

Kritikai megjegyzések a szesz metanol-szennyezésének kimutatásához* (III. rész)**

VÉGH ANTAL—AUBER LÁSZLÓ

Gyógyszerészi Kémiai Intézet, Budapest

III. A Deniges-reakció. A reagens készítésének vizsgálata

Ha a reakció körülményeit általában kézben is tudjuk tartani (savkoncentráció, hőmérséklet, hígítás, oxidáció időtartama stb.), a Schiff-reagens összetétele még mindig változó tényező, még akkor is, ha mindig friss reagenst használunk. Ezért megkíséreltük, miként lehetne a *Schiff-reagenst kémiai ellenőrizni*, ill. standardizálni. Ezzel kapcsolatban visszatérünk egy korábban már említett, de még nem részletezett kísérletünkhöz. A Schiff-reagens érzékenységi tanulmányozásánál megemlítettük, hogy a szabad kénessav-tartalmat fokozatosan csökkenteni lehet oxidációval. Kísérletet végeztünk abban az irányban, hogy 1% piroszulfít-tartalmú reagens szabad kénessav tartalmának csökkenését nem a párhónapos tárolási időre bíztuk, hanem magában az adott reagensben csökkentettük jódos oxidációval. Ebből a célból 0,5 ml 0,02%-os formaldehid-oldatokhoz sorozatosan olyan 5—5 ml Schiff-reagenst (Ph. Hg. V. előirat szerint) adagoltunk, melyben a biszulfít-tartalmat előzetesen emelkedő mennyiségben hozzáadott 0,1 n jóddal csökkentettük. (A térfogatnöbbletet vízzel egyenlítettük ki.) A keletkező színeződések jellemző szingörbéinek összehasonlítását a 4. ábra tünteti fel. A biszulfít mennyiségének csökkentése és a színintenzitás növekedése között lineáris összefüggés áll fenn.

Kézénfekvőnek látszik, hogy a jód-adagolást ne a reagens érzékenysége növelésére használjuk fel, hanem a szabad biszulfít-tartalom jódometriás ellenőrzésére. Jóddal titrálva, csak a szabad biszulfít oxidálódik, a fukszinhoz kötött nem. Ezt a tényt maga a reagens indikálja, mert kezdeti jód-adagolásnál nem pirosodik vissza. Ha a szabad biszulfít elfogyott, akkor az oldat — keményítő indikálás mellett — meg fog kékülni, még mielőtt a kötött biszulfitra hatással lehetne. Ez a körülmény módot ad a reagens biszulfít (ill. kénessav) feleslegének kijelölő „meghatározására”. A jód-fogyasztás így bizonyos fokig mértéke a Schiff-reagens minőségének. Különböző Schiff-reagensekkel végeztünk kísérleteket, melyeknél különféle metanol-tartalmú szeszeket vizsgáltunk. Az oxidációhoz 5 ml 0,5 n permanganát-oldatot használtunk, 0,25 ml tömény R-kénsavval és 2 ml 0,5 mólos oxálsavval redukáltuk a permanganát feleslegét és 5 ml Schiff-reagenst adtunk hozzá.

A táblázatok eredményének megítélésénél a következő szempontokat kell figyelembe vennünk. Legfontosabb a reagens szelektivitása. Ezt a

* Dolgozatunk az 1956-ban meghirdetett, de elmaradt „Gyógyszerész Nagygyűlésre” készült. Gyakorlati megállapításainkat az 1956-ban kiadott két magyar szesz-szabvány (MSZ 1632—56 és MSZ 5958—56) is felvette szövegébe.

