

OXIMATIONS-SCHNELLBESTIMMUNG VON ACETALDEHYD

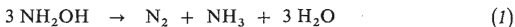
J. VULTERIN

*Institut für analytische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

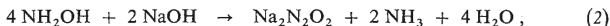
Eingegangen am 29. April 1970

Es wurde eine direkte potentiometrische Acetaldehydbestimmung mit einer Hydroxylammoniumsulfat- oder -chloridmaßlösung ausgearbeitet. Die Optimalbedingungen der Oximationsreaktion wurden im Kaliumhydroxidmedium gefunden. Es wurde die Beständigkeit der Hydroxylammoniumsulfat- oder -chloridmaßlösung im alkalischen Medium und der Einfluß weiterer Substanzen auf die quantitative Acetaldehydbestimmung untersucht. Die Methode bewährte sich auch für Mikrobestimmungen. Die Methoden der maßanalytischen Acetaldehydbestimmung beruhen durchwegs auf indirekten Titrationen. Es werden Oxydations-Reduktionsreaktionen^{1,2} oder Additions- und Kondensationsreaktionen herangezogen, bei denen der Acetaldehyd mit verschiedenen Reagentien wie Sulfiten, Hydroxylamin und seinen Salzen, mit aromatischen Hydrazinen, Aminen u. a. reagieren³⁻⁹. Zu den meistverwendeten Methoden gehören die indirekten alkalimetrischen und azidimetrischen Oximationsmethoden. Da ein Überschuß an Hydroxylammoniumsulfat bis zu einem gewissen Grad als Puffer wirkt, wird an Stelle der visuellen Indikation die Durchführung der potentiometrischen Bestimmung empfohlen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit der direkten Oximationstiteration des Acetaldehyds untersucht. Wie festgestellt wurde, ist die Reaktionsgeschwindigkeit im alkalischen Medium für die Durchführung der direkten Titration genügend groß. Mit Rücksicht auf die Erreichung exakter und korrekter Ergebnisse wurde die Beständigkeit des Hydroxylamins im alkalischen Medium überprüft, da sich bekanntlich die freie Base unter Stickstoff- und Ammoniakbildung nach der Gleichung



zersetzt. Neben diesen Zersetzungsprodukten kann auch Distickstoffmonoxid oder Nitrit, unter gewissen Umständen auch Hyponitrit nach der Gleichung



entstehen. Desweiteren wurde auch der Einfluß des Kaliumhydroxids auf den quantitativen Oximationsverlauf untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse sind im experimentellen Teil angeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

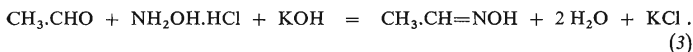
Reagentien und Apparatur

Die 0,1M wäßrige Acetaldehydlösung wurde aus dem analysenreinen Präparat auf Grund eines bei der Herstellung leichtflüchtiger Substanzen (Sdp. 20,8°C) allgemein verwendeten Verfahrens bereitet. Lösungen von schwächerer Molarität wurden durch Verdünnen dieser Stammlösung hergestellt. Die Acetaldehydlösungen wurden bei einer Temperatur von 10° bis 15°C aufbewahrt. Der Lösungstiter wurde mit Hilfe der jodometrischen¹ und Sulfitmethode¹⁰ bestimmt und zweibis dreimal täglich kontrolliert. Die 0,1M Hydroxylammoniumsulfat- und chloridlösung wurden durch Lösen der entsprechenden analysenreinen Substanzmenge in destilliertem Wasser und Auffüllen auf 1 Liter hergestellt. Der Lösungstiter wurde durch Titration mit Kaliumhexacyanoferrat(III) im alkalischen Medium¹¹ und durch Titration einer Fehlingschen Lösung¹² bestimmt. Bei allen übrigen verwendeten Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate.

