Über Farbenreaktionen von Alkoholen

Autor(en): **Rosenthaler, L. / Vegezzi, G.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **43 (1952)**

Heft 5

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982658

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Über Farbenreaktionen von Alkoholen

Von *L. Rosenthaler* und *G. Vegezzi*
(Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung, Bern)

I. Einleitung

Farbenreaktionen werden in der analytischen Chemie der Alkohole viel benützt, wie es schon die Anwendung der *Komarowsky*schen Reaktion zeigt, die bekanntlich zum Nachweis und zur Bestimmung höherer Alkohole in Aethylalkohol verwendet wird. Obgleich über solche Reaktionen, besonders über diejenigen zwischen aromatischen Aldehyden und Alkoholen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure, seit den Untersuchungen von *Mylius, Udransky* und *von Fellenberg* viel Nützliches gearbeitet worden ist, so schien es uns doch angebracht, die bisher vorliegenden Ergebnisse zu erweitern und durch neue Beobachtungen zu sichern. Dies schien uns u. a. dadurch möglich, dass man die Absorptionsspektren der farbigen Reaktionsflüssigkeiten feststellte. Eine Erweiterung der vorhandenen Beobachtungen ergab sich auch dadurch, dass man die Färbungen und Absorptionsspektren feststellte, welche die Mischung von Alkoholen, Aldehyden und Schwefelsäure nach Verdünnen mit Weingeist oder Wasser zeigten. Auch wird mitgeteilt, dass die Menge der zugesetzten Schwefelsäure auf die Farbe der Reaktionsgemische von Einfluss ist. Über die Natur der farbigen Reaktionsprodukte ergaben sich Hinweise dadurch, dass die die charakteristischen Farben nicht zeigenden Lösungen der farbigen Reaktionsprodukte in mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten auf Zusatz einer starken Säure, z. B. Trichloressigsäure, wieder charakteristische Farben ergaben.

Zur Feststellung der Absorptionsspektren wurden unter Verwendung geeigneter Küvetten Schichten der Flüssigkeiten von 0,5, 1,5, 3,5 oder 6 cm verwendet, indem man jeweils die geeignetste Schichtdicke und Breite des Spaltes ausprobierte. Die zur Beobachtung geeignetsten Verhältnisse konnten nicht immer verwirklicht werden; es muss deshalb dahingestellt bleiben, ob nicht sehr breite Absorptionsbanden aus zwei unter anderen Verhältnissen feststellbaren Banden bestehen. Ausser den mehr oder minder scharfen Banden wurden teils isoliert, teils in Verlängerung dieser, Schatten festgestellt, in vielen Fällen auch Verdunkelungen des linken oder rechten Teils des Gesichtsfelds. Doch soll hier i. A. nur über die eigentlichen Absorptionsbanden berichtet werden.

Da die Reaktionen zwischen Alkoholen und Schwefelsäure bekanntlich unter starker Wärmeentwicklung verlaufen und die zu beobachtenden Erscheinungen nicht unabhängig von den aufgetretenen Temperaturen sein können, so muss bei Wiederholungen mit kleinen Abweichungen von den beschriebenen Erscheinungen gerechnet werden.

II. Allgemeines über die Ausführung der Versuche

Als Reaktionspartner der Alkohole wurden in erster Linie Vanillin und p-Oxybenzaldehyd, vereinzelt auch Salizylaldehyd und Aethylvanillin verwendet. Vanillin und p-Oxybenzaldehyd wurden vor der Verwendung aus Wasser unter Zusatz von Kohle so oft umkristallisiert, bis sie genügend rein waren *); die von ihnen zu jedem Versuch verwendete Menge betrug — *wenn nichts anderes angegeben* 0,1 g auf 3 g des Alkohols oder seiner Verdünnung. Als Kondensationsmittel wurde konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Nach einer bestimmten Zeit — in der Regel nach einer Stunde — wurde versucht, das Absorptionsspektrum der Reaktionsflüssigkeit festzustellen, wenn nötig nach Verdünnen mit Schwefelsäure oder Eisessig. Danach wurden die Reaktionsflüssigkeiten mit Weingeist oder Wasser verdünnt und zwar, wenn nichts anderes bemerkt, mit je dem fünffachen dieser Flüssigkeiten. Nachdem die Farbe dieser Verdünnungen festgestellt war, wurden auch sie auf ihr Absorptionsspektrum untersucht.

III. Farbenreaktion der Alkohole mit Vanillin und p-Oxybenzaldehyd

Es wurden zunächst Versuche mit den Alkoholen selbst angestellt. Auf 3 g Alkohol wurden 0,1 g des Aldehydes und in der Regel 1 cm³ Schwefelsäure zugesetzt; nur bei Aethylalkohol wird zunächst auch über Versuche mit 4,5 cm³ Schwefelsäure berichtet, weil diese Menge anfänglich bei den weingeistigen Verdünnungen der Alkohole angewandt wurde und deshalb die mit dem Aethylalkohol unter diesen Verhältnissen zu beobachtenden Färbungen und Absorptionsspektren berücksichtigt werden mussten.

A. Mit Vanillin

Methylalkohol: Rosa, lila. Nach Verdünnung mit Eisessig (1+2) Bande im Grün. Farbe der weingeistigen Verdünnung grün (Bande im Rot-Orange), später grünbraun. Farbe der wässerigen Verdünnung hellgrün, Bande wie vorher, nur schwächer.

---

*) Das zu solchen Versuchen zu verwendende Vanillin muss folgenden Anforderungen entsprechen: Die Lösung von 0,1 g Vanillin in 2 cm³ Schwefelsäure muss nach Mischung mit 1 g reinstem Aethylalkohol (Extrafeinsprit) nach 1 Stunde nur schwach gelbgrün sein. Die nach Zusatz von 10 cm³ Wasser entstehende Flüssigkeit muss farblos sein oder darf höchstens eine kaum wahrnehmbare Blaufärbung zeigen. Dasselbe gilt auch für 5 g damit geschüttelten Chloroforms; letzteres muss auch nach Zusatz von Trichloressigsäure ungefärbt bleiben. Doch empfiehlt es sich, bei Verwendung von Vanillin den Hauptversuch mit einem blinden Versuch zu vergleichen.