** A dolgozat I. és II. része is ebben a folyóiratban jelent meg. (IV., 273, 1958 és V. 4) 1959. (Szerk.)

Sor- szám	A Schiff-reagens				Extinkciós értékek (S 57 szűrő)				
	összetétele: fukszin % + piroszulfít %	Fukszin piro- szulfít arány	Kora	5 ml fogy. ml 0,1 n jód- oldat	0,0%	0,05%	0,1%	0,2%	0,5%
					metanol koncentráció				
1	0,1% + 2%	1 : 20	friss	T3,00	0,015	0,06	0,1	0,18	0,48
2	0,1% + 1%	1 : 10	1/2 éves	8,6	0,03	0,08	0,13	0,34	0,96
3	0,1% + 0,5%	1 : 5	friss	3,8	0,0	0,1	0,24	0,52	1,2
4	0,1% + 0,5%	1 : 5	friss	4,0	0,0	0,07	0,15	0,3	0,8
5	0,1% + 0,25%	1 : 2,5	friss	0,9	0,03	0,06	0,075	0,14	0,45
6	0,05% + 0,5%	1 : 10	2 hó- napos	3,0	0,0	0,08	0,2	0,55	1,2
7	0,05% + 0,25%	1 : 5	2 hó- napos	0,75	0,05	0,11	0,18	0,26	0,7

metanol-mentes szesszel kapott eredményeknél tudjuk legjobban megítélni. Metanol-mentes szesszel nem kapunk extinkciót (0 értékek). A VII. táblázatban 3., 4., és 6. sor mutat kifogástalan szelektivitást. Úgy találtuk, hogy azok a Schiff-reagensok érzékenyebbek, melyeknek jófogyasztása 3—4 ml közé esik 5 ml Schiff-oldat bemérésénél. Ha a 0,1 n jód-oldatból túlságosan sok, vagy kevés fogyott (I. VII. táblázat első és utolsó sora), a reakció-érzékenység is lényegesen csökken: az extinkciós értékek alacsonyabbak.

A reprodukálhatóság kérdését kétfelé kell választanunk. Eredményeink azt mutatják, hogy egyedül a jód-fogyasztásból nem tudjuk előre meghatározni, milyen lesz a reagenssel kapott szín extinkciója. A jód-fogyasztás függvényében, a reagens viselkedése nem reprodukálható, mert alacsonyabb jód-fogyasztásnál is kapunk aránylag elég magas extinkciókat. Adott, ismert jód-fogyasztású reagens azonban megismételt méréseknél azonos, reprodukálható eredményeket ad mindaddig, míg jód-fogyasztásában nem áll be változás.

A reagens abszolút reprodukálhatóságát a reagens készítésének eddig ismeretlen körülményei (a fukszin minősége, a készítés egyes fizikai körülményei) befolyásolhatják.

Kvantitatív mérést tehát a Schiff-reagenssel csak úgy végezhetünk, ha a reagenst először ismert metanol-tartalmú szesszel reagáltatjuk, s az extinkciónak a metanol-tartalomhoz mért arányát megállapítjuk. Így a reagenst mindaddig összehasonlító vizsgálat nélkül használhatjuk, amíg a jód-fogyasztása lényeges változást nem mutat.

Kísérlet-sorozatot végeztünk úgy is, hogy adott piroszulfít-koncentráció (0,5%) mellett a bemért fukszin mennyiségét változtattuk, de mostmár a jód-fogyasztás értékeit is figyelembe vettük. Megállapítható, hogy 0,05% fukszinkoncentráció alatt a kémszer teljesen bizonytalanná válik s a jódos titrálás eredménye semmi biztosítékot nem ad a szelektivitásra.

Ha kísérleti adatainkban a Schiff-reagens jód-fogyasztását a vele kapott elszíneződés extinkciós értékeivel egybevetettük, azt tapasztaltuk, hogy annak a Schiff-reagensnek (0,1% fukszin és 0,5% piroszulfít) az érzé-

