

# Farbenreaktionen von Alkoholen und Ketonen mit fuchsinschwefliger Säure

Autor(en): **Rosenthaler, L.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **49 (1958)**

Heft 4

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982535>

## **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.

# Farbenreaktionen von Alkoholen und Ketonen mit fuchsinschwefliger Säure

Von L. Rosenthaler, Bern

Es ist bekannt, dass es nichtaldehydische Stoffe gibt, die mit fuchsinschwefliger Säure (FSS), dem vielangewandten Reagens auf Aldehyde, Farbenreaktionen geben. Angaben darüber finden sich in einer Arbeit von G. Zinner<sup>1)</sup>, doch werden in dieser die Angaben nicht erwähnt, die über die mit Alkoholen und Ketonen eintretenden Farbenreaktionen vorliegen. Ueber das Verhalten der Alkohole gegenüber FSS hat Verfasser schon früher einmal berichtet<sup>2)</sup>. Ich fand, dass die Reaktion mit allen von mir angewandten Alkoholen (Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohol) eintrat, dass aber ihre Empfindlichkeit für verschiedene Alkohole verschieden war; in derselben Arbeit berichte ich auch darüber, dass Aceton mit FSS eine Farbenreaktion gibt.

Ueber das Verhalten der Ketone gegen FSS liegen zahlreiche Angaben vor<sup>3)</sup>, doch widersprechen sie sich vielfach. So zeigen nach *Villiers* und *Fayolle* Ketone gegenüber der FSS ganz allgemein ein negatives Verhalten, während andere Autoren über ein positives Verhalten berichten. Für Acetophenon gibt *Tiemann* positives, *Bittó* negatives Verhalten an. *Harries* berichtet von den ungesättigten Ketonen, dass ihre positive Reaktion auf einer Verunreinigung mit durch Autoxydation entstandenen Peroxyden beruht und dass sorgfältig im Vakuum destillierte Ketone meistens nicht reagieren.

Bezüglich des Aethylalkohols gab ich an, dass die Reaktion mit Sicherheit nicht mehr eintritt, wenn der Gesamtgehalt daran 5 % beträgt.

Meine Angaben über Aethylalkohol stehen in völligem Widerspruch zu der in Frankreich üblichen Gepflogenheit, Aethylalkohol nach Verdünnung auf 50 % mit FSS auf die Gegenwart von Acetaldehyd zu prüfen. Es war klar, dass dieser Widerspruch damit zusammenhing, dass die Zusammensetzung der Reagentien, eventuell auch die Ausführung der Reaktion hier und dort eine verschiedene war. Ich selbst hatte ein Reagens angewandt, das nach der ursprünglichen Vorschrift von *Schiff* so hergestellt war, dass man in eine wässrige Fuchsinlösung schweflige Säure bis zur Entfärbung einleitete. Das in Frankreich übliche Reagens wird aber folgendermassen hergestellt<sup>4)</sup>: 1000 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser versetzt man mit 150 cm<sup>3</sup> einer frisch bereiteten 0,1%igen wässrigen Fuchsinlösung, 100 cm<sup>3</sup> einer Lösung von Natriumbisulfit von 38° Baumé (Dichte = 1,36) und 15 cm<sup>3</sup> reiner Schwefelsäure. Die Ausführung der Reaktion erfolgt so, dass man 10 cm<sup>3</sup> des auf 50° verdünnten Weingeists mit 4 cm<sup>3</sup> Reagens versetzt und nach 20 Minuten beobachtet. Wieder anders zusammengesetzt ist bekanntlich die FSS des Schweiz. Lebensmittelbuches<sup>5)</sup>, und es war nicht zu erwarten, dass man damit dieselben Ergebnisse erzielte wie mit dem französischen Reagens. Es hat sich aber weiter gezeigt, dass auch die Beschaffenheit des ver-

wendeten Fuchsin von Einfluss auf das Ergebnis sein kann. So verhielt sich ein mit einem Fuchsin des Handels unbekannter Herkunft nach der französischen Vorschrift bereitetes Reagens gegenüber Alkoholen und Ketonen anders als ein mit dem aus grossen Kristallen bestehenden Merckschen Fuchsin bereitetes. Die Hauptunterschiede zwischen den verschiedenen Reagentien sind durch verschiedene pH und den mehr oder minder grösseren Ueberschuss an schwefliger Säure bedingt. Man erhält schon eine Rosafärbung, wenn man in die FSS des Schweiz. Lebensmittelbuches Kohlensäure einleitet und dadurch schweflige Säure entfernt.