Aethylalkohol: a) 1 cm³ Schwefelsäure. Farbe hellgrün, zuletzt hellrotbraun. Weder die Reaktionsflüssigkeit noch ihre praktisch farblosen Verdünnungen mit Wasser oder Weingeist zeigen im Spektrum eine Bande.

b) 4,5 cm³ Schwefelsäure, Farbe zuletzt grünbraun. Die Flüssigkeit zeigt je eine Bande im Orange und Grün-Blau. Mit Weingeist blau. Bande je nach der Schichtdicke im Rot-Orange (3,5 cm) oder nur im Orange (1,5 cm). Auch mit Wasser blau, Bande im Rot-Orange (3,5 cm).

n-Propylalkohol: Über stark grün zuletzt blau. Die Verdünnung mit Eisessig (1 + 4) zeigt eine Bande im Orange-Gelb. Weingeistige Verdünnung stark grün. Bande im Rot-Orange. Auch wässerige Verdünnung grün.

Isopropylalkohol: Über grünblau; mit Eisessig (1 : 15) verdünnt blaulila mit von Rot ins Grün reichender breiter Bande. Weingeistige Verdünnung stark grün; in Verdünnung 1 : 50 Bande je nach der Schichtdicke im Rot-Orange (0,5 cm) oder breite von Rot ins Grün reichende Bande (1,5 cm); wässerige Verdünnung stark grün, Bande im Rot-Orange (0,5 cm).

n-Butylalkohol: Über braun und lilabraun zuletzt rotlila. Die lilafarbene Verdünnung mit Eisessig (1 : 5) zeigt je ein Band im Orange und Grün. Mit Weingeist grün, Bande im Orange. Die auch mit Wasser eintretende grüne Färbung geht in die sich abtrennende obere Schicht über.

B. Mit p-Oxybenzaldehyd

Methylalkohol: Über lila fuchsinfarben; breite vom Orange ins Blau reichende Bande, nach Verdünnung mit Eisessig (1 : 5) Bande im Grün. Mit Weingeist und Wasser verliert sich die Rotfärbung.

Aethylalkohol: a) 1 cm³ Schwefelsäure: Farbe nur schwach rosa, ebenso (nur schwächer) nach Verdünnung mit gleichen Teilen Weingeist; mit Wasser farblos.

b) 4,5 cm³ Schwefelsäure: Farbe zuletzt grünbraun mit Banden im Orange und Grün-Blau. Die blaue weingeistige Verdünnung zeigt je nach der Schichtdicke eine Bande im Orange (1,5 cm) oder im Rot-Orange (3,5 cm). Die ebenfalls blaue wässerige Verdünnung zeigte eine Bande im Rot-Orange (3,5 cm).

n-Propylalkohol: Die zuletzt blaulilafarbene Flüssigkeit zeigt nach Verdünnung mit Eisessig (1 : 30) in der Schichtdicke von 1,5 cm je eine Bande im Rot und Grün. Weingeistige Verdünnung blau mit breiter Bande vom Rot ins Grün; die blaugrüne wässerige Verdünnung zeigt keine Bande.

Isopropylalkohol: Über blau fuchsinrot mit starker roter Fluoreszenz. Nach Verdünnung mit Eisessig 1 : 20 unscharfe Bande im Grün. Mit Weingeist entsteht eine madeirafarbene Flüssigkeit mit grünlichem Stich, die je eine Bande im Orange und Grün zeigt; mit Wasser entsteht eine grüne trübe Flüssigkeit, die keine Bande zeigt, aber im U.V. grünlich fluoresziert.

n-Butylalkohol: Über braunlila rotlila; die mit Eisessig (1 : 10) entstehende lilafarbene Flüssigkeit zeigt eine Bande im Grün. Mit Weingeist und Wasser schwach lila, die weingeistige Verdünnung zeigt eine Bande im Grün.

Andere höhere Alkohole wurden wegen den unter obigen Versuchsbedingungen auftretenden sehr starken Färbungen nur in Verdünnungen untersucht. Über Farbenreaktionen von Isobutylalkohol, tert. Butylalkohol, Isoamylalkohol und Amylenhydrat s.S. 375. Über die Reaktionen der nächst höheren Alkohole bis zum Dezylalkohol s.S. 378. Versuche mit noch höheren Alkoholen zeigten, dass auch die höchsten der verwendeten aliphatischen Alkohole (Lauryl-, Cetyl und Stearylalkohol) noch Farbenreaktionen geben. Mit den festen Alkoholen wurde die Reaktion in folgender Weise ausgeführt: 0,1 g des Alkohols wurden mit 1 cm³ Schwefelsäure 5 Minuten im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 100 g Weingeist verdünnt. Zu 1 g dieser Lösung wurden der Aldehyd und 2 cm³ Schwefelsäure hinzugefügrt. Lauryl-, Cetyl- und Stearylalkohol gaben, auf diese Weise untersucht, recht ähnliche Reaktionen.

	Vanillin	p-Oxybenzaldehyd
Laurylalkohol	Purpurn	Rotlila
Cetylalkohol	Lilarot	Lilarot
Stearylalkohol	Lilarot	Blutfarben

Benzylalkohol und *Phenylaethylalkohol* geben mit beiden Aldehyden keine erwähnenswerte Farbenreaktion.

IV. Verhalten der Alkohole gegenüber Vanillin und p-Oxybenzaldehyd bei Verwendung von Milligrammen der Alkohole

Verwendet man zu den Reaktionen nur Milligramme oder Centigramme (1—2 Tropfen) der Alkohole, so zeigen alle Ansätze nur mehr oder minder gelbe oder orange Färbungen, obgleich dieselben absoluten Mengen in Gegenwart von Weingeist oder Essigsäure Farbenreaktionen geben, die etwa denen entsprechen, die im Vorhergehenden angegeben wurden. Solche treten erst auf, wenn man den gelben oder orangefarbenen Ansätzen ein Verdünnungsmittel (Weingeist, Wasser, Essigsäure) hinzusetzt. Es liegt in diesem Verhalten ein Hinweis auf den Reaktionsmechanismus, auf den später eingegangen sei. Es seien nur die mit Milligrammen der Alkohole ausgeführten Versuche beschrieben. Zu den Ansätzen wurden die angegebenen Mengen des Alkohols, dessen zehnfache Menge an Aldehyd und 10 cm³ Schwefelsäure verwendet; nach etwa 4 Stunden wurde dann Weingeist oder Wasser hinzugefügt.

