

Verbesserungen an der Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs und des Acetons

von

Dr. H. Strache.

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

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1892.)

Vor Kurzem¹ veröffentlichte ich eine, über Anregung des Herrn Prof. Benedikt ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone. Sie beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf dieselben und der quantitativen Ermittlung des Überschusses durch Oxydation des letzteren mit Fehling'scher Lösung, indem der dabei freiwerdende Stickstoff gemessen wird. Die Genauigkeit der Methode liess jedoch viel zu wünschen übrig; namentlich nöthigte mich eine Reihe, am Schluss dieser Mittheilung zusammengestellter Versuche, deren Resultate oft Abweichungen bis über zwei Procent zeigten, an eine Verbesserung der Methode zu schreiten.

Meine erneuten Untersuchungen haben ergeben, dass die erwähnte Methode im Wesentlichen mit zwei Fehlerquellen behaftet war, die allerdings, nach entgegengesetzten Richtungen wirkend, sich gegenseitig annähernd aufhoben und deshalb nicht leicht zu entdecken waren, jedoch die Unsicherheit des Resultates bedingten.

¹ Monatshefte für Chemie, XII, 524.

E. Fischer hat nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Phenylhydrazins mit kalter Fehling'scher Lösung Anilin gebildet werde. Kalte Fehling'sche Lösung konnte demnach sicher nicht allen Stickstoff des Phenylhydrazins frei machen, also war es von Vortheil, die Temperatur bei der Zersetzung des Phenylhydrazins möglichst hoch zu wählen.

Der in meiner ersten Abhandlung beschriebene Apparat gestattet jedoch nicht, beide Flüssigkeiten (Phenylhydrazinlösung und Kupferlösung) siedend heiss zu verwenden. Ich habe daher versucht, den Stickstoff durch Einfliessenlassen der zu untersuchenden Lösung in kochende Fehling'sche Lösung in einem weiter unten zu beschreibenden Apparate frei zu machen. In der That zeigte es sich, dass dann beträchtlich grössere Mengen Stickstoff entwickelt werden, dass hiemit die Zersetzung nach dem erst angegebenen Verfahren keine vollständige war.

Verwendet man nun aber reines salzsaures Phenylhydrazin und nimmt die Ablesung des entwickelten Gasvolumens und dessen Reduction auf 0° und 760mm wie gewöhnlich unter Berücksichtigung von Temperatur, Barometerstand und Tension des Wasserdampfes vor, so findet man stets zu viel Stickstoff.

Die Ursache dieser Erscheinung ergab sich bald bei der genaueren Betrachtung der Oberfläche des das Gas absperrenden Wassers. Dort ist ein kleines Tröpfchen einer öligen Flüssigkeit bemerkbar; eine Untersuchung über die Einwirkung der Fehling'schen Lösung auf Phenylhydrazin, die ich in Gemeinschaft mit Herrn stud. chem. M. Kitt ausgeführt habe und die anschliessend an diese Abhandlung mitgetheilt wird, hat uns gezeigt, dass dieses Tröpfchen Benzol ist, welches vermöge seiner hohen Dampftension das Gasvolum beträchtlich vermehrt.

In der That wird das Volum durch Zusatz von Benzol kaum vergrössert; dies beweist, dass die hohe Tension des Benzoldampfes bereits vorhanden ist.

Um den einen Fehler (unvollständige Zersetzung) zu beseitigen und den anderen (Tension des Benzoldampfes) unschädlich zu machen, verfare ich wie folgt.

200 cm^3 der Fehling'schen Lösung (100 cm^3 Kupferlösung, 100 cm^3 alkalische Seignettesalzlösung). werden in einem etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 l fassenden Kolben *A* zum Sieden erwärmt und aus dem Kolben *B* ein heftiger Strom von Wasserdampf eingeleitet, um das durch die Ausscheidung des Kupferoxyduls bedingte lästige Stossen zu vermeiden. Sobald ein starker Dampfstrom dem Entbindungsrohre *R* entweicht, wird dasselbe

