0,031	0,103	0,12	12,0	0,12	12,0	1,00	100,0
4	10,20	3,0	0	0	0	0	0	0		
				0,873						

5 mg- und besonders der 1 mg-Destillation kein Gewicht legen, weil durch Multiplikation mit 20 bzw. mit 100 die kleinsten Versuchsfehler schon sehr stark zum Ausdruck kommen. Die 1 mg-Kurve, welche den Prozentgehalt angibt, ist denn auch steiler ausgefallen, als der Wirklichkeit jedenfalls entspricht.

Destillation von Methylalkohol in Fraktionen zu 10 %.



— Destillation von 50 mg.
 - - - - - » » 25 »
 - . - . - » » 10 »
 » » 5 »
 - - - - - » » 1 »

Dies mag auch daher kommen, dass sich im Destillationsrückstand von der 4. Fraktion an doch noch minimale Mengen Methylalkohol befanden, obgleich er sich nicht mehr direkt nachweisen liess. Die Summe der drei ersten Fraktionen ergab ja auch ein Defizit von 0,13 mg. Während also bei den höhern Gehalten der Methylalkoholgehalt des Rückstandes praktisch ganz ausser Betracht fällt, trifft dies für ganz geringe Gehalte offenbar nicht ganz zu.

Im allgemeinen kann man sagen, dass die Destillationen bei verschiedenen Gehalten ungefähr verhältnismässig gleich verlaufen, dass bei der Konzentration von 50—25 mg 60 %, bei 10 mg 50, bei geringeren Gehalten eventuell auch nur 40 % abdestilliert werden müssen, um allen Methylalkohol in das Destillat zu bekommen.

Damit ist der Weg gegeben, auch in äusserst verdünnten Lösungen nach entsprechender Anreicherung durch mehrere Destillationen quantitative Bestimmungen vorzunehmen. In der folgenden Arbeit soll eine Anwendung dieses Prinzips gegeben werden. Wenn es aus irgend einem Grunde nicht tunlich ist, 60 % abzudestillieren, vielleicht weil eine Lösung zu sehr schäumt oder weil sie anbrennen könnte, so kann man sich auch mit weniger begnügen und an Hand unserer Kurven oder Tabellen berechnen, wie viel von der Gesamtmenge übergegangen ist.

13. Ausführung der Methylalkoholbestimmung.

Liegt eine verdünnte Lösung von Methylalkohol vor, so destilliert man 60 % davon ab und verwendet 3 cm³ oder weniger des Destillates zur Reaktion, je nach dem Gehalte. Bei sehr verdünnten Lösungen reichert man den Methylalkohol an, indem man 50—60 % abdestilliert und dieselbe Operation mit dem Destillat eventuell noch ein- oder mehrmals vornimmt. Sind flüchtige Säuren oder Basen zugegen, so setzt man vor der Destillation etwas Natronlauge bzw. etwas Schwefelsäure zu. Sind Aldehyde, Terpene oder sonstige flüchtige ungesättigte Verbindungen in der Lösung, so wird ausser der Natronlauge noch etwas Silbernitrat zugesetzt.

Wenn es sich um die Bestimmung von als Pektin gebundenem Methylalkohol handelt, so vereinfacht sich die Sache insofern, als man die Substanz mit viel Wasser destilliert, bis die flüchtigen Stoffe übergegangen sind, den Rückstand mit Natronlauge versetzt, um den Methylalkohol aus dem Pektin in Freiheit zu setzen und ihn nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure abdestilliert.

Zur Ausführung der Reaktion sind folgende Lösungen notwendig:

1. Alkohol-Schwefelsäure, hergestellt durch Lösen von 20 cm³ reinem, absolutem Alkohol oder 21 cm³ 95 % igem Alkohol in Wasser, Zusetzen von 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und Verdünnen auf 200 cm³.
2. Kaliumpermanganatlösung von 5 g in 100 cm³.
3. Oxalsäurelösung von 8 g in 100 cm³ (annähernd gesättigte Lösung).
4. Konzentrierte Schwefelsäure.

5. Fuchsin-schweflige Säure, bereitet durch Lösen von 5 g Fuchsin, 12 g Natriumsulfit und 100 cm³ n-Schwefelsäure zum Liter.

6. Methylalkohollösung von 1 g in 100 cm³, erhalten durch Lösen von 12,67 cm³ (= 10 g) Methylalkohol «Kahlbaum» zum Liter und eine eben-solche Lösung von 0,1 g in 100 cm³, erhalten durch Verdünnen der eben genannten Lösung auf das 10-fache.