A. Mit Vanillin

Methylalkohol (6 mg): Direkt kaum wahrnehmbar hellgelb. Nach Verdünnung mit der gleichen Menge Weingeist schwach rotlila. Verdünnungen mit mehr Weingeist geben zunächst stärkere blaulila Färbungen. Die Verdünnung mit Wasser ist farblos.

Äthylalkohol (10 mg): Direkt hellgelb. Die Verdünnungen mit Weingeist und Wasser sind praktisch farblos.

n-Propylalkohol (6 mg): Hellgelb. Verdünnung mit Weingeist: Mit gleicher Menge braungrün, mit der doppelten blaugrün, mit der 4- bis 5fachen blau (Bande im Orange). Verdünnung mit wenig Wasser lila (mit der doppelten Menge Banden im Orange und Grün).

Isopropylalkohol (5 mg): Direkt hellgelb. Verdünnungen mit Weingeist: Blaugrün (bei 4facher Verdünnung Bande im Orange). Verdünnung mit Wasser farblos.

n-Butylalkohol (3 mg): Direkt hellorange. Verdünnungen mit Weingeist: Mit der gleichen Menge blutrot (Bande im Grün), bei weiterer Verdünnung lila, mit der 4fachen Menge blau (mit je einer Bande im Rot-Orange und Grün). Verdünnungen mit der gleichen Menge Wasser rotlila, mit mehr lila.

Isobutylalkohol (3 mg): Direkt hellgelb. Verdünnung mit der gleichen und doppelten Menge Weingeist ergibt Lila, mit der 3- und 4fachen Menge Blau (im letzteren Fall mit je einer Bande im Rot-Orange und Grün). Verdünnung mit gleichen Volumen Wasser rotlila, mit mehr lila.

Tert. Butylalkohol (0,3 mg): Direkt hellgelb. Verdünnungen mit Weingeist: Mit der gleichen Menge himbeerrot, mit der doppelten rotlila, mit der 3fachen tieflila, noch mit der 10fachen Menge lila, am nächsten Tage blau.

Die wässerigen Verdünnungen sind rosarot, die Färbungen verschwinden beim Stehen.

Isoamylalkohol (3 mg): Direkt gelb. Verdünnungen mit Weingeist: Mit gleicher Menge orange, mit der doppelten lila, mit der 3- und 4fachen blau, mit der 10fachen grünblau. Mit der gleichen Menge Wasser rotlila, mit weiteren Mengen lila.

Amylenhydrat (3 mg): Direkt gelb. Verdünnungen mit Weingeist: Mit gleicher Menge blutrot, mit der doppelten rotlila, mit der 3- und 4fachen lila, mit der 10fachen blau.

Mit der gleichen Menge Wasser blutrot, mit der doppelten rotlila, mit der 3- und 4fachen lila, mit der 10fachen blau.

B. Mit p-Oxybenzaldehyd

Methylalkohol (8 mg): Direkt 0 (null). Verdünnungen mit Weingeist und Wasser praktisch farblos.

Äthylalkohol (8 mg): Direkt kaum wahrnehmbar hellgelb. Verdünnungen mit Weingeist und Wasser farblos.

n-Propylalkohol (6 mg): Direkt orange. Mit gleichviel Weingeist hellgrün, mit mehr blau (bei Verdünnung mit dem 4fachen Bande im Orange-Gelb). Verdünnungen mit Wasser: Mit der gleichen Menge rotlila, mit der doppelten stärker rotlila, bei weiterer Verdünnung blaulila (bei Verdünnung mit der 5fachen Menge Bande im Orange-Gelb).

Isopropylalkohol (5 mg): Direkt sehr schwach hellgelb. Mit gleichviel Weingeist keine Färbung, mit der doppelten Menge sehr schwach lila, mit der 5fachen Menge farblos. Mit der gleichen Menge Wasser sehr schwach lila, mit der 5fachen Menge fast farblos.

n-Butylalkohol (7 mg): Direkt dunkelorange, stark fluoreszierend. Verdünnungen mit Weingeist: Mit der gleichen Menge braungrün, mit der doppelten blaulila, mit der 3fachen stärker blaulila, mit weiteren Mengen blau (bei Verdünnung 1 : 40 je eine Bande im Orange und Grün). Verdünnung mit Wasser: Mit einer Spur blutrot, mit der gleichen Menge tieflila, mit mehr blau (bei Verdünnung 1 : 5 Bande im Rot-Orange).

Isobutylalkohol (5 mg): Direkt hellorange. Verdünnungen mit Weingeist: Mit gleicher Menge grün, mit der doppelten rotlila, der 3fachen blaulila, der 4fachen blau mit Banden im Orange und Grün (Schichtdicke 3,5 cm). Mit der gleichen Menge Wasser blutrot, mit der doppelten rotlila, weiterhin schmutzig lila (bei Verdünnung 1 : 4 Bande im Rot-Orange).

Tert. Butylalkohol (0,6 mg): Direkt hellgelb. Verdünnungen mit Weingeist: Mit gleichen Teilen gelb, mit der doppelten Menge braun, der 3fachen erst lilabraun, dann lila, bei weiterer Verdünnung blaulila.

Verdünnungen mit Wasser: Mit gleichen Teilen und der doppelten Menge rötlichbraun, mit der 3- und 4fachen lilabraun.

Isoamylalkohol (6,5 mg): Tieforange (mit nach längerer Zeit starker Fluoreszenz). Verdünnungen mit Weingeist: Mit gleicher Menge rotlila, mit der doppelten tiefblaulila, mit der 3fachen blaulila, bei weiteren Verdünnungen blau.

Mit gleicher Menge Wasser rotlila, mit der doppelten tiefblaulila, mit der 3fachen blaulila, in weiteren Verdünnungen blau.

Amylenhydrat (2 mg): Direkt hellbraun (mit nach längerer Zeit schwacher Fluoreszenz). Mit der gleichen Menge Weingeist rotbraun, mit der doppelten rotlila, mit der 3- und 4fachen blaulila, mit der 10fachen blau.

Mit der gleichen Menge Wasser lilabraun, mit der doppelten und 3fachen rotlila, mit der 10fachen schmutzig lila.