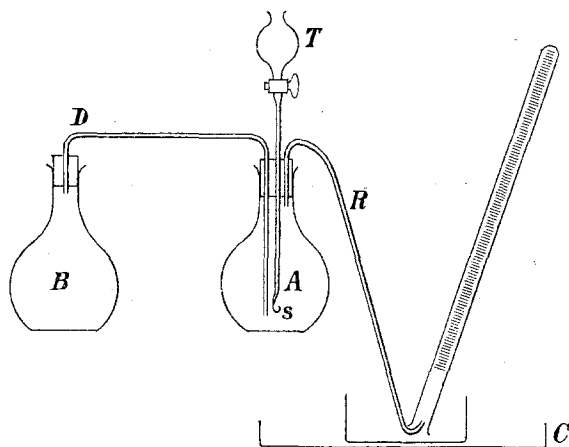


Fig. 1.

unter Wasser gebracht und das Kochen fortgesetzt, bis alle Luft aus dem Apparate durch Wasserdampf verdrängt ist. Damit dies rasch geschehe, sollen die Rohre *D* und *R* nicht weiter als bis zum Rande in die entsprechenden Pfropfen eingesteckt sein. Trotzdem bleibt es aber unmöglich, die letzten Reste der Luft auszutreiben; der dadurch entstehende Fehler kann jedoch vermittelt einer blinden Probe beseitigt werden. Ich komme später nochmals darauf zurück.

Nach dem Aufsetzen des Messrohres kann nun die Phenylhydrazin enthaltende Lösung durch den Hahntrichter *T*, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparates mit Wasser gefüllt wurde, eingelassen werden. Das Trichterrohr ist am unteren Ende (*s*) ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen in dasselbe zu vermeiden. War

die einflussende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst durch die plötzliche Abkühlung das Sperrwasser zurücksteigen könnte.

Die Ausscheidung des Kupferoxyduls beginnt sofort unter Aufschäumen. Der Trichter wird zweimal mit heissem Wasser nachgespült. Bei genügend heftigem Kochen erfolgt die Abspaltung und Verdrängung des Stickstoffs (bis auf die wiederum nicht zum Verschwinden zu bringenden kleinen Bläschen) durch Wasserdampf so rasch, dass die ganze Operation nur 2 bis 3 Minuten beansprucht. Das Messrohr wird nun in kaltes Wasser gebracht. Um es bequem aus der Wanne, dessen Wasser sich durch den Dampf beträchtlich erhitzt hat, nehmen zu können, verdrängt man letzteres durch kaltes Wasser. Die flache Tasse C nimmt das überlaufende warme Wasser auf.

Nach Beendigung einer jeden Bestimmung kann sofort mit der nächsten begonnen werden, wenn man ein neues Messrohr aufsetzt, ohne dass der Apparat auseinandergenommen werden müsste, denn 200 cm^3 Fehling'scher Lösung reichen vollständig hin, um 150 cm^3 Stickstoff frei zu machen, also bequem für 3 bis 4 Carbonylbestimmungen.

Um sicher zu sein, dass das Gasvolum mit Benzoldampf gesättigt ist, lässt man mittelst einer unten umgebogenen Pipette einige Tropfen Benzol in dem Messrohr aufsteigen, bringt in einen Raum von möglichst gleichmässiger Temperatur, lässt einige Stunden stehen und liest ab.

Die Reduction des Volums auf 0° und 760 mm Druck geschieht dann unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes, vermehrt um die des Wasserdampfes.

Nach Regnault beträgt die Tension des Benzoldampfes bei

15°	60·0 mm,
20°	76·3,
25	96·1;

die folgende Tabelle wurde durch Interpoliren und Hinzuzählen der entsprechenden Wassertension berechnet.

Temperatur	Tension: Benzol+Wasser
15°	72·7 mm
16	76·8
17	80·9
18	85·2
19	89·3
20	93·7
21	98·8
22	103·9
23	109·1
24	114·3
25	119·7

Einige Versuche zur Gehaltsbestimmung einer Lösung von freiem Phenylhydrazin in verdünntem Alkohol ergaben die nachstehenden Resultate.¹

Ich verwendete je 10 cm^3 der Lösung. Beim Versuche IV erhitze ich vor Ausführung der Bestimmung die Phenylhydrazinlösung 10 Minuten lang im offenen Becherglase am Wasserbad, um mich davon zu überzeugen, dass sich unter diesen Umständen kein Hydrazin verflüchtigt.