A kémszer összetétele:	Fukszin : 0,10 % Piroszulfít: 0,5 %	0,075 % 0,5 %	0,05 % 0,5 %	0,033 % 0,5 %	0,025 % 0,5 %
A vizsgált szesz és a kémszer kombinációja:	Jf: Ext:	Jf: Ext:	Jf: Ext:	Jf: Ext:	Jf: Ext:
Metanolmentes szesz, régi kémszer	3,0 0,0	1,85 0,031	2,0 0,6	0,5 0,11	0,5 0,15
Úgyanez piroszulfittal beállított kémszerrel	4,0 0,0	3,3 0,0	2,9 0,0	3,1 0,04	2,9 0,05
0,2% metanol-tart. szesz régi kémszerrel	3,0 0,37	1,85 0,34	1,2 0,3	0,5 0,22	0,5 0,17
Úgyanez beállított kémszerrel	4,0 0,28	3,5 0,34	2,9 0,42	3,1 0,43	2,9 0,39

Jf: Jód fogyasztás 5 ml kémszerre

Ext: Extinkciós érték S 57-nél

kenysége a legnagyobb, amelynek 5 ml-e 3—4 ml 0,1 n jód-oldatot fogyaszt. Úgy találtuk, hogy a túl kevés vagy túl sok piroszulfittal tartalmazó reagens a jódos titrálás eredményének figyelembevételével megjavítható.

a) Ha a jód fogyasztás *kisebb 3 ml-nél*, akkor annyiszor 100 mg nátrium-piroszulfittal oldunk pótlólag a reagens minden 100 ml-ében, amennyi a különbség a 3,5 ml és a megállapított jód fogyasztás között. (Így pl. 1,5 ml 0,1 n jód-oldat fogyása esetében $(3,5 - 1,5 = 2)$ kétszer száz, azaz 200 mg-ot.)*

b) Ha a jód fogyasztás *nagyobb mint 4 ml*, akkor viszont a reagens minden 100 ml-ét annyiszor 29 ml (sósavval készített) 0,1%-os fukszin-oldattal hígítjuk, ahány ml-rel több fogyott a 0,1 n jód-oldatból, mint 3,5 ml. Így pl. 5,5 ml 0,1 n jód-oldat fogyása esetén $(2 \times 29 =)$ 58 ml 0,1%-os fukszin-oldatot kell öntenünk 100 ml Schiff-reagenshez. (Az így „hígított” reagens 5 ml-ét újból megtitráljuk 0,1 n jód-oldattal s ha ebből 3 ml-nél kevesebb fogyna, akkor az a) szerint pótoljuk a piroszulfittartalmat.**

Megvizsgáltunk végezetül néhány járulékos körülményt a Deniges-reakcióval kapcsolatban. A Schiff-reagens készítésekor a sósavas fukszin és a piroszulfittal oldatok elszintelenedése az összeöntés után nem mindig következik be. Sokan (irodalmi adatok is) ajánlanak *aktív szenet* az oldat

* A reagens 5 ml-ében állapítottuk meg ugyanis a hiányt, 100 ml-ére vonatkoztatva annak hússzorosát kell pótolni. 1 ml 0,1 n jód-oldat 4,75 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tel egyenértékű, ennek hússzorososa (= 95) kerekén 100 mg.

** A fukszin-pótlásnál használt 29-es szorzószám onnan ered, hogy 5 ml reagensben 5 mg fukszin van oldva s ezzel a legkedvezőbb érzékenység esetén 3,5 ml 0,1 n jód-oldattal egyenértékű piroszulfittal tart egyensúlyt, 1 ml 0,1 n jód-oldat tehát $(5 \text{ mg} : 3,5 =)$ 1,45 mg fukszinnal egyensúlyban levő piroszulfittal felel meg. Ez az érték a reagens 100 ml-ére átszámítva $(20 \times 1,45 =)$ 29 mg fukszinnal, ill. 29 ml 0,1%-os fukszin-oldattal egyenlő.