V. Über den Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure

Da es sich bei den vorhergehenden Versuchen gezeigt hatte, dass die Konzentration der Schwefelsäure von Einfluss auf die Farbe des Reaktionsgemisches ist, so wurden zum weiteren Belege dieser Tatsache noch Versuche ausgeführt, in denen die Aldehydlösungen der Alkohole mit steigenden Mengen Schwefelsäure versetzt wurden. Bei den folgenden Versuchen wurde die Lösung von 0,1 g Aldehyd in 1 g der 1%igen alkoholischen Lösung des Alkohols zuerst mit 1 cm³, dann noch mit 4 cm³ Schwefelsäure versetzt. Die Ergebnisse waren die folgenden:

Alkohol	1 cm³ Schwefelsäure	Insgesamt 5 cm³ Schwefelsäure
	A. Mit Vanillin	
n-Propylalkohol	über grün grünlila	burgunderfarben
Isopropylalkohol	grün	lilarot
n-Butylalkohol	über hellorange braunorange	braunorange
Isobutylalkohol	grün	grünbraun
Tert. Butylalkohol	intensiv blaugrün	fast undurchsichtig blau
Isoamylalkohol	über blaugrün blau	lilagrün
Amylenhydrat	über intensiv grün fast undurchsichtig blau	intensiv lila
	B. Mit p-Oxybenzaldehyd	
n-Propylalkohol	lila	etwa blutrot
Isopropylalkohol	über rotlila fuchsinrot	lilarot
n-Butylalkohol	über braunlila blutfarben	lilarot
Isobutylalkohol	lila	blutrot
Tert. Butylalkohol	intensiv blau	fast undurchsichtig rotlila
Isoamylalkohol	lila	blutrot
Amylenhydrat	intensiv lila	fast undurchsichtig lilarot

Der Einfluss, den verschiedene Mengen von Schwefelsäure auf die Färbungen ausüben, erhellt auch aus folgenden Versuchen, in denen je 3 g einer 0,1%igen weingeistigen Lösung des Alkohols mit 0,05 g Vanillin oder p-Oxybenzaldehyd mit steigenden Mengen Schwefelsäure versetzt wurden.

Alkohol	Mengen von Schwefelsäure			
	1 cm³	2 cm³	3 cm³	4,5 cm³
		A. Mit Vanillin		
Methylalkohol	hellgelb	stärker gelb	gelbbraun	über gelbbraun braungrün
Äthylalkohol	hellgelb	stärker gelb	braungelb	über braungelb braun und hellgrün grün
Propylalkohol	sehr schwach gelb	hellgelb	grünbraun-gelb	über grün-braungelb, braun- und hellgrün grün
Isopropylalkohol	sehr schwach gelb	gelb	braungelb	über braun rötlichgrün
n-Butylalkohol	hell-lila	hell-braunrot	über hellbraun braunrot	über braun und rötlichbraun madeirafarben
Isobutylalkohol	sehr schwach lila	rötlichbraun	rotbraun	braunrot
Tert. Butylalkohol	hell blaugrün	über grün stark blaugrün	blaugrün	blaugrün
Isoamylalkohol	kaum wahr-nehmbar lila	über grüngelb braungrün	braungrün	braungrün
Amylenhydrat	kaum wahr-nehmbar grün	über grünblau grün	stärker blau-grün	lilastichig blaugrün
Hexylalkohol	sehr schwach lila	gelb	über gelb bräunlichgelb	bräunlichgelb
Dezylalkohol	sehr schwach braunlila	über braungelb gelbbraun	—	—
Laurylalkohol	sehr schwach lila	über lilagelb braungelb	über braungelb gelbbraun	über gelbbraun grünbraun

Alkohol	Mengen von Schwefelsäure			
	1 cm³	2 cm³	3 cm³	4,5 cm³
B. Mit p-Oxybenzaldehyd				
Methylalkohol	allmählich von oben her lila-stichig	stärker wie vorher	wie vorher	rötlich, dann von oben her rotlila
Äthylalkohol	kaum wahrnehmbar lila	hell-lilagrün	schwach lilarot	lilarot
Propylalkohol	farblos	praktisch farblos, kaum wahrnehmbar lilagrün	schwach lilagrün	wie vorher
Isopropylalkohol	kaum wahrnehmbar lila	lilarot	wie vorher	wie vorher
n-Butylalkohol	kaum wahrnehmbar lila	lilagrün	grünlila	rotlila
Isobutylalkohol	rasch hell-lila	himbeerrot	wie vorher	wie vorher
Tert. Butylalkohol	über blaulila blau	wie vorher	lilablau	blaulila
Isoamylalkohol	farblos	sehr schwach lila	schwach braunlila	wie vorher
Amylenhydrat	hell blaulila	rotlila	blaulila	wie vorher
Hexylalkohol	kaum wahrnehmbar lila	sehr hellrotlila	braunlila	wie vorher
Dezylalkohol	farblos	zuletzt sehr schwach braunlila	wie vorher	wie vorher
Laurylalkohol	farblos	hell-lila	rotlila	wie vorher

Die mit 4,5 cm³ Schwefelsäure versetzten Flüssigkeiten änderten z.T. bis zum nächsten Tag ihre Farben; in welcher Weise zeigt die folgende Tabelle.

Alkohol	Vanillin	p-Oxybenzaldehyd
Methylalkohol	grün	rotlila
Äthylalkohol	grün	rotlila
Propylalkohol	grün	hellrotlila
Isopropylalkohol	grün	rotlila
n-Butylalkohol	grün	rotlila
Isobutylalkohol	rotlila	himbeerrot
Tert. Butylalkohol	blaulila	blaulila
Isoamylalkohol	grünlila	hellrotlila
Amylenhydrat	lila	lila
Hexylalkohol	hellgrün	hellrotlila
Dezylalkohol	grün	hellrotlila
Laurylalkohol	grünbraun	rotlila

Nahm man auf 1 g der 1%igen weingeistigen Lösung des Alkohols steigende Mengen Schwefelsäure, so wurde folgendes beobachtet:

