

# Über die quantitative Bestimmung des Acetaldehyds mittels Pyrrol und die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung der Milchsäure.

Von

W. Sobolewa und J. Zaleski.

Mit einer Abbildung im Text.

(Aus dem chemischen Laboratorium des medizinischen Institutes für Frauen in St. Petersburg.)

(Der Redaktion zugegangen am 7. Oktober 1910.)

Wie bekannt bilden die Aldehyde mit dem Pyrrol bei Gegenwart von Säuren oder Salzen, die dabei als Kontaktsubstanzen auftreten, amorphe farbige Kondensationsprodukte; da diese Körper in keinem bekannten Lösungsmittel löslich sind, so sind sie hierzu noch wenig erforscht.<sup>1)</sup> Die Leichtigkeit, mit welcher diese Kondensationsprodukte entstehen, hat Ihl<sup>2)</sup> bewogen, sie als qualitatives Reagens auf Aldehyde vorzuschlagen; eine mit Salzsäure leicht angesäuerte alkoholische Pyrollösung wird durch Aldehyd intensiv rot gefärbt. Diese Färbung tritt nur bei stärkeren Aldehydlösungen (nicht unter 0,1%) auf, schwächere geben eine weißliche Trübung, die sich nur langsam färbt und später sich als amorpher Niederschlag am Boden des Gefäßes sammelt. Um diese für Aldehyde charakteristische Trübung zu erzeugen, empfiehlt es sich, statt alkoholischer schwache (ca. 0,2%) wässrige Pyrollösungen

<sup>1)</sup> Aus den zahlreichen Mitteilungen über diese Körper erwähnen wir: Pictet, Ber., Bd. XXVIII, S. 1905; Feist, Ber., Bd. XXXV, 1647. Baekeland, Chem. Zeit. (1909), S. 317 u. ff., hat analoge, aus Aldehyden und Phenolen entstehende Körper untersucht und auf ihre große praktische Bedeutung hingewiesen.

<sup>2)</sup> Anton Ihl, Chem. Zeit. (1890), S. 1571. Siehe auch Hans Meyer, Analyse und Konst. org. Verb., 2. Aufl. S. 663.

zu benutzen. Die Versuchslösung wird mit Salzsäure angesäuert, wässrige Pyrrollösung, aber nicht im Überschuß, zugesetzt, das Gemisch auf dem Wasserbade ein wenig erwärmt und darauf sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung, falls ein Aldehyd zugegen war; es gelingt auf diesem Wege, noch 0,2—0,3 mg Acetaldehyd oder Formaldehyd nachzuweisen. Für die höheren und die aromatischen Aldehyde ist diese Reaktion weniger empfindlich; dieselbe Reaktion geben auch Ketone, Aceton z. B. recht scharf. Anwesenheit von Hydroxylgruppen in den untersuchten Aldehyden und Ketonen drückt die Empfindlichkeit soweit, daß in diesem Falle Pyrrol nicht mehr als Reagens zu benutzen ist.

Beim Studium der Bedingungen, unter denen sich in Aldehydlösungen die weißliche Trübung resp. die milchige Opalescenz bildet, sind von uns Umstände bemerkt worden, auf denen eine quantitative Bestimmungsmethode für Aldehyde aufgebaut werden konnte. Werden nämlich zu einem bestimmten Volumen der mit einer gewissen Menge HCl versetzten wässrigen Pyrrollösung Aldehydlösungen verschiedener Konzentration hinzugegossen, so wird das Auftreten der Trübung nur nach Zusatz einer bestimmten Aldehydmenge beobachtet, d. h. das Volumen der zugesetzten Lösung ist ihrer Konzentration umgekehrt proportional. (Wir haben hauptsächlich das Verhalten des Acetaldehydes zur Pyrrolprobe untersucht; im folgenden ist immer, wenn schlechthin von Aldehyd die Rede ist, das Acetaldehyd gemeint.) Bei einer solchen Titration bis zu entstehender milchiger Trübung werden aber nicht übereinstimmende Resultate erhalten: die Zahlen schwanken in weiten Grenzen (ca. 20%). Die Trübung tritt nämlich nicht sofort nach Zugabe eines genügenden Quantum an Aldehyd ein, sondern erst später, sodaß im allgemeinen die Titrationsgeschwindigkeit das Endresultat wesentlich beeinflußt. Befriedigendere Resultate wurden erhalten, wenn mehrere (3—5) Proben parallel behandelt wurden, von denen jede genau gemessen dieselbe Menge der Pyrrollösung und Säure enthielt, die jedoch mit verschiedenen, stufenweise ansteigenden, Mengen der Aldehydlösung versetzt wurden; waren die Aldehydmengen ent-