elszintelenítésére. Az aktív szén azonban mind a fukszinleukoszulfonsavat, mind a kénessavat jól adszorbeálja. Az adszorbeált mennyiségek aránya változik az aktív szén minőségével is. Az adszorbeált kénessav mennyiségét mérni lehet a szabad kénessav mennyiségének csökkenéséből, amit a szeszes kezelés előtti és azt követő jódos titrálás jelez. 100 ml-re 1 g aktív szenet mérve, a Schiff-reagens jód-fogyasztása észrevehetően csökkent. Egy adott esetben viszont a Schiff-reagenshez, mely hosszabb ideig tárolt, s a tárolás után 3,7 volt a jódfogyasztása, további biszulfit-mennyiséget adva, a jódfogyasztása 9,9-re emelkedett. Ennek a reagensnek 100 ml-ét 1 g Carbo activus-szal kezelve, jódfogyasztása 7,5 ml-re csökkent, viszont ellenőrző próbánál a formaldehidre teljesen érzéketlenné vált, vagyis aktív leukofukszin tartalma teljesen adszorbeálódott.

Ebből a tényből több fontos következtetést vonhatunk le. Aktív szénrel való kezelés, különösen régi és újra megszínesedett reagenseknél nem engedhető meg, mert a reagens esetleg teljesen használhatatlanná válik. A kénessav jódos titrálással való ellenőrzése nem feltétlenül garantálja a reagens használhatóságát. Ez is a szesziparban használatos azon eljárás mellett szól, hogy a reagens érzékenységét metanol-sorozatra való beállításal is ellenőrizni kell.

Megengedhetőnek tartjuk viszont kis mennyiségű aktív szén felhasználását frissen készített és nem teljesen elszintelenedett Schiff-reagens elszintelenítéséhez, amire nem teljesen megfelelő minőségű fukszin esetén szükség lehet.

Feltehető, hogy nem mindenütt áll rendelkezésre Pulfrich- vagy más gyártmányú fotometer. Erre az esetre gondolva megvizsgáltuk, lehet-e megfelelő színösszehasonlító oldatot készíteni a Deniges-színreakció értékelésére. A dán gyógyszerkönyv színes anorganikus sókból készített standard színösszehasonlító-oldatot ajánl.*

Megfigyeléseink szerint ennek az összehasonlító-oldatnak a színe nem egyezik a Deniges-reakciónál észlelt színnel. Jó színösszehasonlító-oldatnak találtuk a genciánibolya-oldatot, valamint a brómkrezolbíborból és fenolvörösből előállított indikátorkeveréket. A keveréket 70%-os szeszrel készült 0,1%-os brómkrezolbíbor és a Ph. Hg. V. szerint lúggal előállított 0,02%-os vizes fenolvörös oldat egyenlő arányú összeöntésével készítjük. Az indikátor-keverék 5 ml-ét 100 ml-es mérőlombikba mérjük és lehetőleg karbonátmentes 0,5 n lúggal jelig töltjük fel. Ebből a színösszehasonlító alapoldatból 10—100%-ig különféle hígításokat készítünk és ismert metanol-tartalmú szeszekben előállított reakciók színével hasonlítjuk össze. A hígításhoz használhatunk desztillált vizet is, de még jobb 0,3 mólos nátriumhidrogénfoszfátdihidrát (puffer-alapoldat) használata. A hígított színösszehasonlító-oldatokat csak egy-két napig használhatjuk, mert színük rohamosan fakul, maga az indikátor-keverék azonban hosszabb ideig eláll.

Hangsúlyozni kell, hogy ez a színskála kalibrálás csakis ugyanarra az adott reagensre vonatkozik és csak addig, amíg jódfogyasztásban nagyobb eltérés nem mutatkozott.

Vizsgálataink eredményeként a Ph. Hg. V.-ben a Spiritus concentratissimus cikkelyben előírt metanol-szennyezés kimutatására az alábbi módosítást javasoljuk.

* A színösszehasonlító összetétele: 6 ml kobalt-alapoldat (60 mg CoCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$), 28 ml réz-alapoldat (60 mg CuSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$), 0,5 ml vas-alapoldat (45 mg FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$) és 65,5 ml 1%-os sósav.