Alkohol	Mengen von Schwefelsäure			
	1 cm³	2 cm³	3 cm³	5 cm³
		A. Mit Vanillin		
Methylalkohol	stark braungrün	lilagrün (heller als mit 1 cm³ H_2SO_4)	schwach braungrün	gelb
n-Propylalkohol	grün	grünlila	burgunderfarben	wie vorher
Isopropylalkohol	grün	grünlila	stark grünlila	lilarot
n-Butylalkohol	über hellorange braunorange	braunorange	wie vorher	wie vorher
Isobutylalkohol	grün	grün	braungrün	grünbraun
Tert. Butylalkohol	stark blaugrün	blau	stark blau	fast undurchsichtig blau
Isoamylalkohol	über blaugrün blau	blaugrün	grün	zuletzt lilagrün
Amylenhydrat	über sehr stark grün fast undurchsichtig blau	blau	blau	stark lila

Alkohol	Mengen von Schwefelsäure 1 cm³	2 cm³	3 cm³	5 cm³
B. Mit p-Oxybenzaldehyd				
Methylalkohol	blutrot	rotlila	sehr schwach lila	sehr schwach lila
Propylalkohol	lila	rotlila	wie vorher	über lilarot nahezu blutrot
Isopropylalkohol	über rotlila fuchsinrot	wie vorher	wie vorher	zuletzt etwa lilarot
n-Butylalkohol	über braunlila blutfarben	zuletzt rotlila	wie vorher	lilarot
Isobutylalkohol	lila	wie vorher	zuletzt rotlila	über lilarot blutrot
Tert. Butylalkohol	stark blau	lila	fast undurchsichtig lila	fast undurchsichtig rotlila
Isoamylalkohol	lila	wie vorher	—	—
Amylenhydrat	stark lila	fast undurchsichtig lila	fast undurchsichtig lilarot	wie vorher

In einer anderen Versuchsreihe wurden von noch höheren Alkoholen die Lösung von 0,1 g Aldehyd in 1 g der 10%igen weingeistigen Lösung des Alkohols mit Mengen von 0,5 cm³ bis 3 cm³ Schwefelsäure versetzt.

Alkohol	0,5 Schwefelsäure	Insgesamt 3 cm³ Schwefelsäure
A. Mit Vanillin		
Hexylalkohol	blaugrün	burgunderfarben
Heptylalkohol	grün	burgunderfarben
n-Oktylalkohol	blaugrün	burgunderfarben
sek. Oktylalkohol	lila	madeirafarben
Nonylalkohol	blaugrün	madeirafarben
Dezylalkohol	grünlila	burgunderfarben
B. Mit p-Oxybenzaldehyd		
Hexylalkohol	blau	rotlila
Heptylalkohol	burgunderfarben	burgunderfarben
n-Oktylalkohol	hell-lila	rotlila
sek. Oktylalkohol	hell-lilabraun	madeirafarben
Nonylalkohol	rotlila	rotlila
Dezylalkohol	rotlila	blaulila

Der hier aufgezeigte Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure lässt es rätlich erscheinen, bei Verwendung dieser Farbenreaktionen stets gleichzeitig mehrere Versuche mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure anzusetzen.

VI. Über eine Erweiterung der Farbenreaktionen durch Trichloressigsäure

Schon gelegentlich der Vorversuche war beobachtet worden, dass man durch Ausschütteln der charakteristisch gefärbten wässerigen Verdünnungen mit Chloroform oder Amylalkohol häufig uncharakteristisch gefärbte chloroformische oder amylalkoholische Lösungen erhielt, dass aber diese durch Zusatz von Essigsäure oder — meistens noch besser — von Trichloressigsäure wieder charakteristische Färbungen annahmen. Wir kamen zu dieser Arbeitsweise durch die Annahme, dass in den farbigen wässrigen Lösungen Gleichgewichte zwischen charakteristisch farbigen salzartigen und farblosen oder nicht charakteristisch farbigen nicht salzartigen Verbindungen vorhanden seien und dass nur letztere in die nicht wässerigen Lösungsmittel übergingen. Setzte man also den chloroformischen oder amylalkoholischen Lösungen eine — am besten starke — darin lösliche Säure zu, so musste in farblosen oder uncharakteristisch gefärbten Lösungen eine charakteristische Färbung auftreten. War die Lösung farbig, so konnte eine Änderung oder Verstärkung der Färbung eintreten.

Wie aus dieser Überlegung hervorgeht, schreiben wir der Trichloressigsäure keine spezifische Wirkung, sondern nur eine Wirkung als starke Säure zu. Man kann an ihrer Stelle ebensowohl Chlorwasserstoff anwenden, den man als Gas in die Flüssigkeit leitet. Die Anwendung der Trichloressigsäure wurde vorgezogen, weil sie einfacher und bequemer ist.

Die Versuche, deren Ergebnisse im folgenden wiedergegeben werden, wurden folgendermassen ausgeführt: Die Lösung von 0,1 g des Aldehyds in 1 g des Alkohols wurden mit 2 cm^3 Schwefelsäure versetzt. Nach 1 Stunde wurden 10 cm^3 Wasser hinzugegeben. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit 5 g Chloroform geschüttelt und die so erhaltene chloroformische Lösung mit soviel Trichloressigsäure versetzt, bis sich die Farbe nicht mehr änderte. War die chloroformische Lösung gefärbt, so wurde sie nötigenfalls vor Zusatz der Trichloressigsäure mit Chloroform verdünnt.

Alkohol	Farben			
	des ursprünglichen Gemischs	der wässerigen Lösung	der chloroformischen Lösung	der chloroformischen Lösung + Trichloressigsäure
A. Mit Vanillin				
Methylalkohol	über grün lilarot	blau	hellbraun	blaulila
Äthylalkohol	sehr schwach gelbgrün	praktisch farblos (kaum wahrnehmbar grünlich)	farblos	farblos
n-Propylalkohol	lilarot	blau (trüb)	lila	tieflila
Isopropylalkohol	blutrot	lila (trüb)	hellgrau	rotlila
n-Butylalkohol	blutrot	schwach lila	kaum wahrnehmbar braun	lila
Isobutylalkohol	stark lilarot	burgunderfarben	karminrot	tief karminrot
Isoamylalkohol	tief purpurn	lila	lila	tief lilarot
Amylenhydrat	blutrot	rosa	lilarot	purpurfarben
B. Mit p-Oxybenzaldehyd				
Methylalkohol	himbeerrot	lila	schwach hellbraun	schwach rotlila
Äthylalkohol	schwach lilarot	kaum wahrnehmbar lila	farblos	farblos
n-Propylalkohol	blaulila	blau	blau	schmutzig rotlila
Isopropylalkohol	purpurn	lila	lila	rotlila
n-Butylalkohol	rotlila	lila	hellblau	lila
Isobutylalkohol	purpurn	braun	schmutzig lila	madeirafarben
Tert. Butylalkohol	tief blutrot	braun	braun	madeirafarben
Isoamylalkohol	purpurn	lila	lila	lilarot
Amylenhydrat	purpurn	schmutzig purpurn	lila	lilarot