Bei der Ausführung der Reaktion spielt auch die Zeit eine Rolle. Man konnte häufig beobachten, dass Ansätze, die nach 20 Minuten noch farblos waren, sich bei längerem Stehen färbten, auch wenn ein gleichzeitig angesetzter Blindversuch farblos blieb. Solche Blindversuche sind zur Vermeidung von Irrtümern immer gleichzeitig mit dem Hauptversuch anzusetzen. Dagegen hat es sich als überflüssig erwiesen, die Ansätze durch Ueberschichten mit Petroläther gegen den Luftsauerstoff zu schützen.

## Versuche

*Uorbemerkung:* Reagens I ist die fuchsin-schweflige Säure des Schweizerischen Lebensmittelbuches, Reagens II wurde nach obiger französischer Vorschrift unter Verwendung eines Handelsfuchsin unbekannter Herkunft hergestellt, Reagens III ebenso, doch unter Verwendung von grosskristallinischem Merckschem Fuchsin bereitet.

Alle Angaben beziehen sich auf eine Versuchsdauer von 20 Minuten.

### 1. Alkohole

Sämtliche zu den Versuchen verwendeten Alkohole waren frei von Aldehyden (Prüfung mit m-Phenylendiamin). % bedeutet in diesem Fall Volumenprozent.

#### a) Reagens I

Zur Ausführung der Reaktion wurden 2,5 g der Lösung der Alkohole mit 0,5 g Reagens vermischt. Die konzentrierteren Lösungen der in Wasser schwerlöslichen Alkohole wurden mit 30%igem Weingeist bereitet; da 30%iger Weingeist mit dem Reagens eine wenn auch nur schwache Rosafärbung gibt, so wurden die Versuche selbstverständlich mit einem mit Weingeist derselben Stärke angesetzten Blindversuch verglichen. Die schwächeren Lösungen wurden aus den konzentrierten, soweit dies möglich war, durch Verdünnen mit Wasser bereitet.

Eine Rosafärbung trat mit allen untersuchten Alkoholen ein. Die Empfindlichkeit der Reaktion war, wie dies auch schon früher (siehe oben) festgestellt wurde, für verschiedene Alkohole zum Teil verschieden.



Die Reaktion war noch positiv mit 20%igem Methyl- und Aethylalkohol; doch war die mit Methylalkohol entstehende Färbung stärker als die mit Aethylalkohol entstehende und trat rascher ein. n-Propyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohol reagierten noch in 25%iger Lösung, sek. und tert. Butylalkohol, sowie Amylenhydrat noch in 10%iger, Pentanol-2 und Benzylalkohol noch in 5%iger Lösung. Am empfindlichsten war die Reaktion mit dem Amylalkohol des Handels; sie trat — wenn auch schwach — noch mit dessen 1%iger Lösung ein.

#### b) *Reagens II*

Ausführung der Reaktion nach der oben mitgeteilten französischen Vorschrift.

Da die Versuche wegen der Verwendung eines ungenügend definierten Fuchsins nicht nachgeprüft werden können, so genüge die Angabe, dass die mit diesem Reagens eingetretenen Erscheinungen ungefähr dieselben waren, wie die mit Reagens I beobachteten.

#### c) *Reagens III*

Ausführung der Reaktion wie mit Reagens II.

Eine Mischung des Reagens mit gleichen Teilen Methyl- und Aethylalkohol ergab eine Rosafärbung; dagegen verhielten sich schon die 50%igen Lösungen dieser Alkohole negativ, ebenso alle Verdünnungen von Alkoholen, die noch mit Reagens I positiv reagierten.

### 2. *Ketone*

Zur Ausführung der Reaktion wurden 2,5 g Ketonlösung mit 0,5 g Reagens versetzt. Als Lösungsmittel für die Ketone wurde, soweit nicht schon Wasser genügte, meist 20%iger Weingeist verwendet, nur zur 10%igen Lösung des Methylpropylketons diente 50%iger Weingeist.

Die mit den Ketonen eintretenden Färbungen waren zum Unterschied von den mit den Alkoholen eintretenden z.T. permanganatfarben, lilarot oder lila.

Mit dem Reagens II gaben die verwendeten Ketone keine Färbungen; die Mischungen von Reagens III mit den 10%igen Lösungen von Methylpropylketon und Acetylmethylcarbinol wurden permanganatfarben.

Die mit Reagens I eintretenden Färbungen ergeben sich aus nachfolgender Uebersicht.

Keton	Konzentration der Lösungen			
	10 %	5 %	2,5 %	1 %
Aceton	s rosa	ss rosa	0	0
Methyläthylketon	rosa	s rosa	—	—
Diaethylketon	—	pf	s pf	0
Methylpropylketon	—	pf	rosa	0
Cyclohexanon	—	—	—	rosa
Methylcyclohexanon	—	—	—	rosa
Diacetonalkohol	pf	pf	pf	ss rosa
Dioxyaceton	—	—	lilarot	lilarot
Acetylmethylcarbinol	pf	pf	pf	pf

Abkürzungen: pf = permanganatfarben, s = schwach, ss = sehr schwach.

