

Quantitative Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone

von

Dr. H. Strache.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 16. Jul 1891.)

Die Untersuchungen E. Fischer's¹ haben uns ein werthvolles Mittel an die Hand gegeben, die Aldehyde und Ketone durch die Bildung ihrer Phenylhydrazone qualitativ nachzuweisen. Substanzen, deren Phenylhydrazinverbindungen fest sind, können durch directe Wägung der letzteren mit einiger Annäherung auch quantitativ bestimmt werden. Die Aldehyde und Ketone der Fettreihe liefern jedoch zumeist ölige Hydrazone, und ist das Trocknen und Wägen derselben wohl mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Zufolge einer Anregung des Herrn Prof. Benedikt habe ich es daher unternommen, eine Methode ausfindig zu machen, welche ermöglicht, die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Aldehyde und Ketone quantitativ zu verfolgen, auch wenn die gebildeten Hydrazone sich überhaupt nicht oder nicht in wägbarer Form abcheiden. Es sollte dies anfänglich durch acidimetrische Bestimmung der bei der Einwirkung eines Ketones auf ein Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsäurem Natron jedenfalls frei werdenden Essigsäure geschehen. Leider konnte kein Indicator gefunden werden, der in diesem Gemische

¹ Berl. Ber., XVII, 572.

den Übergang genügend scharf anzeigt.¹ Ebenso blieben andere Versuche zur Bestimmung der frei gewordenen Essigsäure² erfolglos.

Freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung lässt sich unter Anwendung von Methylorange als Indicator mit Salzsäure titrieren, doch ist der Übergang bei Gegenwart anderer Substanzen kein scharfer. Immerhin konnte hiemit nachgewiesen werden, dass freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auch bei Anwendung eines grossen Überschusses nicht quantitativ auf Aceton und auf Traubenzucker reagirt. Die Menge des zur Bildung des Hydrazones verbrauchten Phenylhydrazins ist von der Dauer des Erhitzens und von der Temperatur abhängig; sie betrug:

Für Aceton:

Art des Erwärmens	Dauer des Erwärmens	Procente des nach der Theorie berechneten Phenylhydrazinverbrauches
Bei gewöhnlicher Temperatur . . .	—	47—51
Wasserbad	10 Minuten	65—67
Wasserbad	4 Stunden	77
Im Druckfläschchen bei 100 bis 120°	1 Stunde	69—88

Für Glucose:

Bei gewöhnlicher Temperatur . . .	—	0
Kochen unter Rückfluss	2 Stunden	64·5
Druckfläschchen bei 120°	2 $\frac{1}{2}$ Stunden	85

¹ Es wurden versucht: Lackmus, Phenolphthaleïn, Methylorange, Fluoresceïn, Galleïn, Kongoroth, Lackmoid, Hämatoxylin.

² Lösen von Ca CO₃ in dem Reaktionsgemische und Zurückwägen des Ungelösten; Zusatz von titrimt Ammoniak und Abdestilliren des Überschusses; Zusatz einer bestimmten Menge freien Phenylhydrazins, Ausschütteln des Überschusses mit Äther, der ätherischen Lösung mit titrirter Schwefelsäure und Zurücktitrieren des Überschusses der letzteren.

Da die Titration mit Salzsäure bei Gegenwart von Essigsäure oder essigsauerm Natron nicht durchführbar ist und doch die Anwesenheit eines dieser Körper wesentlich zur Vervollständigung der Reaction nothwendig zu sein scheint, so war ich gezwungen, eine andere Art der Bestimmung des überschüssig zugesetzten Phenylhydrazins zu suchen.

E. v. Meyer¹ verwendet eine jodometrische Methode, die, wie ich mich überzeugt habe, für freies oder salzsaures Phenylhydrazin sehr gute Resultate liefert, jedoch für ein Gemisch von salzsaurem Salz mit essigsauerm Natron zu niedrige Zahlen (66.1 — 67.6% statt 72.8%) gibt.

Dagegen ist das Verhalten des Phenylhydrazins und seiner Salze gegen Fehling'sche Lösung gut zur quantitativen Bestimmung des ersteren neben den verschiedensten anderen Substanzen verwendbar.

1 Mol. $C_6H_5NH.NH_2$ reducirt nicht ganz 3 Mol. CuO (gefunden 211.0 , 212.3 , 208.7% des angewandten Phenylhydrazins an CuO , berechnet 219.4), und bei Anwendung eines Überschusses von Fehling'scher Lösung entweicht sämmtlicher Stickstoff gasförmig und kann aufgefangen und gemessen werden. Wendet man siedend heisse Fehling'sche Lösung an, so erfolgt die Gasentwicklung rasch und glatt.

Quantitative Bestimmung des Phenylhydrazins.