Alkohol	Farben			
	des ursprünglichen Gemischs	der wässerigen Lösung	der chloroformischen Lösung	der chloroformischen Lösung + Trichloressigsäure
C. Mit Salizylaldehyd				
Methylalkohol	blutrot	kaum wahrnehmbar hellbraun	sehr schwach hellgelb	kaum wahrnehmbar lila, später verschwindend
Äthylalkohol	langsam schwach rötlich	farblos	farblos	kaum wahrnehmbar lilarot, später verschwindend
n-Propylalkohol	sofort himbeerrot	schwach lila (trüb)	sehr schwach grünlich	schmutzig lila
Isopropylalkohol	langsam himbeerrot	sehr schwach lila (trüb)	sehr schwach hellbraun	rotlila
n-Butylalkohol	hellblutrot	farblos	farblos	sehr schwach lila
Isobutylalkohol	madeirafarben	braun	braunlila	rotbraun
Tert. Butylalkohol	hellblutrot	kaum wahrnehmbar lila (trüb)	schwach lila	braun
Isoamylalkohol	blutrot	schwach lila	schwach schmutzig lila	lila-rotbraun
Amylenhydrat	hellrötlichgelb	farblos	kaum wahrnehmbar lila	braunrot

Wegen der Wichtigkeit der *Komarowsky*schen Reaktion sei noch folgendes mitgeteilt: Wurden 5 cm³ einer nach der Angabe von *Komarowsky* aus Extra-Feinsprit, Salizylaldehyd und Schwefelsäure dargestellten, die *Komarowsky*-Reaktion nicht gebenden Mischung in der oben angegebenen Weise behandelt, so blieben die wässrige und chloroformische Flüssigkeit farblos, letztere auch nach Zusatz von Trichloressigsäure.

VII. Empfindlichkeit der Reaktionen

Vorbemerkung: Die Reaktionen, welche Äthylalkohol mit Vanillin und p-Oxybenzaldehyd gibt, gehen auch aus folgenden Versuchen hervor; sie zeigen, dass sie ein Hindernis bilden, wenn man mit diesen Reaktionen die Empfindlichkeit der Reaktionen in äthylalkoholischer Lösung feststellen will.

A. Gibt man zu der keine Bande zeigenden Lösung von 0,1 g Vanillin in 4,5 cm^3 Schwefelsäure ein gleiches Volumen Alkohol, so wird die Flüssigkeit braun und zeigt ausser einer Bande im Rot-Orange eine Verdunkelung von Grün an im kurzwelligen Teil des Spektrums. Bei weiteren Verdünnungen mit mehrmals dem gleichen Volumen Alkohol wird die Flüssigkeit grünbraun, grün und mit 4 Volumen Alkohol blaugrün. Die grüne und die blaugrüne Flüssigkeit zeigten ausser der Bande im Rot-Orange eine solche im Grün. Wurde die ursprüngliche Flüssigkeit mit gleichen Teilen Wasser verdünnt, so entstand eine gelbgrüne, keine Absorptionsbande zeigende Flüssigkeit.

B. Führte man einen analogen Versuch mit p-Oxybenzaldehyd durch, so wurde die Flüssigkeit nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Alkohol rotbraun mit je einer Bande im Gelbgrün und Grünblau. Mit 2 Volumen Alkohol entstand eine burgunderfarbene, mit 3 Volumina eine lilafarbene, nur noch eine Bande im Gelbgrün zeigende Flüssigkeit.

Es zeigte sich jedoch, dass keine Banden auftraten, wenn man in diesen Versuchen statt 4,5 cm^3 Schwefelsäure nur 1 cm^3 verwendete.

Obgleich in der analytischen Praxis der Nachweis von Methylalkohol und höheren Alkoholen in Weingeist fast allein in Frage kommt, so war es wegen der geschilderten Schwierigkeiten wünschenswert, zur Prüfung der Empfindlichkeit der Reaktionen noch andere Lösungsmittel heranzuziehen. Dafür schien vor allem Eisessig geeignet. Doch zeigten die Versuche, dass auch der Eisessig des Handels zu Schwierigkeiten Veranlassung gab.

A. Das Gemisch von 0,1 g Vanillin, 3 g Eisessig und 4,5 cm^3 Schwefelsäure wird grünlich (mit einer Bande im Orange); die durch Verdünnung mit dem gleichen Volumen Weingeist entstehende braune Flüssigkeit zeigt ausser derselben Bande noch eine im Grün beginnende Verdunkelung. Diese entwickelt sich zu einer Bande, wenn man nochmals mit demselben Volumen Weingeist verdünnt. Verdünnung mit dem 3fachen Volumen Weingeist ergibt eine schmutzig grüne, mit dem 4fachen eine hellbläuliche Flüssigkeit, die noch die erste Bande sehr schwach (Schichtdicke 6 cm) erkennen lässt.

Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser ergibt eine hellgrüne Flüssigkeit, die ebenfalls eine Bande im Orange zeigt; eine weitere Verdünnung ergibt eine sehr schwache bläulich-grünliche Flüssigkeit mit kaum wahrnehmbarer Bande.

B. Nimmt man statt Vanillin p-Oxybenzaldehyd, so erhält man eine braune Flüssigkeit mit einer Bande im Gelbgrün und verdunkeltem Blau. Verdünnung mit gleichem Volumen Weingeist ergibt eine missfarbene Flüssigkeit, gleichfalls mit Bande im Gelbgrün; auch nach Verdünnung mit dem 4fachen Volumen Weingeist zeigt die — jetzt zunehmend — lilafarbene Flüssigkeit noch dieselbe Bande.

Verdünnung mit gleichen Teilen Wasser ergibt eine Flüssigkeit von schwach schmutzig lila Farbe und Bande im Gelbgrün, die nach Verdünnung mit dem 3fachen Volumen Wasser verschwindet, während die Flüssigkeit noch wahrnehm-

bar lilafarben ist. Herabsetzung der Schwefelsäuremenge auf $^1/_3$ des Eisessigs bringt Färbungen und Bande nicht zum Verschwinden.