sprechend gewählt, so trübten sich nach einiger Zeit die Proben mit größerem Aldehydgehalt, während die anderen klar blieben; die kleinste Aldehydmenge, welche eine Trübung verursacht, dient als Maß für die Konzentrationsbestimmung von Aldehydlösungen.

Nach vielen Vorversuchen erwiesen sich für solche Bestimmungen folgende Bedingungen am zweckmäßigsten: das Volumen der Pyrrolösung hat ca. 15 ccm zu betragen, 5—10 mg Pyrrol, sowie 1—2% freie Säure zu enthalten; eine solche Probe trübt sich allmählich schon in dem Falle, wenn der Überschuß des Aldehydes nur ca. 0,5 mg beträgt.

Bei unseren Bestimmungen haben wir 2 Lösungen benutzt: a) 2—4% Salzsäure und b) eine wässrige Pyrrolösung, dargestellt durch direktes Eintragen (ohne Alkoholzusatz) von 1—2 ccm reinem, käuflichem Pyrrol (von Kahlbaum oder Merck) in 1 l Wasser.

Bei Verwendung frisch rektifizierter Präparate trat die Trübung weniger scharf ein, als mit Pyrrol, das schon einige Zeit an der Luft gestanden und etwas gelblich geworden war, so daß für unsere Zwecke letzteres vorzuziehen ist. Die wässrige, durch Papier filtrierte Pyrrolösung war vollkommen klar und hatte bei größerer Schichtdicke einen Stich ins Gelbe. Beide Lösungen wurden getrennt aufbewahrt und nur während der Versuche gemischt, da sich Pyrrol bei Gegenwart von Säuren schnell bräunt.

Der zu den Versuchen benutzte Acetaldehyd (Kahlbaum, Siedep.  $21^{\circ}$ ) wurde zweimal in sorgfältig getrockneten Gefäßen destilliert; während der Destillation stieg die Temperatur nicht über  $30^{\circ}$ . Vom zweiten Destillat wurde etwas über 1 g in einen gewogenen Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen gegeben, in dem sich eine gewogene Menge Wasser befand; der Aldehydzusatz wurde durch eine neue Wägung bestimmt und die Lösung sodann bis zum Aldehydgehalt, 0,1%, verdünnt. Obgleich die Aldehydkonzentration einer derart bereiteten Lösung nicht ganz genau ist, konnte die Lösung doch als Urösung zur Bereitung anderer verdünnteren, die wir für verschiedene Vorversuche gebraucht haben, dienen.