Die potentiometrischen Titrations und Messungen wurden mit den Apparaten „Acidimeter AK“ (Druopta, Prag) und „Multoscop V“ (Laboratorní přístroje, Prag) durchgeführt. Als Elektroden dienten Glanzplatinindikatorelektroden und eine gesättigte Kalomelvergleichselektrode. Der Acetaldehyd wurde in einem geschlossenen, mittels eines Wasser-Eisgemisches gekühlten Schliffgefäß titriert. Das Volumen der zu titrierenden Lösung betrug 60–70 ml.

Acetaldehydbestimmung mit Hydroxylammoniumsulfat und -chlorid

Acetaldehyd reagiert mit Hydroxylammoniumsalzen unter Entstehen von Acetaldoxim nach der Gleichung



Mit Rücksicht auf den niedrigen Siedepunkt des Acetaldehyds wurde die Beständigkeit der wäßrigen Lösungen dieser Substanz überprüft. Wie festgestellt wurde, ist die Einhaltung einer Lösungstemperatur von 15°C für die Titration am geeignetsten. Bei dieser Temperatur sinkt die Acetaldehydkonzentration in der Lösung täglich um 0,6 Rel. %. Eine niedrigere Temperatur als 15°C ist nur bei längerem Aufbewahren der Acetaldehydlösungen angezeigt. Für die Titration kann sie nicht empfohlen werden, da sie die Oximationsreaktion verlangsamt. 17°C übersteigende Temperaturen verursachen ein schnelleres Absinken des Acetaldehydtiters. So betrug beispielsweise bei 19°C das Absinken des Titers 2 Stunden nach der Lösungsherstellung 0,22 Rel. %, nach 4 Stunden 0,67 Rel. % und nach 20 Stunden 1,80 Rel. %.

Wie festgestellt wurde¹³, ändert sich der Titer der Hydroxylammoniumchlorid- und -sulfatmaßlösung nach der Gleichgewichtseinstellung, d.i. nach ungefähr drei Wochen nur sehr wenig. Da sich Hydroxylamin im alkalischen Medium als freie

Base vorfindet, die mit Acetaldehyd, streng genommen, nicht augenblicklich reagiert, mußte festgestellt werden, wie schnell sich Hydroxylamin im zu titrierenden Medium zersetzt. Es wurde eine 0,1M-NH₂OH.HCl-Lösung hergestellt, deren Alkalität mit Kaliumhydroxid auf einen Wert von 0,8M gebracht wurde. Die Kaliumhydroxidkonzentration wurde so gewählt, daß sie den bei der Acetaldehydtitration herrschenden Optimalbedingungen entsprach.

Die Zeitabhängigkeit der Hydroxylaminbeständigkeit ist in Abb. 1 veranschaulicht. Wie aus der Abhängigkeit ersichtlich ist, verläuft die Zersetzung des Maßreagens knapp nach Lösungsalkalisierung verhältnismäßig langsam. Das Absinken des Titers ist erst nach 15 Minuten, wo es 0,20 Rel. % beträgt, wahrnehmbar, während es sich nach 30 Minuten auf 0,38 Rel. % und nach 50 Minuten auf 0,75 Rel. % beläuft. Die teilweise Hydroxylaminzerersetzung im alkalischen Medium hat demnach auf den quantitativen Verlauf der Oximationstiteration, die wesentlich schneller vor sich geht, keinen Einfluß.

Die Reaktion zwischen Hydroxylammoniumsulfat und -chlorid einerseits und Acetylaldehyd andererseits wurde in einer 0,2–4,6M Kaliumhydroxidlösung untersucht. Wie aus den gewonnenen Ergebnissen hervorgeht, verläuft die Oximation im Medium von 0,40–0,90M-KOH quantitativ. Das Optimalmedium für die Acetaldehydbestimmung liegt im Bereich von 0,60–0,90M-KOH, wo sich das Potential während der Titration innerhalb 20 Sekunden, in der Nähe des Äquivalenzpunktes innerhalb von ca. 2 Minuten einstellt. Bei der Hydroxylammoniumchloridtitration geht die Potentialeinstellung schneller vor sich. Das Potential des Wendepunktes liegt in der Umgebung von -0,200 V gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode. Der Richtungskoeffizient im Wendepunkt weist einen Wert von ungefähr 4500 auf (Abb. 2).