Aus den angegebenen Gründen sollen hier zunächst Angaben über die Empfindlichkeit der Reaktionen für solche Alkohole in weingeistiger Lösung gemacht werden, die sich durch besonders grosse Empfindlichkeit auszeichnen. Es sind dies Isobutylalkohol, tert. Butylalkohol und Amylenhydrat. Man kann aber diese Alkohole in den Grenzverdünnungen nicht durch die Reaktionen mit Vanillin, Äthylvanillin oder p-Oxybenzaldehyd unterscheiden, da sie alle mit Vanillin und Äthylvanillin eine grüne, mit p-Oxybenzaldehyd eine lila oder rosa Färbung geben. Auch ist es bei diesen Feststellungen nötig, gleichzeitig mit den Hauptversuchen blinde Versuche mit reinstem Äthylalkohol anzusetzen.

In Verdünnung 1 : 500 000 war der tert. Butylalkohol nachweisbar, 1 g dieser Verdünnung gibt nach etwa $^1/_2$ Stunde mit einer Spur p-Oxybenzaldehyd und 1 cm³ Schwefelsäure eine eben noch wahrnehmbare Färbung; in der Verdünnung 1 : 100 000 geben bei gleicher Ausführung auch Vanillin und Äthylvanillin deutliche Unterschiede gegenüber den Blindreaktionen.

Von Amylenhydrat kann man 1 g der Verdünnung 1 : 200 000 mit Vanillin und p-Oxybenzaldehyd auf dieselbe Weise nachweisen, mit letzterem auch Isobutylalkohol 1 : 100 000.

1 g einer weingeistigen Lösung von Isoamylalkohol 1 : 500 000 gibt mit p-Oxybenzaldehyd bei Gegenwart von 2 cm³ Schwefelsäure eine lila Färbung. Versetzt man nach mehrstündigem Stehen mit Wasser, so ist die Mischung schwach rosa gefärbt.

Bei Ausdehnung des Versuchs auf einen Tag zeigt auch die Verdünnung 1 : 1 000 000 einen deutlichen Unterschied gegenüber dem blinden Versuche.

In manchen Fällen führt nachträgliche Verdünnung mit Wasser oder Weingeist weiter, so bei Methyl- und Propylalkohol. Eine Mischung von je 1 g weingeistiger Lösung dieser Alkohole 1 : 10 000 mit 1 cm³ Schwefelsäure und ein wenig Vanillin zeigt nach eintägigem Stehen durch Verdünnung mit 5 cm³ Wasser deutliche Unterschiede gegenüber dem Blindversuch.

Die Erweiterung der Reaktion durch Trichloressigsäure s. S. 381. Es gibt keine Erweiterung der Empfindlichkeitsgrenze, kann aber dazu dienen, die Reaktionen deutlicher zu machen. Führt man z.B. den oberwähnten Versuch mit einer weingeistigen Lösung des Isoamylalkohols 1 : 1 000 000 durch Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln mit Chloroform und Zusatz von Trichloressigsäure fort, so färbt sich die chloroformische Ausschüttelung nach Zusatz der Trichloressigsäure deutlich rosa.

VIII. Theoretisches

In theoretischer Beziehung lenkt die Tatsache die Aufmerksamkeit auf sich, dass die Farbenreaktionen zwischen Aldehyden und Alkoholen nicht eintreten, wenn reichlich Schwefelsäure vorhanden ist, auch wenn die im Reaktionsgemisch vorhandene Menge der Alkohole genügend wäre, um die Reaktion in der

Flüssigkeit zum Vorschein kommen zu lassen. Da dies, wie der Versuch zeigt, nicht daran liegt, dass die Aldehyde durch die Schwefelsäure so verändert werden, dass sie die Reaktion nicht mehr geben können, so muss die Erklärung in anderer Richtung gesucht werden. Auf diese weisen zwei Tatsachen hin:

1. Verdünnt man die uncharakteristisch farbigen gelben oder orangefarbenen Flüssigkeiten, welche die Gemische von Aldehyd, Alkohol und viel Schwefelsäure bilden, mit Weingeist oder Wasser, so treten charakteristische Farbenreaktionen ein, so dass meist lilafarbene, blaue oder blaugrüne Flüssigkeiten entstehen.
2. Versetzt man eine aus einem Aldehyd, einem Alkohol und *wenig* Schwefelsäure entstandene farbige Flüssigkeit mit soviel Schwefelsäure, als einer Menge entspricht, mit der die Reaktion *nicht* eintreten würde, wenn man sie von vorneherein auf einmal zusetzen würde, so tritt lediglich eine Verdünnungswirkung ein. Die Färbung verschwindet nicht, auch wenn man das Gemisch längere Zeit, z.B. 2 Tage stehen lässt. Dies sei durch folgendes Beispiel belegt: Ein Gemisch von 1 g 1%iger weingeistiger Methanollösung, 0,05 g p-Oxybenzaldehyd und 5 cm^3 Schwefelsäure wird gelb, ebensoviel Methanollösung und Aldehyd mit 1 cm^3 Schwefelsäure rot. Verdünnt man diese Flüssigkeit mit 4 cm^3 Schwefelsäure, so bleibt sie rot.

Ein weiteres Ergebnis unserer Versuche ist die Tatsache, dass Methyl- und Äthylalkohol bezüglich der hier behandelten Farbenreaktionen keine Ausnahme bilden. In Wirklichkeit geben, wenn man die richtigen Schwefelsäuremengen anwendet, Methyl- und Äthylalkohol Farbenreaktionen mit allen in dieser Arbeit angewandten Aldehyden. Der Äthylalkohol nimmt nur insoweit eine Sonderstellung ein, als seine Farbenreaktionen weniger empfindlich sind und bei einem Zuviel an Schwefelsäure leichter versagen als die der höheren Alkohole. Nur infolgedessen ist die *Komarowsky*sche Reaktion, also der Nachweis geringer Mengen höherer Alkohole im Äthylalkohol, mit Hilfe von Salizylaldehyd möglich. Wir haben uns natürlich die Frage vorgelegt, ob nicht die Farbenreaktionen des Methyl- und Äthylalkohols durch Verunreinigungen bedingt sind. Da sie aber mit dem Extrafeinsprit der Eidgenössischen Alkoholverwaltung und sorgfältig destilliertem Methylalkohol eintreten, ausserdem auch mit Destillaten dieser Präparate, die gewonnen wurden, nachdem sie vorher mit p-Nitrophenylhydrazin mazeriert waren, so sind wir der Ansicht, dass es Methyl- und Äthylalkohol selbst und nicht Verunreinigungen sind, welche diese Reaktionen geben. Es erscheint uns im Einklang mit dem Prinzip der homologen Reihen, dass diese Farbenreaktionen auch mit den beiden Anfangsgliedern der aliphatischen Alkohole eintreten.