Bei den Bestimmungen wurden große, etwa 50 ccm haltende Reagenzgläser benutzt; in dieselben wurden aus Büretten gleiche Volumina der Pyrrolösung und entsprechende Mengen Salzsäure, jedoch verschiedene Mengen Aldehydlösung gefüllt; die Menge der letzteren stieg von Probe zu Probe um dieselbe Größe an. Die Reagenzgläser wurden mit Gummipfropfen geschlossen, stark durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einer halben Stunde bietet das Herausfinden der Probe, die von der geringsten Menge Aldehyd getrübt worden ist, schon keine Schwierigkeiten. Die Differenzen in den Mengen des zugegossenen Aldehyds können ca.  $\frac{1}{25}$  —  $\frac{1}{35}$ , im äußersten Falle  $\frac{1}{40}$  des Volumens, das eine Trübung hervorruft, betragen. Werden die Differenzen kleiner gewählt, so kann die Bestimmung der ersten getriebten Probe mit Schwierigkeiten verknüpft sein; werden jedoch die angegebenen Grenzen eingehalten und die zugegebenen Lösungen möglichst genau abgemessen, so fällt es nie schwer, zu entscheiden, welche Lösungen trübe sind und welche nicht. Die getriebten Lösungen erinnern an verdünnte Stärkelösungen mit gleichmäßig durch die ganze Lösung auftretender weißlicher Opalescenz und geben, vor einen dunkeln Schirm mit kleiner Lichtöffnung gebracht, ein deutlich wahrnehmbares Strahlenbündel. Bei längerem (mehrständigem) Stehen färben sich alle Proben gelb und scheiden darauf am Boden der Reagenzgläser geringe Niederschläge aus. Es sei noch erwähnt, daß zum Abfüllen der Aldehydlösung Büretten dienten, die, je nach der Konzentration der Lösungen, in 0,1 oder 0,05 ccm geteilt waren.

Im folgenden geben wir die Ergebnisse zweier unserer Versuchsreihen.

I. Die Pyrrolprobe bestand aus 5 ccm 0,1%iger Pyrrolösung + 10 ccm 2,2%iger HCl. Spalte 1 enthält die Prozentgehalte der untersuchten Aldehydlösungen, 2 und 3 die Anzahl der Kubikzentimeter dieser Lösung, die eine (2) und die keine (3) Trübung der Pyrrolprobe verursachten, 4 in Milligrammen die Aldehydmenge, welche der geringsten beobachteten Trübung entsprach, die sogenannte Aldehydkonstante, 5 die Abweichungen der einzelnen Aldehydkonstanten vom Mittel.

1	2	3	4	5
0,035	1,25	1,2	0,438	— 13
0,03	1,5	1,45	0,450	— 1
0,025	1,8	1,75	0,450	— 1
0,024	1,85	1,8	0,444	— 7
0,023	1,95	1,9	0,449	— 2
0,022	2,05	2,0	0,451	0
0,021	2,2	2,1	0,462	+ 11
0,02	2,3	2,2	0,460	+ 9
0,015	2,9	2,8	0,435	— 16
0,012	3,9	3,8	0,468	+ 17
		Mittel . . .	0,451	

Aus diesen Daten berechnet sich der mittlere Fehler der Einzelbestimmung der Aldehydkonstante zu 0,0104 mg, also in Prozenten, bezogen auf die anwesende Aldehydmenge, zu 2,3% und der wahrscheinliche Fehler zu 1,6%.

II. Die Pyrrolprobe bestand aus 5 ccm 0,2%iger Pyrrolösung + 10 ccm 2,2%iger HCl.

1	2	3	4	5
0,035	1,8	1,7	0,630	— 6
0,03	2,1	2,0	0,630	— 6
0,027	2,3	2,2	0,621	— 15
0,025	2,5	2,4	0,625	— 11
0,022	2,9	2,8	0,638	+ 2
0,02	3,2	3,1	0,640	+ 4
0,019	3,4	3,3	0,646	+ 10
0,018	3,6	3,5	0,648	+ 12
0,015	4,3	4,2	0,645	+ 9
		Mittel . . .	0,636	

In dieser Reihe beträgt der mittlere Fehler, mit dem der Einzelwert der Aldehydkonstante behaftet ist, 0,0098 mg, also bezogen auf die bestimmte Aldehydmenge 1,5%, und der wahrscheinliche Fehler 1,0%.