Ich verwende zur Zersetzung den beigezeichneten Apparat, bestehend aus einem 100 cm^3 fassenden, in 0.2 cm^3 getheilten Messrohr mit angeschmolzenem Glashahn und Trichter und einer 150 — 200 cm^3 fassenden kugelförmigen Erweiterung am unteren Ende. Der Apparat wird am bequemsten durch Aufsaugen mittelst der Pumpe mit Quecksilber bis zum Hahn gefüllt, die Phenylhydrazin enthaltende, heisse oder kalte Lösung in den Kugeltrichter gebracht, durch Öffnen des Hahnes eingelassen und mit heissem Wasser nachgespült.

Die Fehling'sche Lösung wird durch Mischen von 50 cm^3 einer Kupfervitriollösung ($70\text{ g } CuSO_4 + 5\text{ H}_2O$ im Liter) mit 50 cm^3 einer alkalischen Seignettesalzlösung (350 g Seignette-

¹ Journ. f. prakt. Ch., 36 (N. F.), 115.

salz und 260 g KOH im Liter) hergestellt, zum Sieden erhitzt und auf ähnliche Weise eingeführt. Es beginnt sogleich eine lebhaft Gasentwicklung unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Die gesammte wässrige Flüssigkeit muss in der unteren Kugel Platz finden und muss nach Beendigung der Reaction im durchfallenden Lichte deutlich blau gefärbt erscheinen; ist sie farblos oder grünlich, so ist eine neue Quantität Fehling'scher Lösung zuzusetzen. Man verdrängt dann zur bequemeren Handhabung des Apparates das in der Kugel befindliche Quecksilber durch Zufließenlassen von kaltem Wasser, bringt den Apparat in Wasser, worauf die specifisch schwerere Fehling'sche Lösung ausfließt und Wasser dafür eintritt, und liest nach zwei Stunden ab.

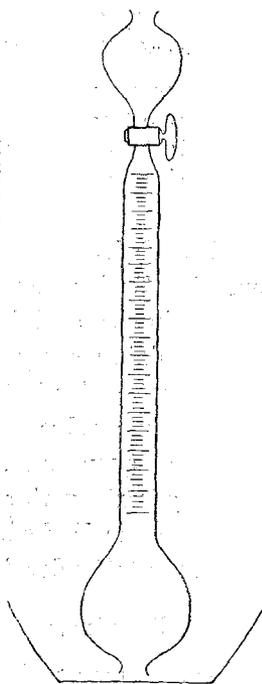


Fig. 1.

Reines salzsaures Phenylhydrazin¹ lieferte die nachstehenden Resultate:

s g Substanz ergaben *V* cm³ Stickstoff bei *t*° und *B*₀ mm Barometerstand; *N* = Gewicht des entwickelten Stickstoffes.

	<i>s</i> g	<i>V</i> cm ³	<i>t</i> °	<i>B</i> ₀ mm	<i>N</i> g	gefunden % N		berechnet	
I.	0.1107	18.6	12.5	742.0	0.0215	19.41	Mittel nach Kjeldahl	nach der Formel C ₆ H ₅ NH. NH ₂ .HCl	
II.	0.0387	14.9	18.0	742.0	0.0168	18.95			
III.	0.2914	48.8	20.5	743.4	0.0546	18.71			
IV.	0.5508	95.2	15.5	743.4	0.1087	19.75			
V.	0.3787	67.1	18.8	747.0	0.0758	19.03			
VI.	0.4564	78.4	18.8	748.0	0.0886	19.5			
VII. ²	1.1724	103.02	19.3	752.4	0.1170	19.95			19.33

¹ Eine Chlorbestimmung gab 24.39% Cl. (ber. 24.53).

² Das salzsaure Phenylhydrazin wurde bei der Bestimmung VII mit 1.5 g essigsäurem Natron circa 1 Stunde am Wasserbade erwärmt, auf 100 cm³ verdünnt und 50 cm³ davon im Apparat zersetzt.

Die Untersuchung einer Lösung von freiem Phenylhydrazin in Alkohol ergab (s = angewendetes Volum der Lösung):

	$s \text{ cm}^3$	$V \text{ cm}^3$	t°	$B_0 \text{ mm}$	$N \text{ g}$	gefunden $\%$ Phenylhydrazin	
I.	3.00	44.8	15.7	741.2	0.0509	6.53	nach der Methode von E. v. Meyer
II.	4.45	67.2	18.5	742.5	0.0756	6.54	
III.	4.11	61.0	18.5	745.4	0.0688	6.44	

Die Hydrazone der Aldehyde und Ketone, sowie die Osazone der Zuckerarten reduciren Fehling'sche Lösung nicht, entwickeln also auch keinen Stickstoff; die vorstehende Methode erschien daher geeignet, die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Aldehyde oder Ketone zu studiren.