1. Schiff-reagens összetételét előnyös lenne megváltoztatni a következőképpen: 1 liter Schiff-reagens készítéséhez 1 g fukszint 500 ml vízben melegítéssel oldunk, az oldathoz 5 g nátriumpiroszulfidot mérünk, jól össze-rázzuk s 10 perc múlva 100 ml 10%-os sósavval megsavanyítjuk, majd jelig feltöltjük. Az így készült oldatot sötétben, lehetőleg 1—2 napig állni hagyjuk, majd 5 ml-es részletét 0,1 n jóddal keményítő-oldat jelenlétében megtitráljuk. A fogyasztás 3 és 4 ml közé essék. Ha a jódfogyasztás ettől eltérne, a reagenst a feteiekben *a*) és *b*) alatt megadott módon piroszulfít, illetőleg fukszin-oldat hozzáadásával meg kell javítanunk. Az így kapott reagenst a készítéstől számított 1 éven belül — esetleg javításokkal — használni lehet. Régebbi oldatok felhasználása a meghatározást bizonytalanná teszi.

A metanol-szennyezés kimutatásához a szeszt 1 + 2 arányban vízzel hígítjuk s ebből 0,5 ml-t mérünk be, 0,25 ml 20%-os foszforsavval az oldatot megsavanyítjuk s 5 ml 0,5 n permanganátot adva hozzá, pontosan 5 percig állni hagyjuk, ezután 2 ml 0,5 mólos oxálsavval és 0,25 ml tömény R-kénsavat mérve hozzá, a permanganát felesleget redukáljuk, majd a szintelen oldathoz — miután hideg vízbe állítva, szobahőmérsékletre lehűtöttük — 5 ml Schiff-reagenst adunk s 2 órán át állni hagyjuk. 2 óra múlva az oldat nem lehet kékesibolya színű.

Köszönetet kell mondanunk dr. Hermann Tibornénak, a Szeszipari Igazgatóság laboratóriuma vezetőjének, aki a Deniges-reakciónál javasolt módosításaink realitását sorozat-vizsgálataival ellenőrizte.

IRODALOM

- (1) Tannenbaum M. és Bricker C.: Microdetermination of free formaldehyd Anal. Chem. 2. 354, 1954.
- (2) Lange: Kolorimetrische Analyse III. kiadás 270 old.
- (3) Lapp H.: Pharmazie 4. 519, 1949.
- (4) Nash: The colorimetr. estimation of the Hantsch reaction. Bioch. Journ. 55. 416, 1953.
- (5) Eergrüve E.: Zsch. für anal. Chem. 89., 1932.
- (6) Eergrüve E.: Zsch. für anal. Chem. 95, 323, 1933.
- (7) Eergrüve E.: Zsch. für anal. Chem. 100, 31, 1935.
- (8) Eergrüve E.: Zsch. für anal. Chem. 110, 22, 1937.
- (9) Boyd és Logan: J. Biol. Chem. 146. 279, 1942.
- (10) Bricker és Johnson: Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 17, 400, 1945.
- (11) Mac Fayden: J. of Biol. Chem. 158, 107, 1945.
- (12) West Ph., Buddhadev Sen: Zsch. für anal. Chem. 153, 177, 1956.
- (13) Schiff H.: Compt. rend. 61, 45, 1865.
- (14) Denigés G.: Compt. rend. 150, 832, 1910.
- (15) Simmonds C.: Analyst 37, 18, 1912.
- (16) Wright L. O.: Ind. Eng. Chem. 19, 750, 1927.
- (17) Dodge B. F.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 23, 1932.
- (18) Phelps E. P., Rowe A. V.: J. Amer. Chem. Soc. 48, 1049, 1926.
- (19) Bertrand G. és Silberstein L.: C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 223, 765, 1946.
- (20) Bertrand G. és Silberstein L.: C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 226, 365, 1948.
- (21) Ant Wuorinen O.: Zsch. für Unters. der Lebensm. 699, 1935.
- (22) Wieland H. és Scheuening G.: Berichte 54, 2527, 1921.
- (23) Bricker Cl. E. és Johnson H. R.: Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 17, 400, 1945.
- (24) Blaedel és Blacet: Ind. Eng. Chem. 13, 449, 1941.
- (25) Wieland H.: Anal. Chem. 23, 1499, 1951.
- (26) Hoffpür, Buckaloo, Guthrie: Ind. Eng. Chem. 15, 605, 1943.
- (27) Hoffpür és Connor O.: Anal. Chem. 21, 420, 1949.
- (28) Tobie: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 405, 1942.
- (29) Tobie: Food Research 3, 499, 1938.
- (30) Tobie: Food Research 6, 15, 1941.
- (31) Hoffpür, Warren, Buckaloo Guthrie: Ind. Eng. Chem. Anal. 15, 605, 1943.
- (32) Battacharya és Chose: Anal. Chim. Acta 11, 309, 1954.
- (33) d. Krann és Kolb: Anal. Chem. 27, 1976, 1955.
- (34) Kottász—Römer: ÉLIP 7, 347, 1955.
- (35) MSZ 1632—56.

КРИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕЧАНИЯ СВЯЗИ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В СПИРТЕ

А. Вег и Л. Аубер

I. Методы Шрайвера, Неша и Ерграйва

Для отстранения трудностей, возникающих в практике в связи с определением содержания метанола в спирте, авторы контролировали разные методы в первую очередь примененные в медицинской практике.

Проверили некоторые методы для установления возможности применения при стандартных исследованиях. По методу Шрайвера с фенилгидразом получается мутная смесь реакции и содержание возможно определить только после центрифугирования или встряхивания с растворителем.

Метод Неша для определения формальдегида приспособили для определения метанола, но установили, что метод можно применить в узких пределах концентрации а также, что трудоемкий.

Реакция с хромотропной кислотой по Ерграйве является хорошим методом. Но недостатка этого необходимость приготовления реагента каждый день в свежем виде.

II. Реакции Денигеса. Исследования условий реакции.

Авторы исследовали метод определения метанола по Денигес—Фелленберга, в первую очередь реагент Шифа.

Установили, что уменьшением навески пиросульфита чувствительность повышается до определенной степени. Выше этого предела реакция не точная и воспроизводимость не большая.

Применением более чувствительного реагента точность реакции можно повысить только уменьшением серной кислоты примененной при окислении с марганцево-калиевой солью. В связи с этим желается повысить количество щавелевой кислоты примененной для обесцвечивания излишнего количества марганцево-калиевой соли. Кроме этого изучали условия сензибилизации с ацетоном, действие изменения концентрации фуксина а также оптимальные условия окисления с марганцево-калиевой солью. Разбавление спирта с водой уменьшает чувствительность реакции Денигеса. Нагревание усиливает цвет реакционной смеси.

III. Реакция Денигеса. Исследования приготовления реагента.

Для контроля чувствительности и приемлемости реагента Шифа, авторы рекомендуют применить иодометрическое титрование реагента; установили количество израсходованного иода, при котором возможно улучшить реагент Шифа.

Контролировали действие обесцвечивания с активным углем. Для измерения фиолетового цвета возникающего в присутствии метанола во время реакции Денигеса, авторы рекомендуют применить также цветные растворы для сопоставления цвета.

KRITISCHE BEMERKUNGEN ZUM NACHWEIS DER METHANOL- VERUNREINIGUNG DES ALKOHOLS

A. Végh und L. Auber

I. Schryver-, Nash- und Eergrive-Verfahren

Die Verfasser beschäftigten sich zuallererst zwecks Elimination der in der Praxis vorkommenden Schwierigkeiten in pharmazeutischer Beziehung mit der Untersuchung des Methylalkoholgehaltes von reinem Alkohol.