Somit ist die Aldehydmenge, die in den benutzten Pyrrolproben eine Trübung hervorruft, in einem gewissen Konzentrationsintervall, zwischen 0,035—0,015%, eine konstante Größe, die sogenannte Aldehydkonstante. Eine jede Aldehydlösung kann auf dieses Konzentrationsintervall gebracht werden: stärkere Lösungen einfach durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser, schwächere durch Mischung mit stärkeren Lösungen, deren Verhältnis zur Pyrrolprobe zuvor bestimmt ist. Wir können also ganz allgemein aus unseren Versuchen folgern, daß man bei Anwendung der Pyrrolprobe kolorimetrisch-quantitativ den Acetaldehydgehalt bestimmen kann, wobei der mittlere Fehler der Einzelbestimmung etwa 2% der Aldehydmenge beträgt.

In den Fällen, wo die Konzentration des zu bestimmenden Aldehydes nicht einmal angenähert bekannt ist, muß der erste Versuch über einen weiten Konzentrationsbereich ausgedehnt werden; die zugefügten Aldehydmengen sind in großen Intervallen abzustufen und nur danach kann zur genauen Bestimmung geschritten werden. In diesem Falle bietet auch eine beschleunigte Titration gewisse Vorteile: die Pyrrolprobe wird erwärmt und unter ständigem Durchschütteln tropfenweise der untersuchte Aldehyd bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt; bei dieser Titration wird die Aldehydmenge gewöhnlich um 30—40% höher gefunden, als bei halbstündigem Stehen der Probe, jedoch erhält man dabei relativ schnell den gewünschten Aufschluß über die angenäherte Aldehydkonzentration.

Die oben empfohlenen Volumina und Konzentrationen sind experimentell als die vorteilhaftesten festgestellt. Beträgt das Volumen der Probe weniger als 15 ccm, so ist die Trübung schwerer wahrzunehmen; größere Volumina sind auch un bequem, da das Herstellen der Proben mit größeren technischen Schwierigkeiten verknüpft ist. Proportional dem Volumen der Pyrrolprobe ändert sich auch das zum Eintreten der Trübung erforderliche Volumen der Aldehydlösung. Stärkere Salzsäure und höhere Pyrrolkonzentrationen sind von einem Gelbwerden der Proben begleitet, die geringe Trübungen nicht so scharf erkennen läßt. Mit der Erhöhung der Säure- bzw. Pyrrolkonzentrationen wächst, *ceteris paribus*, die Aldehydkonstante.

Eine Temperaturerhöhung, etwa durch kurzes Erwärmen der Proben auf dem Wasserbade, beschleunigt im allgemeinen die Trübung, bietet aber keine Vorteile, da gleichzeitig das Auftreten störender gelber Farbtöne beschleunigt wird.

Die Aldehydkonstante einer Lösung ändert sich im Laufe der Zeit nur wenig; nach einem Monate wurde z. B. ein Anstieg von 0,62 auf 0,64 beobachtet. Überhaupt schwankte die Aldehydkonstante einer Probe aus 5 ccm 0,2%iger Pyrrolösung + 10 ccm 2,2% HCl bei Benutzung verschiedener Pyrrolpräparate zwischen den Grenzwerten 0,60 und 0,65. Bei Gegenwart von Alkohol ist das Auftreten der Trübung weniger scharf festzustellen; dabei wächst die Aldehydkonstante, so für Lösungen mit 40% Alkohol von 0,62 auf 0,78. Anwesenheit mineralischer Salze ist von geringem Einfluß und äußert sich im allgemeinen in einer Verminderung der Konstante: beim Hinzufügen von 16,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  z. B. fiel die Konstante von 0,60 auf 0,575.

Alle unsere Ausführungen und Angaben beziehen sich auf Aldehydlösungen, erhalten durch Lösen einer genau gewogenen Menge zweimal destillierten Aldehyds in Wasser. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß ein solches Produkt nicht als chemisch reiner Körper anzusehen ist, schon deshalb, weil er hygroskopisch ist und in wässrigen Lösungen leicht oxydierbar.<sup>1)</sup> Es ist daher notwendig, in der benutzten Urösung genau den Aldehydgehalt zu bestimmen und daraus den genauen Wert der Aldehydkonstante zu berechnen.