Zum Versuche V wurde die Lösung mit 0·5 cm^3 Eisessig 10 Minuten, bei VI mit 2·5 cm^3 Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde am Wasserbade erwärmt, um zu erkennen, dass auch dieser ohne Einwirkung sei.

- V = abgelesenes Volum,
 t = Temperatur,
 Bo = Barometerstand,
 N = Gewicht des entwickelten Stickstoffs.

¹ Es wurde vor der Ablesung kein Benzol zugesetzt, sondern angenommen, dass das Gas schon mit Benzoldampf gesättigt sei. Die Resultate dürften daher um Weniges zu niedrig sein, und besitzen noch nicht die wünschenswerthe Genauigkeit.

	$V \text{ cm}^3$	t°	$Bo \text{ mm}$	$N \text{ g}$	% Phenylhydrazin
I	31.7	15.8	} 748.5	0.03329	1.285
II	31.9	15.8		0.03354	1.294
III	33.7	20.0		0.03404	1.313
IV	34.2	20.0		0.03455	1.333
V	36.7	21.2		0.03656	1.412
VI	31.5	16.8		0.03267	1.261

Reines salzsaures Phenylhydrazin lieferte bei der Zersetzung nach dieser Methode die folgenden Zahlen.

g = Gewicht des verwendeten salzsauren Phenylhydrazins,

V_0 = reducirtes Volum,

V_0' = reducirtes Volum, berechnet auf 1 g salzsaures Phenylhydrazin.

Die übrigen Bezeichnungen wie bei der vorhergehenden Tabelle.

	g	$V \text{ cm}^3$	t°	$Bo \text{ mm}$	$V_0 \text{ cm}^3$	V_0'		% N	
						gef.	ber.	gef.	ber.
I	0.4164	82.8	19.8	752.0	67.0	160.8		20.2	
II	0.5523	106.0	19.8	752.0	85.7	155.2		19.5	
III	0.3687	73.5	20.2	754.2	59.5	161.3	(gefunden im Mittel: 159.7)	20.3	19.4
IV	0.3967	78.3	20.2	754.2	63.3	159.7		20.1	
V	0.1715	33.0	18.2	757.0	27.3	159.2		20.0	
VI	0.0834	16.2	18.2	757.0	13.4	161		20.2	
VII	0.3062	59.7	18.2	757.0	49.4	161.4		20.3	
VIII	0.3974	76.3	18.2	757.0	63.2	158.9		20.0	

Es werden also auf diese Weise sehr constante, wenn auch etwas zu hohe Resultate erhalten; dieser letztere Fehler ist durch die oben erwähnte unvollkommene Verdrängung der Luft bedingt, lässt sich aber für die Bestimmung des Carbonylsauer-

stoffs unschädlich machen, wenn man nicht die nach der Theorie berechnete, aus 1 g salzsaurem Phenylhydrazin entwickelte Stickstoffmenge (154·6) der Berechnung zu Grunde legt, wie dies früher geschah, sondern dieselbe für einen gegebenen Apparat unter gegebenen Bedingungen durch eine blinde Probe ermittelt (im vorliegenden Falle also 160 cm^3) und dann annähernd gleiche Mengen salzsauren Phenylhydrazins zur Einwirkung auf die Aldehyde und Ketone verwendet.

Alle übrigen, hier nicht besprochenen Operationen zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs bleiben die gleichen, wie bei der erst angegebenen Methode.

Ich stelle im Folgenden die Resultate zusammen, die ich mit diesem abgeänderten Verfahren erhalten habe.

s = Gewicht der Substanz,

g = Gewicht des salzsauren Phenylhydrazins.