Was dann den eigentlichen Mechanismus der Farbenreaktion betrifft, so hat man in Übereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen [1])[2]) drei Phasen zu unterscheiden:

1. die Abspaltung von Wasser aus den Alkoholen,
2. die Kondensation des Anhydroprodukts mit dem Aldehyd und
3. die Bildung der farbigen Reaktionsprodukte durch Halochromie, d.h. durch Bildung von Salzen oder Addukten aus Kondensationsprodukt (evtl. gleichzeitig mit einer Umlagerung) und Säure.

Derartige farbige Reaktionsprodukte zerfallen, wie bekannt, durch Wasser. Durch Ausschüttelung der Verdünnungen durch mit im Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten erhält man deshalb — manchmal unter völliger Entfärbung — Lösungen der säurefreien (oder evtl. säureärmeren) Stoffe. Indem man diese Lösungen, die die ursprüngliche charakteristische Färbung nicht mehr zeigen, mit einer in dem Lösungsmittel löslichen starken Säure versetzt (Zusatz von Trichloressigsäure, Einleiten von HCl), erhält man wieder charakteristische Färbungen.

Unsere Versuche zeigen aber auch, dass durch Einwirkung der Säure auf das ursprüngliche Kondensationsprodukt mehr als *ein* Stoff entstehen kann. Darauf deutet sowohl der Umstand hin, dass die Farben der Reaktionsflüssigkeiten von der Konzentration der Säure abhängig sind, als besonders die obenerwähnte Tatsache, dass man Flüssigkeiten mit uncharakteristischer gelber oder oranger Farbe erhält, wenn man einen genügenden Überschuss von Schwefelsäure auf einmal hinzusetzt und dass diese Flüssigkeiten in solche mit charakteristischer Farbe übergehen, wenn man sie *mit Wasser oder Weingeist verdünnt.*

Zusammenfassung

1 Die Farbenreaktionen der aromatischen Oxyaldehyde (Vanillin, p-Oxybenzaldehyd, Salizylaldehyd, Aethylvanillin) mit aliphatischen Alkoholen treten vom Methanol an mit allen der Untersuchung unterworfenen Alkoholen (bis zum Stearylalkohol hinauf) ein, bei geeigneter Ausführung vermutlich also auch mit noch höheren Alkoholen.

2. Die Farben dieser Reaktionen hängen von der Konzentration der Schwefelsäure ab.

3. Die mit viel Schwefelsäure eintretenden uncharakteristischen Gelb- und Orangefärbungen gehen durch Verdünnung z. B. mit Wasser oder Weingeist in charakteristische Färbungen über.

4. Die durch Ausschütteln der wässrigen Verdünnungen mit Chloroform und anderen mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten erhaltenen uncharakteristisch gefärbten oder farblosen Lösungen nehmen durch Zusatz einer starken Säure (Chlorwasserstoff, Trichloressigsäure) charakteristische Färbungen an.

Résumé

1. Les réactions colorées données par les oxyaldéhydes aromatiques (vanilline, p-oxybenzaldéhyde, aldéhyde salicylique, éthylvanilline) avec les alcools alipathiques ont lieu avec tous les alcools examinés, de l'alcool méthylique à l'alcool stéarique; il est probable qu'elles auraient également lieu avec des alcools encore plus élevés, en choisissant un mode opératoire approprié.

2. Les couleurs de ces réactions dépendent de la concentration de l'acide sulfurique utilisé.
3. Les colorations jaunes et oranges, non caractéristiques, obtenues en utilisant beaucoup d'acide sulfurique, se transforment en colorations caractéristiques par dilution du milieu avec, par exemple, de l'eau ou de l'alcool.
4. Les solutions sans colorations caractéristiques ou incolores, qu'on obtient après dilution du milieu par l'eau et extraction de la solution diluée par le chloroforme ou par d'autres liquides non miscibles avec l'eau, donnent des colorations caractéristiques lorsqu'on leur ajoute un acide fort (gaz chlorhydrique, acide trichloracétique).

Literatur

[1]) *Th. von Fellenberg:* Diese Mitt. **1**, 319 (1910).
[2]) *L. Rosenthaler:* Chem. Ztg. **76**, 374 (1952).

Considérations analytiques sur quelques vins genevois et résultats de l'application de quelques règles oenologiques

Par *Ch. Berner*
(Laboratoire cantonal, Genève)

Je me suis proposé de procéder à l'analyse de quelques vins provenant du vignoble genevois, d'en établir le bilan physico-chimique et de leur appliquer les règles œnologiques classiques.

Le vignoble genevois est fort probablement celui de nos cantons romands qui est constitué par les plants les plus variés. En effet, on rencontre parmi les blancs, les plants nobles suivants: Chasselas (plant dominant comprenant le fendant vert, fendant roux, Blanchette, Plant droit), Riesling-Sylvaner, Aligote et les plants directs: S.V. 5-276, Excelsior, S. 4986 ou Rayon d'Or. Les rouges sont représentés par les Gamays divers, le Pinot noir et des producteurs directs (S. 13 053, S. 7053, S.V. 5-247, S. 5455, S. 8745, S. 8357, Landot 244).

Je n'ai certes pas voulu innover en cette matière mais je pense que des comparaisons analytiques et celles issues de l'examen des bilans peuvent sans nul doute être utiles.

Ce premier travail comprend l'analyse complète de 8 vins et j'ai joint 17 analyses incomplètes mais dont les données permettent néanmoins certaines appréciations.

Lors de la récolte 1951, j'ai vinifié 15 plants nobles et producteurs directs. Ces analyses seront publiées ultérieurement.