Zu diesem Zwecke wurden Aldehydlösungen, deren Verhältnis zur benutzten Pyrrolösung genau bestimmt war, mit knapp bemessenen Mengen titrierter  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung oxydiert,<sup>2)</sup> die zur vollen Oxydation des gesamten in der Lösung befindlichen Aldehyds nicht hinreichten; nach dem vollständigen Verbrauch der Chromsäure das nachgebliebene Aldehyd abdestilliert und endlich das Verhältnis des Destillates zur Pyrrol-

<sup>1)</sup> Cf. die Abhandlung von Ripper, Monatshefte f. Chem., Bd. XXI, S. 1079.

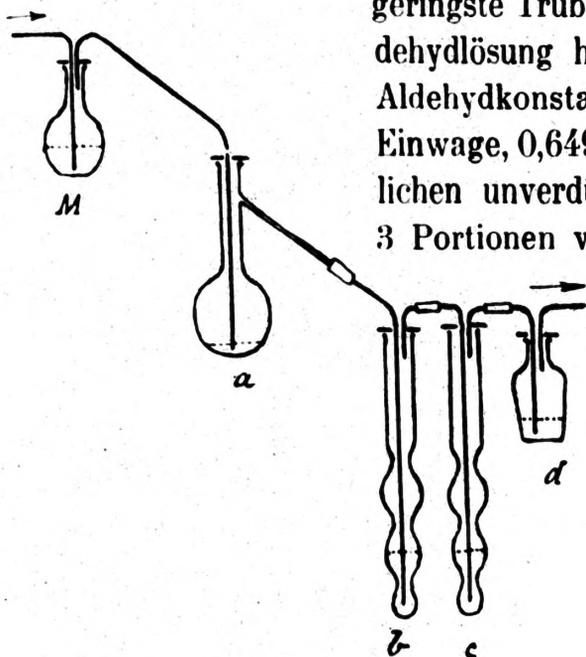
<sup>2)</sup> Vgl. die Arbeiten von R. Bourcart, Zeitschrift f. anal. Chem., Bd. XXIX, S. 608.

probe bestimmt. Die hierbei erhaltenen Daten genügen zur Berechnung des genauen Wertes der Aldehydkonstante A. Ein Beispiel diene zur Erläuterung des Ganges solcher Bestimmungen.

Von zweimal überdestilliertem Acetaldehyd wurden 4,717 g abgewogen und mit Wasser bis auf 1 l verdünnt; 50 ccm dieser Lösung wurden wiederum durch Wasserzusatz auf 1 l gebracht. Bei Bestimmung des Verhältnisses letzterer Lösung zur Pyrrolprobe (5 ccm 0,2% Pyrrol + 10 ccm 2,2% HCl) wurde die

geringste Trübung durch 2,75 ccm Aldehydlösung hervorgerufen, d. h. die Aldehydkonstante betrug, nach der Einwage, 0,649 mg. Von der ursprünglichen unverdünnten Lösung wurden 3 Portionen von je 50 ccm in Kölbchen gefüllt, zu je-

der 5 ccm  $H_2SO_4$  (50 Volumenprozent) und je 80 resp. 100 und 120 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung getan, die im Liter 3,874 g Salz enthielt; durch diese Mengen Kalibichromat werden 138,7 bzw. 173,4 bzw. 208,1 mg Acetaldehyd reduziert. Darauf wurden die Kölbchen mit Kautschukpfropfen fest verschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden sich selbst überlassen. In dieser Zeit war die gesamte Chromsäure reduziert; es wurde übrigens gefunden, daß bei Anwesenheit überschüssiger Chromsäure sogar nach  $3 \times 24$  Stunden nicht alle Chromsäure reduziert war, obgleich die Lösung noch geringe Mengen Aldehyd enthielt. Das unzersetzte Aldehyd wird durch einen Luftstrom aus seiner kochenden Lösung verdrängt; hierzu wurde eine auf der Zeichnung schematisch dargestellte Anordnung benutzt. M — ist die mit der Aldehydlösung beschickte Kochflasche; a, b, c — in Eiswasser getauchte Vorlagen; d — ein Fläschchen mit angesäuertes Pyrrollösung