Substanz	Formel	Lösungsmittel	s	g	V	t	Bo	$g \cdot 160$ — 2 Vo	% O	
									gefunden	berechnet
Aceton. Aus der Bisulfid- verbindung dar- gestellt	$(CH_3)_2CO$	Wasser	0·792	2·8201	89·2	17·4	745	305·1	27·65	
			0·792	2·9812	52·41	17·4	745	305·31	27·67	27·59
			0·792	3·1276	57·81	17·4	745	311·11	28·19	

1 Von der auf 100 cm^3 verdünnten Reaktionslösung wurden nur 25 cm^3 zur Zersetzung verwendet, daher ist hier einzusetzen: $g \cdot 160 - 4 Vo$.

Substanz	Formel	Lösungsmittel	s	g	V	t	Bo	g. 160 —2 Vo	% O	
									gefunden	berechnet
Cuminal	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CHO} \end{array}$	ohne Lösungsmittel	0.2663	0.6560	38.7	15.6	748	40.2	10.88	10.81
			0.2247	0.5948	36.5	15.6	748	34.1	10.89	
			0.3790	0.7627	40.8	15.6	748	53.7	10.17	
		0.2143	0.5036	32.1	19.8	748	29.0	9.71		
		0.2844	0.6256	37.6	19.8	748	39.7	10.02		
		0.3278	0.6124	32.2	19.8	748	46.1	10.09		
Piperonal	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Alkohol	0.2259	0.5720	36.1	17.6	743	32.7	10.89	
			0.2149	0.6806	48.9	17.6	743	29.2	9.76	
			0.2442	0.5609	33.8	17.6	743	34.6	10.17	
			0.2926	0.5292	25.6	16.2	762	41.1	10.08	
Benzoin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH} \end{array}$	Alkohol verdünnte Essigsäure	0.2370	0.5136	34.5	17.0	762	24.0	7.27	7.55
			0.2802	0.5814	37.8	17.0	762	29.2	7.48	

Zimmtaldehyd- schwefligsaures Natron	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}-\text{CHO} \\ \cdot \text{NaHSO}_3 \end{array}$	Alkohol	0·1564	0·4120	61·01	16·0	762	14·01	6·43	6·78
Condensations- product des Acet- aldehyds, darge- stellt von A. v. Bitho und Zeisel ²	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$?	Alkohol	0·8158	1·1001	36·8	19·6	744	117·1	10·30	für 1 O
		verdünnte Essigsäure	0·5225	0·6368	21·5	19·6	744	67·5	9·28	9·64
		ohne Lösungs- mittel	0·4624	0·7344	31·7	18·8	745	66·2	10·28	

Merkwürdige Resultate ergaben Benzil und Benzophenon. Beide gaben bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel gerade die Hälfte der berechneten Menge an Carbonylsauerstoff. Beim Benzil ist dies vielleicht dadurch zu erklären, dass eben nur eine der beiden Ketongruppen in Reaction tritt, auch wurde bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel die »Carbonylzahl« (gefundene Procente Carbonylsauerstoff)

¹ Es wurde die *gesamte* Reactionslösung zersetzt, daher: *g.* 160—*Vo.*

² Siedepunkt 159—163° bei 16·5 *mm* Druck. Noch nicht veröffentlicht; Herr Prof. Zeisel hatte die Freundlichkeit, mir diese Substanz zur Untersuchung zu übergeben. Die beiden ersten Zahlen sind bei $\frac{1}{4}$ stündigem, die letzte bei zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Beim Kochen mit absolutem Eisessig wurden die Zahlen 13·78 und 14·65 % O erhalten.

etwas erhöht, noch mehr beim Kochen mit concentrirtem Eisessig unter Zusatz von Chlorzink, doch sind diese letzteren Zahlen nicht verlässlich, weil salzsaures Phenylhydrazin allein unter diesen Umständen auch ein wenig angegriffen wird, wie ein besonderer Versuch zeigte.

Bei Benzophenon hingegen bleibt das merkwürdige Verhalten einstweilen ohne Erklärung.

Zu den nachstehenden Angaben über Benzil und Benzophenon ist noch zu bemerken, dass die Dauer des Erhitzens bei den einzelnen Proben zwischen $\frac{1}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden variierte, jedoch ein wesentlicher Einfluss der Zeit auf das Ergebniss nicht beobachtet wurde.