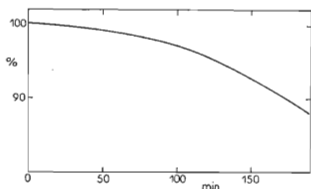


ABB. 1

Beständigkeit der 0,1M Hydroxylammoniumchloridlösung im Medium von 0,80M-KOH

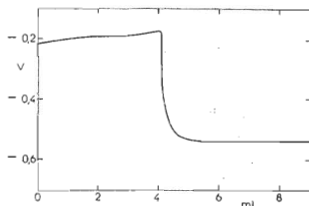


ABB. 2

Typische Titrationskurve des Acetaldehyds mit 0,1M Hydroxylammoniumsulfatlösung im Medium von 0,80M-KOH

In den übrigen Medien wurde kein quantitativer Oximationsverlauf erreicht. Die Reaktion verläuft langsamer und die Ergebnisse sind wenig reproduzierbar. Eine gewisse Besserung kann bei der Abkühlung der zu titrierenden Lösung durch langsame Zugabe des Maßreagens erreicht werden, die Hydroxylaminzerersetzung kann jedoch im alkalischen Bereich nicht verhindert werden.

Bei der Titration mit 0,1M Hydroxylammoniumsulfat- und -chloridmaßlösung wurden die besten Ergebnisse im Bereich der Kaliumhydroxidoptimalkonzentration für eine Menge von 5–15 mg Acetaldehyd gewonnen. Die Standardabweichung bei der Bestimmung von 8,80 mg Acetaldehyd für $n = 16$ beträgt $\pm 0,35\%$.

Kleine Acetaldehydmengen von 50 μg –1 mg wurden mit 0,01–0,001M Maßlösungen bestimmt. Sehr günstig verliefen die Titrationsen von 0,2–1 mg Acetaldehyd mit 0,01M Hydroxylammoniumchlorid- oder -sulfat, wo die Oximation im optimalen Medium schnell verläuft und die durch Verflüchtigung aus der Lösung verursachten Acetaldehydverluste vernachlässigbar sind. Die Potentialeinstellung in der Umgebung des Äquivalenzpunktes dauert hier nicht länger als ≈ 2 Minuten. Der Potentialsprung ist scharf und der Richtungskoeffizient im Wendepunkt weist einen Wert von ungefähr 5000 auf. Die Standardabweichung aus zehn Bestimmungen für 0,48 mg Acetaldehyd beträgt $\pm 0,25\%$.

Durch die Titration mit 0,001M Hydroxylammoniumsulfat- oder -chloridlösung können noch 50 μg Acetaldehyd mit einem Fehler von 3,5 Rel. % bestimmt werden. Die Reaktion verläuft in diesem Fall langsam und die Ergebnisse werden bereits teilweise von der Unbeständigkeit der Hydroxylammoniumsalze im alkalischen Medium beeinflusst. Der Verbrauch an Maßreagens wird besser aus der Differential-Titrationskurve abgelesen.

Bei der Bestimmung von 83 μg Acetaldehyd betrug der Bestimmungsfehler 2 Rel. %. Bei der Bestimmung von 140 μg ist der Potentialsprung genügend ausgeprägt, wobei der Wert des Richtungskoeffizienten im Äquivalenzpunkt in diesem Fall etwa 1000 beträgt.

Acetaldehydbestimmung in Gegenwart anderer Substanzen

Acetaldehyd wurde mit Hydroxylammoniumsulfat oder -chlorid in Gegenwart von Formaldehyd, Methanol, Äthanol, Ameisen- und Essigsäure, Aceton und desweiteren auch in Gegenwart von Sulfaten und Chloriden titriert. Sämtliche Bestimmungen wurden im Bereich der optimalen Lösungsalkalität durchgeführt.