der 5 ccm  $H_2SO_4$  (50 Volumenprozent) und je 80 resp. 100 und 120 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung getan, die im Liter 3,874 g Salz enthielt; durch diese Mengen Kalibichromat werden 138,7 bzw. 173,4 bzw. 208,1 mg Acetaldehyd reduziert. Darauf wurden die Kölbchen mit Kautschukpfropfen fest verschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden sich selbst überlassen. In dieser Zeit war die gesamte Chromsäure reduziert; es wurde übrigens gefunden, daß bei Anwesenheit überschüssiger Chromsäure sogar nach  $3 \times 24$  Stunden nicht alle Chromsäure reduziert war, obgleich die Lösung noch geringe Mengen Aldehyd enthielt. Das unzersetzte Aldehyd wird durch einen Luftstrom aus seiner kochenden Lösung verdrängt; hierzu wurde eine auf der Zeichnung schematisch dargestellte Anordnung benutzt. M — ist die mit der Aldehydlösung beschickte Kochflasche; a, b, c — in Eiswasser getauchte Vorlagen; d — ein Fläschchen mit angesäuertes Pyrrollösung

zur Prüfung, ob durch den Luftstrom Aldehyd aus den Vorlagen mitgerissen wird.

Durch Kontrollversuche konnten bei solcher Destillation keine Aldehydverluste nachgewiesen werden; gewöhnlich genügten 10 Minuten (vom Beginn des Siedens), um allen Aldehyd aus dem Kölbchen zu entfernen. Bei geringen Aldehydmengen wird die Vorlage a zweckmäßig ausgeschaltet. Nach beendigter Destillation werden aus allen Vorlagen die Destillate zusammengossen, das Gesamtvolumen der Flüssigkeit, resp. ihr Gesamtgewicht bestimmt und das Verhältnis zur Pyrrolprobe ermittelt. In den erwähnten Versuchen haben wir gefunden: in Portion I 450 ccm Flüssigkeit, von denen 3,2 ccm mit der Pyrrolprobe die Trübungsreaktion gaben; in Portion II 242 ccm und 2,8 ccm, in III 140 ccm und 5,4 ccm. Aus Gleichungen von der Form  $\frac{1000}{2,75} A - \frac{450}{3,2} A = 138,7$  usw. berechnen sich für die Aldehydkonstante A die Werte 0,622; 0,626; 0,616. Die gute Übereinstimmung dieser Zahlen spricht zugunsten der angewandten Methode. Setzt man A gleich dem arithmetischen Mittel, also = 0,621, so ergibt sich die im Liter Lösung befindliche Aldehydmenge zu 4,516 g statt der eingewogenen Menge 4,717 g, oder zu 95,8% der Einwage.<sup>1)</sup>

Natürlich liegt bei Bestimmung der Aldehydkonstante durch titrierte Chromsäurelösung kein Grund vor, zweimal destillierten und darauf genau eingewogenen Aldehyd zu benutzen; man kann von beliebigen Lösungen ausgehen, denen man durch entsprechende Verdünnung die gewünschte Konzentration gibt. Wie oben erwähnt, bleibt die Aldehydkonstante einer Pyrrolösung längere Zeit unverändert; zweiwöchentliche Kontrollprüfungen genügen daher vollkommen.

Da alle Aldehyde und Ketone mit Pyrrol eine Trübung geben, so kann das dargelegte Bestimmungsprinzip auf beliebige Aldehyde und Ketone Anwendung finden. Tatsächlich führten Versuche mit Formaldehyd zu Resultaten, die den an Acetaldehyd erhaltenen Resultaten vollkommen entsprachen. Die

<sup>1)</sup> Diese Differenz ist geringer als diejenigen, die Ripper (l. c.) mittels seiner Bisulfitmethode findet.