Substanz	Formel	Lösungsmittel	s	g	V	t	Bo	d. ₄ ¹⁶⁰ —2 V ₀	% O	
									gefunden	berechnet
Benzil Verbrennung: 79·58% C. 5·14% H, berechnet: 80·00% C. 4·76% H	(C ₆ H ₅) ₂ (CO) ₂	Alkohol	0·2651	0·5964	39·6	17·6	762	29·1	7·88	für 1 O: 7·62
			0·2053	0·6422	52·0	17·0	740	17·9	6·26	
			0·3196	0·5521	32·8	16·0	743	34·0	7·63	
		in wenig Eis- essig gelöst, mit wässriger Ph.-Lösung er- wärmt	0·1708	0·7050	54·4	17·6	762	21·6	9·08	
			0·3284	0·5045	26·6	17·6	734	38·0	8·30	
			0·2970	0·6548	39·3	17·6	734	41·6	10·05	
			0·2850	0·6033	36·2	17·6	734	38·4	9·67	

Benzil Verbrennung: 79·58% C. 5·14% H, berechnet: 80·00% C. 4·76% H	$(C_6H_5)_2(CO)_2$	beides in Eis- essig gelöst, mit 5 g trocke- nem NaAc ge- kocht	0·2931	0·6144	38·1	19·8	742	37·4	9·16	für 2 O: 15·24
		ebenso mit 1 g NaAc und 1 g ZnCl ₂	0·2873	0·6370	36·2	19·8	742	44·2	11·04	
		Ebenso mit: 2 g ZnCl ₂	0·2676	0·6181	32·7	18·8	755	45·2	12·12	
		5 g ZnCl ₂	0·2354	0·6577	37·4	18·8	755	48·8	13·35	
		10 g ZnCl ₂	0·3086	0·5136	14·0	18·8	755	59·2	13·77	
		Alkohol	0·3223	0·5534	42·5	18·8	762	18·0	4·01	
			0·3654	0·6626	52·0	17·0	740	21·1	4·14	
		in wenig Eis- essig gelöst, mit wässriger Ph.-Lösung er- wärmt	0·3908	0·5334	37·4	18·8	762	23·3	4·28	
			0·3750	0·7570	60·2	17·0	740	22·8	4·36	
		Benzophenon Verbrennung: gefunden 85·62% C 5·76% H, berechnet 85·7 % C 5·5 % H	$(C_6H_5)_2CO$							

Von Interesse wäre es auch, das Verhalten von Phloroglucin und Hexamethylphloroglucin zu Phenylhydrazin genauer zu verfolgen. Ich habe jedoch nur vier Versuche angestellt, die mir zeigten, dass beide darauf einwirken, und zwar das Phloroglucin sehr leicht, unter Ausscheidung einer braunschwarzen Substanz, sein Hexamethylderivat dagegen nur in geringem Masse. Es ist jedoch nicht möglich, aus diesen wenigen Versuchen irgend einen weiteren Schluss zu ziehen.

Als Lösungsmittel wurde Alkohol verwendet.

Substanz	Formel	Dauer des Erhitzens ¹	s	g	V	t	Bo	g. 160 —2 V ₀	% O	
									gefunden	berechnet
Phloroglucin	C ₆ H ₆ O ₃	1/4 Stunde 1 >	0·2627 0·2088	1·0618 1·0443	35·0 13·9	19·4 18·2	747 745	113·6 144·5	31·04	für 3 O
									49·68	38·10
Hexamethyl- phloroglucin ²	C ₆ (CH ₃) ₆ O ₃	1/4 Stunde 1 >	0·2449 0·1880	1·0665 0·7890	98·0 71·5	19·4 18·2	747 745	12·9 10·0	3·79	für 3 O
									3·82	22·86

Zum Schlusse will ich noch die Resultate von einigen, bisher noch nicht veröffentlichten Bestimmungen anführen, die ich noch nach der ursprünglichen Methode ausgeführt und berechnet habe.

¹ Am Wasserbade.

² Durch die freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Zeisel erhalten.