Wie die folgende Untersuchung zeigt, verläuft dieselbe annähernd quantitativ, in mehreren Fällen wurde etwas mehr Phenylhydrazin verbraucht, als der Theorie entspricht. Immerhin dürfte die Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone verwendbar sein.

Bestimmung des Carbonylsauerstoffes.

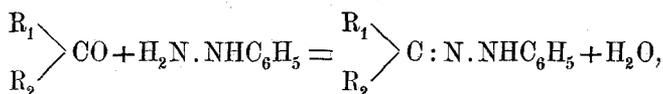
Die zu untersuchende Substanz (0.1—0.5 g) wird in einem 100 cm^3 -Kolben mit einer genau gewogenen Menge von reinem salzsauren Phenylhydrazin in nicht zu grossem Überschuss und dem 1.5fachen Gewichte krystallisirten essigsäuren Natrons versetzt, bis nahezu 100 cm^3 mit Wasser aufgefüllt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke, hebt 50 cm^3 der Flüssigkeit heraus und bringt dieselben im oben beschriebenen Apparat mit heisser Fehling'scher Lösung zusammen.

Die Menge des Hydrazinsalzes ist womöglich so zu bemessen, dass thunlichst wenig Stickstoff entwickelt wird, da im gegen-theiligen Falle der Fehler bei der Reduction des Gasvolumens zu gross werden kann.

Aus dem auf 0° und 760 mm reducirten Volumen V_0 berechnet sich der Gehalt an Carbonylsauerstoff wie folgt:

1 g reines, salzsaures Phenylhydrazin entwickelt 154.63 cm^3 Stickstoff (0° , 760 mm). Daher wäre $g \cdot 154.63$ das aus dem an-

gewandten Gewichte g des Hydrazinsalzes resultierende Volum Stickstoff. Ein Atom Carbonylsauerstoff verbraucht zur Bildung eines Hydrazones ein Molekül Phenylhydrazin:



für je 1 Atom (15·96 Gewichtstheile) desselben werden daher um 2 Atome (28·02 Gewichtstheile) Stickstoff weniger entwickelt, als bei Abwesenheit des Ketones. Da aber von 100 cm^3 nur 50 cm^3 verwendet wurden, so ist

$$g \cdot 154 \cdot 63 - 2V_0$$

das vom Keton zurückgehaltene Volum und

$$(g \cdot 154 \cdot 63 - 2V_0) \cdot 0 \cdot 0012562 \text{ g}$$

das zurückgehaltene Gewicht Stickstoff. Daraus ergibt sich der procentische Gehalt an Carbonylsauerstoff:

$$O = (g \cdot 154 \cdot 63 - 2V_0) \cdot 0 \cdot 0012562 \cdot \frac{15 \cdot 96}{28 \cdot 02} \cdot \frac{100}{s} \%$$

oder

$$O = (g \cdot 154 \cdot 63 - 2V_0) \frac{0 \cdot 07178}{s} \%$$

wenn s das Gewicht der angewandten Substanz bezeichnet.

In der nachstehenden Tabelle sind die bisher erhaltenen Resultate zusammengefasst.

Substanz	Formel	s g	g g	V_{cm^3}	t°	B_0 mm	$g \cdot 154 \cdot 63 - 2V_0$	% O	
								gef.	ber.
Phtalaldehyd-säure ¹	$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ + H_2O \\ CHO \end{matrix} \right.$	0·2687	0·4309	18·5	19·7	747·5	33·2	8·87	9·52
Opiansäure ¹	$C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ COOH \\ CHO \end{matrix} \right.$	0·5028	0·7808	36·3	23·8	746·1	56·9	8·12	7·61

¹ Herr Prof. Goldschmiedt hatte die Freundlichkeit, mir Proben dieser Substanzen zu überlassen.

² Die Säurezahl (gef. 325) bestätigte die Anwesenheit eines Moleküls Krystallwasser (ber. für $C_8H_6O_3$ 373, für $C_8H_6O_3 + H_2O$ 333).