Sie probierten einige Verfahren aus, zur Entscheidung der Frage ob dieselben nicht zu den in den Normen vorgeschriebenen Methoden verwendet werden könnten. Bei der phenylhydrazinischen Methode nach *Schryver* ist die Reaktionsmischung trüb und wird erst durch Zentrifugieren oder Ausschütteln mit einem Lösungsmittel vergleichbar. Der Nachweis des Formaldehyds zum Nachweis des Methanols nach Nash ist nach ihrer Feststellung nur zwischen engen Konzentrationsgrenzen brauchbar und seine Ausführung schwerfällig. Die von Eergrive empfohlene chromotrope Reaktion ist eine gute Methode. Ihr Nachteil besteht darin, dass das Reagens täglich frisch bereitete werden muss.

II. Die Deniges-Reaktion. Prüfung der Reaktionsbedingungen

Die Verfasser studierten den Methanolnachweis von Deniges-Fellenberg, vor allem das Verhalten des Schiff'schen Reagens. Sie stellten fest, dass durch die Verringerung der Pyrosulfit-Einwaage die Empfindlichkeit bis zu einer gewissen Grenze erhöht werden kann. Jenseits dieser Grenze wird die Reaktion unsicher und schlecht reproduzierbar. Bei Verwendung des Reagens von erhöhter Empfindlichkeit kann jedoch die Reaktion nur durch Verminderung der Menge der bei der Oxydation vermittelten Permanganat verwendeten Schwefelsäure sicher gestellt werden. In dieser Beziehung ist es wünschenswert die zur Entfärbung des Überflusses an Permanganat verwendete Oxalsäuremenge zu erhöhen. Sie studierten auch die Umstände der Sterilisation vermittels Aceton, den Einfluss der Änderung der Fuchsinkonzentration, und die optimalen Bedingungen der Oxydation mit Permanganat. Die wässrige Verdünnung des Alkohols vermindert die Empfindlichkeit der Deniges-Reaktion. Erwärmung vertieft die Farbe der Reaktionsmischung.

III. Die Deniges-Reaktion. Untersuchung der Bereitung des Reagens

Die Verfasser empfehlen zur Kontrollierung der Empfindlichkeit und Verwendbarkeit des Schiff'schen Reagens die jodometrische Titration desselben. Sie stellten denjenigen Jodverbrauch fest, bei welchem der Schiff'sche Reagens noch nachträglich verbessert werden kann.

Sie kontrollierten den Einfluss der Entfärbung mit aktiver Kohle. Sie empfehlen — zur Messung der während der Deniges-Reaktion in Anwesenheit von Methanol eintretenden Violettfärbung — Farbvergleichslösungen zu benützen.

* Der Aufsatz wurde zu dem im Jahre 1956 angekündigten, jedoch unterblieben Apotheker Kongress ausgearbeitet. Unsere praktischen Feststellungen wurden auch in den Text der beiden, im Jahre 1956 veröffentlichten ungarischen Alcohol-Normen (MSZ 1632-56 und MSZ 5958-56) aufgenommen.

CRITICAL REMARKS ON THE DETECTION OF METHANOL CONTAMINATIONS IN ALCOHOL

A. Végh and L. Auber

I. The Schryver, Nash and Eergrive methods

The methods suggested by the mentioned authors for the detection of methanol in refined alcohol — in the firstline from a pharmaceutical point of view — were examined with the aim to eliminate the difficulties encountered in the practice.

Certain methods were studied to prove whether they lend themselves to standard investigations. In the phenylhydrazine method proposed by Schryver a turbid reaction mixture is obtained which can be compared with the standard only after centrifuging or extraction with a solvent. On applying the Nash method for detecting formaldehyde for the detection of methanol it was found that it is rather cumbersome and can only be used within narrow limits of concentration. The reaction with chromotropic acid suggested by Eergrive proved to be an adequate method. It has the drawback, however, that the reagent must be freshly prepared each day.