Wie festgestellt wurde, werden weder die Bestimmungsergebnisse noch die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart eines zweihundertfachen Methanol- oder Äthanolüberschusses beeinflusst. Bei dreihundert- bis tausendfachem Methanol- oder Äthanolüberschuß wurden positive Fehler gefunden, die sich beim Methanol um ungefähr 2 Rel. % bewegten, beim Äthanol etwas niedriger waren und 0,8 bis 1 Rel. % betrugten. Die Reaktionsgeschwindigkeit und Größe des Potentialsprungs bleiben die gleichen

wie in Abwesenheit der Alkohole. Eine größere Menge beider Alkohole verursacht ein wesentlich höheres Ansteigen der positiven Fehler. Die Ergebnisse sind wenig reproduzierbar.

Durch Ameisensäure, bzw. durch das bei der Neutralisation entstehende Kaliumformiat wird die Acetaldehydbestimmung selbst in zweihundertfachem Überschuß nicht gestört. Bei Erhöhung des Gehaltes an diesen Substanzen in der zu titrierenden Lösung entstehen positive Fehler, die bei dreihundertfachem Überschuß ungefähr 1,5 bis 2% betragen und bei sechshundertfachem Überschuß Werte von ungefähr 5% erreichen.

Durch Essigsäure, bzw. Kaliumacetat, in verschiedenen Mengen bis zum zweihundertfachen Überschuß werden die Ergebnisse der Acetaldehydbestimmung nicht beeinflusst, es wird lediglich die Oximationsreaktion verlangsamt und der Potentialsprung verringert. Die Richtungskoeffizienten im Äquivalenzpunkt erreichen Werte von ungefähr 2500. Durch weitere Erhöhung des Gehaltes an diesen Substanzen entstehen positive Fehler, die sich bei tausendfachem Überschuß um 5 Rel. % bewegen. Die Ergebnisse sind jedoch wenig reproduzierbar und die Potentialeinstellung geht langsam vor sich.

Wiewohl Aceton mit Hydroxylamin langsam reagiert, wird es trotzdem teilweise gemeinsam mit Acetaldehyd titriert. Zuzufolge seiner geringfügigen Oximation beeinflusst es merklich die Potentialeinstellung, so daß diese beispielsweise beim Verhältnis des Acetons zum Acetaldehyd 1 : 1 in der Umgebung des Äquivalenzpunktes ungefähr 30 Minuten dauert. Aus diesem Grund kann die Bestimmung des Acetaldehyds neben Aceton oder gemeinsam mit ihm nicht durchgeführt werden.

Sehr gut kann jedoch Acetaldehyd mit Formaldehyd bestimmt werden. Die Titration mit Hydroxylammoniumchlorid oder -sulfat verläuft am besten im Medium von 0,6–0,8M-KOH bei der Temperatur von 15–17°C. Die Reaktion verläuft langsamer, als dies bei der Bestimmung der Aldehyde allein der Fall ist, die Hydroxylaminzersetzung macht sich jedoch noch nicht geltend. Die Form der Titrationskurve ist analog der Kurvenform des Acetaldehyds allein (Abb. 2), die Richtungskoeffizienten im Äquivalenzpunkt haben den Wert von ungefähr 3000. Die Standardabweichung aus acht Bestimmungen beträgt $\pm 0,30\%$. Im Medium mit niedrigerer oder höherer Alkalität stellt sich das Potential langsamer ein und der Bestimmungsfehler wächst zuzufolge des Einflusses der Hydroxylaminzersetzung im alkalischen Medium.

Die Acetaldehydbestimmungen wurden auch in Gegenwart von Sulfaten und Chloriden in verschiedenen Mengen bis zu gesättigten Lösungen durchgeführt. Chloride haben im gesamten Konzentrationsbereich keinen Einfluß auf die Korrektheit der Ergebnisse. Durch Sulfate wird die Bestimmung bis zum sechstausendfachen Überschuß nicht gestört. Größere Mengen verlangsamen die Oximation und verursachen dadurch Zersetzung des Maßreagens im alkalischen Medium.