Substanz	Formel	s g	g g	Vcm ³	t°	B ₀ mm	g.154.63 -2V ₀	% O	
								gef.	ber.
Glycol- schweflig- saures Natron ¹	CHO 2NaHSO ₃ CHO	0.4051	1.0823	55.8	19.0	747.5	66.0	11.85	12.02
Aceton ² Sd. 56—58° bei 740 mm	(CH ₃) ₂ CO	0.3442	1.2196	35.0	22.0	744.4	126.8	26.44	27.59
Acetophenon Sd. 198—204°	CH ₃ .CO.C ₆ H ₅	0.2847	0.8446	39.5	17.4	748.0	58.8	14.82	13.33
		0.4007	1.0044	42.7	19.2	744.2	78.9	14.13	
		0.3972	1.0434	45.7	19.4	744.2	79.5	14.62	
Papaveraldin ³	C ₆ H ₃ (OHC ₃) ₂ CO C ₉ H ₄ N(OCH ₃) ₂	0.3802	0.4313	9.1	20.5	744.4	26.2 ⁴	4.95	4.53
Acetessigester Sd. 175—181°	CH ₃ CO CH ₂ .COOC ₂ H ₅	0.4034	0.5971	6.3	23.4	746.2	81.1	14.43	12.31
		0.3862	0.6827	16.2	23.8	744.4	77.2	14.35	
Dioxywein- säure	CO.COOH +2H ₂ O CO.COOH	0.2841	0.8254	27.7	19.8	747.3	78.0	19.71	17.58

Quantitative Bestimmung des Acetons.

Das Verfahren eignet sich zur quantitativen Bestimmung des Acetons. Man verwendet eine solche Menge der zu unter-

¹ Herr Prof. Goldschmiedt hatte die Freundlichkeit, mir Proben dieser Substanzen zu überlassen.

² Das Aceton wurde in einem dünnwandigen Glaskügelchen gewogen und in einer Porzellanschale unter der wässrigen Lösung des Hydrazinsalzes und des essigsäuren Natrons mittelst eines Pistilles zerdrückt, im 100 cm³-Kolben erwärmt und dann wie oben weiter behandelt. Die Differenz von 1.15% ist erklärlich, da auch bei dieser Einführung des reinen Acetons ein kleiner Verlust durch Verdunsten (erkennbar durch den Geruch) unvermeidlich ist. Wie weiter unten gezeigt werden soll, wurden mit wässrigen Lösungen von Aceton gute Resultate erhalten.

³ Das Papaveraldin (wasserunlöslich) wurde in starker Essigsäure gelöst, auf 250 cm³ verdünnt, davon 50 cm³ genommen. Daher ist hier die in Reaction getretene Stickstoffmenge: g.154.63—5V₀.

suchenden Lösung, dass womöglich 0.1—0.5 g Aceton vorhanden sind, aber nicht mehr als 100 cm³. Im Übrigen verfährt man wie bei der Bestimmung des Carbonylsauerstoffes. Der Gehalt an Aceton (A) in Grammen ausgedrückt ergibt sich dann aus der Formel:

$$A = (g \cdot 154 \cdot 63 - 2V_0) \cdot 0 \cdot 0012562 \frac{57 \cdot 87}{28 \cdot 02} g,$$

worin 57.87 das Moleculargewicht des Acetons ausdrückt, oder

$$A = (g \cdot 154 \cdot 63 - 2V_0) \cdot 0 \cdot 002595 g.$$

Die Methode ist noch bei sehr grosser Verdünnung brauchbar, und Spuren von Aceton können sicher neben anderen Substanzen (Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure etc.) nachgewiesen werden. Die Resultate der Analysen mehrerer Lösungen von 3.14—0.00314% Acetongehalt sind:

(s = angewendetes Volum der Lösung, die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie auf Seite 527.)

s cm ³	g g	V cm ³	t°	B ₀ mm	g.154.63—2V ₀	% Aceton gefunden
10	1.1424	28.0	17.9	751.3	125.7	3.26
10	1.3886	53.0	18.9	753.4	118.7	3.08
50	0.2032	8.7	19.3	753.3	15.6	0.0810
100	0.0220	1.2	17.5	752.4	1.2	0.0031

nach der Methode von Messinger:¹ 3.14

0.0628²

0.00314

Voraussichtlich ist diese Art der Acetonbestimmung überall anwendbar, wo keine anderen Ketone oder Aldehyde und keine oxydirend auf das Phenylhydrazin einwirkenden Substanzen vorhanden sind, und dürfte sich dieselbe namentlich bei der Analyse des Holzgeistes, des Harnes u. dergl. bewähren, denn die Messinger'sche Methode, welche auf der massanalytischen Bestimmung der zur Bildung von Jodoform nöthigen Jodmenge

¹ Berl. Ber., XXI, 3366.

² Enthielt ausserdem 2% Alkohol.

beruht, ist nur bei Abwesenheit solcher Substanzen, die in alkalischer Lösung mit Jod reagiren, verwendbar, wesshalb in vielen Fällen eine vorhergehende Isolirung des Acetons durch Destillation nöthig ist.¹

Andere Ketone und Aldehyde (Acetaldehyd, Chloral, Ameisensäure [?]) werden sich vermuthlich auf gleichem Wege quantitativ bestimmen lassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹ Einfluss des Äthylalkohols, siehe Chem. Ztg., 1891.