Substanz	Formel	s	g	V	t	Bo	g. 154.63 —2 Vo	% O	
								gefunden	berechnet
Önanthol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$	0.2835	0.5926	14.6	19.1	757.0	65.0	16.5	14.04
Cuminol	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHO} \end{array}$	0.3825	0.6526	23.4	17.5	739.1	59.0	11.1	10.81
		0.3673	0.6314	18.2	18.0	741.1	65.0	12.7	
Zimmtaldehyd- schwefligsaures Na	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CHO} \cdot \text{NaHSO}_3 \end{array}$	0.3876	0.5583	19.7	17.0	756.5	50.1	9.3	6.78
Piperonal	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHO} \end{array}$	0.4807	0.9080	27.5	16.7	751.7	90.1	13.3	10.67
		0.3717	0.8126	38.0	17.6	746.5	56.9	10.9	
Benzoin	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	0.4121	0.5022	22.8	20.0	742.9	36.8	6.4	7.55
Benzil	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$	0.3728	0.7270	37.4	20.8	745.2	45.9	8.8	10: 7.62 20: 15.24
Brenztraubensäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$	0.3848	1.0142	34.8	18.1	744.3	94.2	17.6	18.18

Substanz	Formel	s	g	V	t	E ₀	% O	
							gefunden	berechnet
Lävulinsäure	CO—CH ₃	0·3807	1·0871	46·2	17·0	756·6	83·2	15·7
	 CH ₂	0·4254	0·7770	32·6	17·5	746·5	61·1	10·3
	 CH ₂	0·4254	0·7770	10·01	18·0	746·5	75·01	12·7
	 COOH	0·3502	0·7080	30·8	19·3	746·5	54·2	11·1
								13·80

Ich habe nur noch zu bemerken, dass aus den bisher bestimmten Carbonylzahlen verschiedener Substanzen hervorgeht, dass die Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffs wohl für die meisten Substanzen anwendbar, jedoch auf manche Körperclassen mit Vorsicht anzuwenden ist. Chinone, ferner Substanzen mit der Gruppe —CO—NH— wurden bisher noch nicht geprüft,

Immerhin glaube ich annehmen zu dürfen, dass das besprochene Verfahren bei der Erschliessung der Constitution verschiedener Verbindungen seine Dienste leisten wird.

¹ Von der auf 100 cm³ verdünnten Lösung wurden nur 20 cm³ zur Zersetzung verwendet, daher ist hier einzusetzen: g. 154·63—5 Vo.

Quantitative Bestimmung des Acetons.

Natürlich liefert diese abgeänderte Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Acetons viel verlässlichere Resultate, als die frühere, und ihre Durchführung beansprucht so wenig Zeit, dass man bequem im Laufe einer Stunde drei bis vier Acetonbestimmungen (inclusive Wägungen) nebeneinander vorbereiten und hintereinander in den Zersetzungsapparat bringen kann.

Alle Einzelheiten ergeben sich von selbst aus allem Vorhergesagten, doch will ich dieselben hier noch einmal kurz zusammenfassen:

1. Abwägen des salzsauren Phenylhydrazins (Gewicht g); Zusatz der circa 1·5fachen Menge essigsäuren Natrons, Lösen in warmem Wasser.

2. Zufließenlassen einer gemessenen Menge ($s \text{ cm}^3$) der zu untersuchenden Acetonlösung.

3. Viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade.

4. Abkühlen, Verdünnen auf 100 cm^3 , Abpipettiren von 50 cm^3 , Einbringen in den Hahntrichter.

5. Einfließenlassen in die siedende Fehling'sche Lösung, Auffangen des Stickstoffs.

6. Einführen einiger Tropfen Benzol in das Messrohr — nach einigem Stehen: Ablesung (V, t, B).

Der Acetongehalt A in Grammen ergibt sich aus der Formel: $A = [g \cdot 160^1 - 2 V_0] \cdot 0 \cdot 002595$.

Die Resultate sind meistens bis auf mehrere Hundertstel-Procente genau, selten zeigen sich Abweichungen von einem Zehntel-Procent.