Aldehydkonstante wurde für eine Probe aus 5 ccm 0,2% Pyrrol + 10 ccm 2,2% HCl zu 0,482 mg gefunden; der mittlere Fehler der Einzelbestimmung betrug 1,8% der bestimmten Formalddehydmenge. Da jedoch genaue und verhältnismäßig einfache Bestimmungsmethoden<sup>1)</sup> für Formaldehyd bekannt sind, so hat die kolorimetrische Pyrrolmethode in diesem Falle keine praktische Bedeutung.

Die höheren Aldehyde der Fettreihe, sowie die aromatischen Aldehyde sind in Wasser so wenig löslich, daß man mit Lösungen arbeiten muß, die geringere oder größere Mengen Alkohol enthalten; wie jedoch oben erwähnt wurde, tritt bei Gegenwart von Alkohol die Trübung nicht so scharf ein und daher wird die Bestimmung weniger genau.

Zum Schluß noch einige Worte über die Bestimmung der Milchsäure.

Der eine von uns (S.) hat bei seinen Versuchen sich der Methode von Jerusalem<sup>2)</sup> bedient: die Milchsäure wird durch  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, der entstehende Acetaldehyd schnell abdestilliert, mit überschüssiger titrierter Jodlösung behandelt, endlich mit thioschwefelsaurem Natrium zurücktitriert; dabei wird vorausgesetzt, daß 1 Molekül Acetaldehyd 1 Molekül Jodoform gibt (a. a. O. S. 370). Unsere Versuche haben gezeigt, daß bei dieser Titration das Endergebnis in hohem Maße von der Aldehydkonzentration abhängt, sodaß die erhaltenen Zahlen nicht genau sind. Wir haben daher bei Bestimmung des Aldehyds im Destillat die Pyrrolmethode benutzt. Gewogene Mengen von getrocknetem Zinklactat wurden mit einer schwachen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt und ins Kölbchen M gebracht; durch das siedende Reaktionsgemisch wurde ein recht starker Luftstrom geleitet und zugleich mittels eines (auf der Zeichnung weggelassenen) Tropftrichters in die Kochflasche solange eine schwache, ca.  $\frac{1}{50}$ -n-Permanganatlösung geträufelt, bis eine

<sup>1)</sup> Siehe K. Wällnitz, Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. XLIII, S. 710.

<sup>2)</sup> Biochem. Zeitschr., Bd. XII, S. 361. Vgl. Kritik und Änderung dieser Methode D. v. Fürth, ibidem, Bd. XXIV, S. 266 und Bd. XXVI, S. 199. Die letzte Abhandlung ist nach Beendigung unserer Experimente erschienen.

bleibende Färbung eintrat. Versuche, die wir mit unseren Vorlagegefäßen und dem von Jerusalem vorgeschlagenen Apparate angestellt haben, ergaben jedoch insofern unbefriedigende Resultate, als die gefundenen Aldehydmengen etwa 88% (max. 92%, min. 80%) der theoretisch berechneten Menge betragen. Wir erklären dieses durch eine stattfindende Oxydierung des Aldehydes; gestützt wird diese Annahme durch einige unserer Beobachtungen: wurde zu einem bestimmten Quantum Aldehyd während seiner Destillation Permanganat gegeben, so fanden wir in den Vorlageflaschen nie alles angewandte Aldehyd, sondern immer weniger. Trotzdem sind wir der Meinung, daß die Jerusalemsche Methode mit abgeänderter, nach unserem Vorschlage, Bestimmung des Aldehyds, obwohl man damit zu niedrige Werte erhält, Anwendung finden kann; sie ist verhältnismäßig in kurzer Zeit ausführbar und bietet keine großen Schwierigkeiten; zugleich aber sind alle anderen präzisen Methoden der Milchsäurebestimmung mit ziemlich bedeutenden Fehlern verknüpft.

St. Petersburg, im September 1910.

---