Arbeitsgang bei der Acetaldehydbestimmung mit Hydroxylammoniumchlorid oder -sulfat: Die 50 µg—13 mg Acetaldehyd enthaltende Lösung wird mit 7—8 ml 30%iger Kaliumhydroxid-Lösung alkalisiert, mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 60 ml aufgefüllt und sofort auf eine Temperatur von 15—17°C abgekühlt. Es wird mit 0,001M bis 0,1M Hydroxylammoniumchlorid-, ggf. -sulfatlösung mit einer Glanzplatinindikator- und einer gesättigten Kalomelvergleichselektrode titriert. Das Maßreagens wird besser langsam, in der Umgebung des Äquivalenzpunktes tropfenweise, zugegeben.

DISKUSSION

Es wurde eine neue Methode zur maÑanalytischen Acetaldehydbestimmung ausgearbeitet, die als Fortsetzung der Untersuchung zur Nutzung der Hydroxylammoniumsalze in der MaÑanalyse anzusehen ist und auf der schnellen Oximationsreaktion des Acetaldehyds im alkalischen Medium beruht. Zur Verfolgung des Titrationsverlaufs kam mit Erfolg die potentiometrische Methode zur Anwendung. Als Indikatorelektrode wurde eine Glanzplatinelektrode vorgeschlagen, die augenblicklich auf die Änderung des Verhältnisses der Acetaldehyd- und Acetaldoximkonzentration vor dem Äquivalenzpunkt und auf die Änderung des Verhältnisses der Acetaldoxim- und Hydroxylaminkonzentration nach dem Äquivalenzpunkt reagiert. Die Reaktion des Acetaldehyds mit Hydroxylamin verläuft derartig schnell, daß die vom analytischen Gesichtspunkt aus die sehr vorteilhafte Durchführung der direkten Titration ermöglicht wird. Desweiteren wird bei der schnellen Reaktion die Möglichkeit von Fehlern, die durch Hydroxylaminzersetzung im zu titrierenden Medium verursacht werden könnten, vollkommen eliminiert. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, zersetzt sich Hydroxylamin im verwendeten alkalischen Medium deutlich erst nach 15 Minuten. Daher muß die festgestellte Grenze der Lösungsalkalität eingehalten und sämtliche Einflüsse, welche die zur Potentialeinstellung nötige Zeitdauer über die angeführte Grenze verlängern könnten, vermieden werden.

Die Acetaldehydbestimmung kann auch in Gegenwart hoher Methanol-, Äthanol-, Ameisen- und Essigsäure-, sowie Sulfat- und Chloridkonzentrationen verläßlich durchgeführt werden. Der Vorteil der vorgeschlagenen Methode beruht auch auf der Beständigkeit der Maßlösungen, die ihren Titer nach dreiwöchiger Gleichgewichtseinstellung nur sehr langsam ändern¹³, weiter auf der Einfachheit des Arbeitsganges und dem zweckmäßigen Indikationsvorgang, der eine schnelle Titrationsdurchführung verschiedener Acetaldehydmengen mit entsprechender Exaktheit gestattet.

LITERATUR

1. Romijn G.: Z. Anal. Chem. 36, 18 (1897).
2. Ponndorf W.: Ber. 64, 1913 (1931).
3. Ripper M.: Monatsh. 22, 1079 (1900).
4. Siggia S., Maxcy W.: Anal. Chem. 19, 1023 (1947).
5. Wanka J., Jureček M., Holánek F.: diese Zeitschrift 14, 162 (1949).

6. Eitel A.: *J. Prakt. Chem.* 159, 292 (1941).
7. Bryant W. H. D., Smith D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 57 (1935).
8. Veibel S.: *Acta Chem. Scand.* 1, 54 (1947).
9. Veibel S.: *Bull. Soc. Chim. France* 41, 1410 (1927).
10. Donnally L. H.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5, 91 (1933).
11. Vulterin J., Zýka J.: *Chem. listy* 48, 839 (1954).
12. Britton H. T. S., Königstein M.: *J. Chem. Soc.* 1940, 673.
13. Vulterin J.: *Sborník VŠCHT* 46, 77 (1970).

Übersetzt von K. Grundfest.