Die Lösung I wurde durch Verdünnen von 50 cm^3 reinem Aceton (spec. Gew. bei $19 \cdot 8^\circ$: $0 \cdot 792$) auf 500 cm^3 gewonnen.

II und III sind verdünntere Lösungen,

IV wurde durch fünffache Verdünnung von II und

V durch zehnfache Verdünnung von III gewonnen;

VI erhielt ich durch zehnfache Verdünnung der letzteren Lösung (V).

¹ Vergl. Seite 317.

Lösung	s cm ³	g	V	t	Bo	g. 160 — 2 Vo	% Aceton	
							gefunden	berechnet
I	10	2·8201	89·2	17·4	745	305·1	7·917	7·92
	10	2·9812	52·4 ¹	17·4	745	305·3 ¹	7·923	
	10	3·1276	57·8 ¹	17·4	745	311·1 ¹	8·070	
	10	2·8743	100·0	19·2	749	297·9	7·731 ²	
II	20	0·7106	28·6	20·2	732	69·1	0·896	(Mittel: 0·880)
	10	0·3387	15·8	21·6	739	29·7	0·770	
	20	0·7604	31·2	21·6	739	73·2	0·950	
	50	1·3335	25·2	21·6	739	174·2	0·904	
III	10	0·7723	31·0	18·6	738	77·0	1·999	(Mittel: 1·915)
	10	0·6191	17·0	18·2	733	71·9	1·866	
	10	0·7136	26·7	18·2	733	71·6	1·859	
	10	0·6740	20·6	19·4	747	74·6	1·937	
IV	50	0·4221	23·9	20·6	736	30·1	0·156	0·176
	50	0·4132	23·8	20·6	736	28·8	0·150	
	50	0·2721	13·8	20·6	736	21·9	0·109	
V	50	0·3646	18·3	19·0	747	28·7	0·149	0·192
	50	0·3728	18·3	19·0	747	30·0	0·156	
VI	50	0·0627	3·2	20·2	753	4·87	0·0254	0·0192

Um sehr stark verdünnte Acetonlösungen zu analysieren, treibt man aus einer grösseren Menge der Lösung das Aceton durch Kochen unter gleichzeitigem Durchsaugen eines Luftstromes aus und fängt dasselbe in der Lösung von essigsaurem Natron und salzsaurem Phenylhydrazin, die sich in einem

¹ Nur ein Viertel der Lösung zersetzt, daher g. 160—4 Vo.

² Nach achttägigem Stehen der Acetonlösung.

zweckentsprechenden Absorptionsrohre befindet (siehe bestehende Figur), auf.

A enthält die zu prüfende Lösung, *B* die Phenylhydrazinlösung. Kühlung ist hiebei nicht nothwendig.

5 cm^3 der Lösung V (enthaltend 0·0096 g Aceton), auf 2 l mit Wasser verdünnt und eine Viertelstunde im Sieden erhalten, gaben hiebei schon alles Aceton ab.

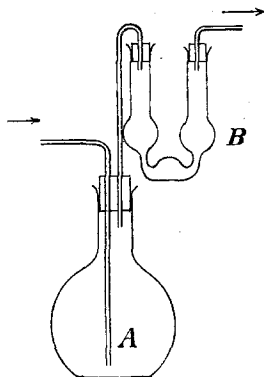


Fig. 2.

Zur Zersetzung wurde die Gesamtmenge der im U-Rohre befindlichen Flüssigkeit verwendet.

$$g = 0\cdot0653 \text{ g,}$$

$$V = 8\cdot9 \text{ cm}^3,$$

$$t = 20\cdot0^\circ,$$

$$Bo = 750 \text{ mm,}$$

$$g \cdot 160 - Vo = 3\cdot3 \text{ cm}^3.$$

Gefunden	Berechnet
% Aceton . 0·000428	0·00048

Mit der quantitativen Bestimmung des Acetaldehydes und der Bestimmung des Acetons neben Aldehyd bin ich noch beschäftigt; wie ein Vorversuch zeigte, scheint sich auch Alkohol durch Überführung in Aldehyd und Essigsäure quantitativ bestimmen zu lassen.