Eine 0,5%ige Lösung des Acetophenons in 25%igem Weingeist gab schwache Rosafärbung. Mit Diacetyl in 10%iger Lösung trat erst nach etwa 1 Stunde eine schwache Rosafärbung ein, die allmählich stärker wurde; Fruktose gab keine Färbung.

### Erörterung

Die Versuche zeigen deutlich, dass ihr Ergebnis von der Beschaffenheit der Reagentien abhängt. Während alle verwendeten Alkohole mit dem Reagens des Schweiz. Lebensmittelbuches z.T. noch in verhältnismässig starken Verdünnungen positiv reagierten und Reagens II sich ungefähr wie dieses verhielt, reagierte Reagens III zwar mit gleichen Teilen Methyl- und Aethylalkohol, aber weder mit den 50%igen Lösungen dieser Alkohole noch mit irgendeiner anderen Lösung der verwendeten Alkohole. Zu beachten ist, wie auch schon von anderer Seite beobachtet, auch die Beschaffenheit des Fuchsins; als solches ist das grosskristallinische Mercksche oder ein diesem entsprechendes Präparat zu empfehlen.

Jedenfalls muss bei allen Angaben über Reaktionen mit fuchsinschwefliger Säure die Zusammensetzung des Reagens angegeben werden.

Bei der Anwendung der FSS als Reagens auf Aldehyde ist das hier Mitgeteilte zu beachten.

### Zusammenfassung

In dieser Mitteilung wird gezeigt, dass Reaktionen mit fuchsinschwefliger Säure von der Zusammensetzung des Reagens einschliesslich der Beschaffenheit des Fuchsins abhängig sind. Mit einem geeigneten Reagens, z.B. demjenigen des Schweiz. Lebensmittelbuches, geben Alkohole und Ketone Farbenreaktionen.

### Résumé

Dans cette communication on prouve, que les réactions avec la fuchsine sulfitée dépendent de la composition du réactif et même de la qualité de la fuchsine. Un réactif approprié, par exemple celui du Manuel des denrées alimentaires suisse, donne des réactions colorées avec des alcools et des cétones.

## *Riassunto*

In questo comunicato si dimostra che le reazioni della fucsina sulfitata dipendono dalla composizione dei reagenti e dalla qualità della fucsina. Con un reagente come per esempio quello indicato nel Manuale svizzero delle derrate alimentari gli alcoli e i chetoni danno una reazione colorata.

## *Literatur*

- 1) Ztschr. anal. Chem. **155**, 412 (1957).
- 2) Pharmazeut. Ztschr. **75**, Nr. 17 (1939).
- 3) Näheres siehe *H. Meyer*, Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl., S. 683.
- 4) *Ch. Mariller et J. Grosfilley*, Le contrôle chimique en distillerie (1939) S. 254.
- 5) 4. Aufl. (1937) S. 187.

# **Die Chloridbestimmung im Wasser nach der Quecksilberrhodanidmethode**

Von *H. Ambühl*

(Chemisches Laboratorium des Kantons Aargau)

## *Einleitung*

Obwohl die Bestimmung der Chloride im Wasser mit den heute üblichen Verfahren, der Titration mit Quecksilbernitrat gegen Diphenylcarbazon oder der titrationskolorimetrischen Modifikation der Mohrschen Silbernitratmethode (1) im allgemeinen befriedigt, stösst man doch gelegentlich auf Schwierigkeiten, indem der Umschlag des Indikators nicht mit der gewünschten Genauigkeit sichtbar ist, was namentlich bei sehr niedrigen Gehalten oder dann bei der Ermittlung sehr geringer Unterschiede (Seewasserkontrolle, Salzungsversuche im Grundwasser) der Fall sein kann. Seit einiger Zeit tauchen neben den titrimetrischen nun auch kolorimetrische Verfahren auf. Da der Farbvergleich resp. die Wahrnehmung des Farbumschlags, wie sie bei den erwähnten Titrationsmethoden notwendig sind, immer etwas subjektiv bleiben, ist es zu begrüßen, wenn wir in gewissen Fällen jetzt auch die streng objektive Messung einer Farbstärke heranziehen können.

## *Prinzip*

In den letzten Jahren sind verschiedene Vorschriften veröffentlicht worden über eine Bestimmung von Chlorid mit Quecksilber-Rhodanid. Chlorid-Ion in saurer Lösung ersetzt in einer Lösung von Quecksilberrhodanid das Rhodanid unter Bildung von Quecksilberchlorid und Freiwerden von Rhodan-Ion, welches