II. The Denigés reaction. Examination of the conditions of the reaction.

The Denigés-Fellenberg method of detecting methanol was studied by the authors, dealing in the first line with Schiff's reagent. It was found that, on weighing smaller amounts of pyrosulphite, the sensitivity can be raised, up to certain limits beyond which the reaction becomes uncertain and poorly reproducible. Using, however, sensitized reagent, the reliability of the reaction can only be secured by reducing the quantity of sulphuric acid applied for the oxidation by permanganate. In this respect it is desirable to increase the quantity of oxalic acid applied for the decolouration of excess permanganate. Also the conditions of sensibilization by acetone, the effect of varying concentrations of fuchsin and the optimum conditions of oxidation by permanganate were studied. Dilution with water of the alcohol reduced the sensitivity of the Denigés reaction whereas the colour of the reaction was deepened by heating.

III. The Denigés reaction. Investigation of the preparation of the reagent.

Examination by iodimetric titration is recommended by the authors as a control test of the sensitivity and applicability of Schiff's reagent. The degree of iodine consumption was established at which Schiff's reagent can be improved yet by subsequent processing.

The effect of decolouration with active carbon was studied as well. For the measurement of the violet colour formed when the Denigés reaction is carried out in the presence of methanol, also the use of solutions of standard colour is proposed.

NOTES CRITIQUES AU DÉCÈLEMENT DES IMPURETÉS MÉTHYLÈNES DE L'ALCOOL

A. Végh et L. Auber

I° : Méthodes de Schryver, Nash et Eergrive

Afin d'éliminer quelques difficultés, les auteurs s'occupaient d'analyser la teneur en méthylène de l'alcool pur, en rapport particulier avec la thérapeutique.

Certaines méthodes ont été essayées pour en conclure si celles-ci pouvaient être employées aux analyses typiques. Dans la méthode à phénylhydrazine de *Schryver*, le composé de réaction étant trouble, celui-ci ne devient comparable qu'après un centrifugeage ou secouage avec un dissolvant. La méthode d'établissement à l'aldéhyde formique de *Nash* a été essayée pour établir du méthanol, elle s'est montrée applicable pourtant uniquement entre limites étroites, et par cela, son exécution est incommode. La réaction à l'acide chromotrope, recommandée par *Eergrive*, s'est révélée comme une méthode convenable, ayant pourtant un désavantage : le réactif doit être préparé journellement de nouveau.

II° : La réaction de Deniges. — L'examen des conditions de la réaction

Le décèlement du méthanol selon Deniges et Fellenberg, mais surtout le comportement du réactif de Schiff, ont été étudiés par les auteurs. L'augmentation de la susceptibilité jusqu'à certaines limites, due à la réduction de la dosimétrie du pyrosulfite, a été constatée. Au-delà de telles limites, la réaction devient incertaine et ne se prête pas à la reproduction. En employant pourtant un réactif rendu plus susceptible, la certainté de la réaction ne peut être achevée que par la réduction du dosage de l'acide sulfurique employé à l'oxidation permanganate. A ce propos, l'augmentation de la quantité de l'acide oxalique employé à l'oxidation permanganate s'impose. Les conditions de la sensibilisation par de l'acétone, l'effet de la variation de la concentration de la fuchsine, aussi que les conditions optimales de l'oxidation permanganate, ont été étudiées. La susceptibilité de la réaction de Deniges est réduite par une dilution de l'alcool. La couleur du mélange de réaction est rendue plus profonde par le réchauffage.

III° : La réaction de Deniges. — L'analyse de la préparation du réactif

Pour le contrôle de la susceptibilité et la facilité d'emploi du réactif de Schiff, le mesurement par titrage iodométrique est proposé par les auteurs. La mesure juste de la diminution de l'iode ce qui rend encore possible une amélioration de la réaction de Schiff, a été établie.

L'effet de la décoloration par du charbon actif a été étudié. On recommande aussi l'emploi des tableaux de comparaison de couleurs pour mesurer la coloration violette due à la présence du méthanol.