3 cm³ des methylalkoholhaltigen Destillates werden in einem 40—50 cm³ fassenden weiten Reagensglase mit 1 cm³ Alkohol-Schwefelsäure und mit 1 cm³ Permanganatlösung versetzt, einmal geschüttelt und genau 2 Minuten sich selbst überlassen. In gleicher Weise behandelt man zwei Typen, deren einer 0,5 cm³ 1%ige Methylalkohollösung und 2,5 cm³ Wasser (= 5 mg), der andere 1 cm³ 1%ige Lösung (= 1 mg) und 2 cm³ Wasser enthält. Nach 2 Minuten setzt man überall 1 cm³ Oxalsäurelösung zu und neigt die Reagensgläser in der Weise, dass die Flüssigkeit alle etwa an der Wandung hängenden Tropfen Permanganat mit sich nimmt. Einige Sekunden nach dem Oxalsäurezusatz hat die Lösung Madeirefarbe angenommen. Man fügt nun 1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zu (am besten aus einer Pipette mit recht enger Mündung, um das Aufsteigen von Luftblasen zu verhindern) und gleich darauf 5 cm³ Fuchsin-schweflige Säure und mischt gehörig um, indem man wieder die Wandungen des Gefäßes mit der Flüssigkeit abspült. Nun lässt man 1 Stunde stehen und vergleicht die zu prüfende Lösung vorerst von Auge mit den beiden Typen. Ist sie schwächer oder nur wenig stärker gefärbt als der Typ von 1 mg, so setzt man ihr, sowie dem Typ je 25 cm³ Wasser zu und vergleicht die Farbstärken im Kolorimeter. Ist die Färbung bedeutend stärker als der Typ von 1 mg, so verdünnt man die Lösung, sowie den Typ von 5 mg mit 100 cm³ Wasser und vergleicht die Intensitäten im Kolorimeter.

Aus der gefundenen Intensität ergibt sich nach Tab. 1 oder 2 der Gehalt an Methylalkohol in den verwendeten 3 cm³ Lösung.

Ist die grösste Genauigkeit erforderlich, so wiederholt man die Bestimmung in folgender Weise: Wenn mehr als 5 mg gefunden worden sind, so verwendet man so viel Flüssigkeit, wie genau 5 mg entspricht, ergänzt mit Wasser auf 3 cm³ und führt die Reaktion aus. Wenn zwischen 1 und 5 mg gefunden worden sind, so nimmt man so viel, wie 1 mg entspricht, ergänzt auf 3 cm³ und verfährt wie oben. Das Resultat der 2. Bestimmung hat mehr Anspruch auf höchste Genauigkeit, weil man hier nahezu gleich starke und somit gleich gefärbte Lösungen mit einander vergleicht.

Beträgt der Gehalt nach der ersten Bestimmung wesentlich weniger als 1 mg, so verwendet man bei der zweiten Bestimmung entweder einen Typ, der diesem geringen Gehalte gleichkommt, oder man stellt mehrere Typen auf zwischen 0 und 1 mg, vergleicht ihre Färbungen mit dem Typ von 1 mg, stellt danach eine Kurve auf und bestimmt nach dieser Kurve den Gehalt der zu untersuchenden Lösung.

Auf diese Weise werden alle Unsicherheiten, welche etwa durch ältere Reagentien, durch spurenweises Vorkommen von Methylalkohol in der Alkohol-Schwefelsäure, durch trübes Wetter, durch persönliche Unsicherheit in der Vergleichung verschiedenartiger Färbungen hervorgerufen werden könnten, ausgeschaltet.

Ueber das Vorkommen von Methylalkohol im Harn bei verschiedener Ernährung.

Von Th. von FELLEMBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Nachdem festgestellt worden ist, dass Pektin erhebliche Mengen Methylalkohol (ca. 9—12%) in veresterter und äusserst leicht abspaltbarer Form enthält,¹⁾ wissen wir, dass wir diesen in grösserer Dosis unzweifelhaft giftigen Körper täglich mit manchen unserer Speisen, mit den Gemüsen, besonders den Rüben- und Kohllarten, sowie mit allen Früchten, einnehmen.

Die Frage, ob der Genuss dieses Körpers in so kleinen Mengen etwa gesundheitsschädlich wirke, muss wohl verneint werden. Uns interessiert hier vor allem die Frage nach dem Verbleibe des Methylalkohols im Organismus. Es sind von vorneherein die beiden Möglichkeiten vorhanden, dass der Methylalkohol entweder in den Fäkalien mit dem unverdauten Pektin oder mit einem Spaltungsstück des Pektins den Darm verlässt oder dass er im Magen oder Darm abgespalten und nun entweder im Organismus verbrannt oder mit dem Harn ausgeschieden wird.

Um die erste Möglichkeit zu prüfen, wurden zwei Meerschweinchen zwei Tage lang ausschliesslich mit Rüben gefüttert, die Fäkalien kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge behandelt, mit Schwefelsäure angesäuert und destilliert. Das Destillat wurde mit Natronlauge und etwas Silbernitrat versetzt, wieder destilliert und durch einige weitere Destillationen auf 3 cm³ konzentriert. In dem Destillate liess sich nach der sehr empfindlichen Reaktion nach *Dénigès* (siehe vorhergehende Arbeit) kein Methylalkohol nachweisen. Somit wird der Methylalkohol, welcher in Form von Pektin eingenommen wird, nicht mit den Fäkalien ausgeschieden.

Es ist übrigens schon von vorneherein wahrscheinlich, dass der Methylalkohol des Pektins im Organismus abgespalten wird. Für die Rohkost erhellt dies daraus, dass die pektinhaltigen Pflanzenteile in der Regel das Enzym Pektase enthalten, welches Pektin in Pektinsäure und Methylalkohol spaltet. Für gekochte Pektinnahrung ist die Spaltung anzunehmen, weil derselbe Vorgang spielend leicht durch einen geringen Ueberschuss an Alkali bewirkt wird, also wohl auch durch die Alkaleszenz des Dickdarmes bewirkt werden kann.

¹⁾ Zur Kenntnis des Pektins, diese Mitteilungen 1914, 5, 225.