

Eine allgemein anwendbare, maßanalytische Bestimmung der Aldehyde

von

Maximilian Ripper.

(Mittheilung der k. k. landw.-chem. Versuchsstation in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Die Alkalidisulfite lagern sich bekanntlich direct an Körper an, welche ein mit zwei Kohlenstoffatomen verbundenes Sauerstoffatom enthalten, ebenso an ungesättigte Säuren, womit sie Sulfonsäuren bilden, und endlich an Ketone, in welchen eine Methylgruppe vorhanden ist. Gelegentlich meiner Untersuchungen über die aldehydschweflige Säure im Weine¹ habe ich mich bereits dahin ausgesprochen, dass das Verhalten der schwefligen Säure zu den Aldehyden zu einer bequemen und exacten Bestimmung der Aldehyde geeignet sein dürfte. Versetzt man nämlich eine wässrige Aldehydlösung mit einer überschüssigen Menge Alkalidisulfitlösung, deren Gehalt an schwefliger Säure vorher durch Jod ermittelt worden ist, so wird nach kurzer Zeit aller vorhandener Aldehyd an das Alkalidisulfit gebunden sein. Dieses angelagerte saure schwefligsaure Alkali ist durch Jod nicht oxydierbar. Bestimmt man nun die nicht gebundene schweflige Säure, so hat man in der Differenz zwischen der gesammten in der Alkalidisulfitlösung enthaltenen schwefligen Säure und der gebundenen schwefligen Säure ein Maß für die Menge des zu bestimmenden Aldehydes.

Am besten hat sich die folgende Art des Vorgehens bewährt:

¹ M. Ripper, Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung. Journ. für prakt. Chemie. N. F., Bd. 46, S. 428 u. ff.

Von der zu untersuchenden Aldehydlösung wird eine ungefähr halbprocentige, womöglich wässrige Lösung hergestellt. 25 cm^3 dieser Aldehydlösung werden in einem circa 150 cm^3 fassenden Kölbchen zu 50 cm^3 der Lösung des sauren schwefligsauren Kalis, welche 12 g $KHSO_3$ im Liter enthält, fließen gelassen. Das Kölbchen stellt man dann für circa $\frac{1}{4}$ Stunde gut verkorkt zur Seite. Während dieser Zeit wird der Jodwert von 50 cm^3 der Alkalidisulfitlösung mit Hilfe einer $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung bestimmt. Dann titriert man mit derselben $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung die Menge der nicht gebundenen schwefligen Säure in der Aldehydlösung zurück. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Jod im ersten und zweiten Falle ergibt den Gehalt an gebundener schwefliger Säure, respective den Gehalt an Aldehyd in 25 cm^3 der Aldehydlösung. Der Berechnung der Aldehydmenge A sind zugrunde zu legen: M = das Moleculargewicht des betreffenden Aldehydes und J = die Menge Jod, welche der gebundenen schwefligen Säure entspricht (also die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter Jodlösung für die gebundene schweflige Säure multipliciert mit dem Titerwert der Jodlösung), und zwar nach der Formel:

$$A = \frac{J \times \frac{M}{2}}{126 \cdot 53} = \frac{J \times M}{253 \cdot 06}$$

Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \text{Für Formaldehyd:} &= J \times 0 \cdot 11827, \\ \text{für Acetaldehyd:} &= J \times 0 \cdot 17348, \\ \text{für Benzaldehyd:} &= J \times 0 \cdot 41788, \\ \text{für Vanillin:} &= J \times 0 \cdot 59923. \end{aligned}$$

Bei Einhaltung der vorstehend angegebenen Concentrationsverhältnisse erzielt man, wie weiter unten gezeigt werden soll, vollständig zuverlässige Resultate. Concentriertere Lösungen von Kaliumdisulfit auf Aldehydlösungen einwirken zu lassen, empfiehlt sich nicht, weil bei der Titration mit Jod die in größerer Menge gebildete Jodwasserstoffsäure auf die gebildete Schwefelsäure reducierend wirkt. Dass unter den oben angegebenen Verhältnissen thatsächlich eine solche

Reduction nicht stattfindet, wurde durch folgenden Versuch festgestellt:

- 50 cm^3 einer circa $\frac{1}{10}$ -Normalkaliumdisulfitlösung verbrauchten
49·50 cm^3 Jodlösung (Mittel von vier Bestimmungen).
20 cm^3 obiger Kaliumdisulfitlösung, mit 30 cm^3 destilliertem
Wasser verdünnt, verbrauchten 19·85 cm^3 Jodlösung
(Mittel von vier Bestimmungen).
10 cm^3 , mit 40 cm^3 destilliertem Wasser verdünnt, verbrauchten
9·9 cm^3 Jodlösung (Mittel von vier Bestimmungen).

Hätte im vorliegenden Falle eine derartige Reduction stattgefunden, so müssten die verschiedenen Mengen Kaliumdisulfitlösungen abweichende Jodmengen verbraucht haben.

Um die Richtigkeit der Methode zu erproben, wurden verschiedene Aldehyde rein dargestellt und Lösungen von bekanntem Gehalte in der oben beschriebenen Weise bereitet. Da sie nicht nur rein wissenschaftlichen Zwecken, sondern auch praktischen, respective technischen Anforderungen genügen sollte, wurden als Versuchsobjecte Acetaldehyd, Benzaldehyd, Vanillin und Formaldehyd gewählt.

Die Reindarstellung des Acetaldehydes oder, richtiger gesagt, die Darstellung eines 100%₀-Productes bot ungemein große Schwierigkeiten dar. Die angestellten Versuche zeigten, dass sich die quantitative Bestimmung des Aldehydes besser zur Prüfung auf seine »Reinheit« eignet, als die Ermittlung des Siedepunktes und der Dichte. So wurde in »käuflichem Acetaldehyd« von Merck nach obiger Methode im Mittel nur 63·9%₀ Acetaldehyd gefunden. Dieser Aldehyd, mit Chlorcalcium geschüttelt, abfiltriert und fractioniert, wobei mit Eis gekühlt und die Vorlagen ebenfalls in Eis aufbewahrt wurden, ergab eine Hauptfraction, deren Siedepunkt 30 bis 40° C. betrug. Letztere, abermals mit Chlorcalcium geschüttelt und destilliert, lieferte bei 26° C. und 754 *mm* Druck die Hauptfraction, welche nach der Analyse 95·1%₀ Aldehyd enthält. Durch wiederholte Versuche überzeugte ich mich, dass Producte von mehr als 98·9%₀ Aldehydgehalt mit einem corrigierten Siedepunkt von 21·4° C. nicht zu erhalten waren. Ich gieng nun von Paraldehyd aus, und zwar in der Weise, dass 250 g Paraldehyd mit fünf

Tropfen Schwefelsäure 1:4 versetzt und im Wasserbade destilliert wurden. Die zwischen 30 bis 40° C. übergehende Hauptfraction wurde mit dem gleichen Gewichtstheile Chlorcalcium fractioniert. In dem sich hiebei ergebenden Hauptantheile wurde, nachdem er mit dem doppelten Volumen wasserfreien Äther versetzt worden war, trockenes Ammoniak so lange eingeleitet, bis deutlicher Geruch nach demselben auftrat, was nach zwei Stunden der Fall war. Das gebildete Aldehydammoniak wurde durch Filtration getrennt, mit Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die circa 100 g betragende Ausbeute lieferte, in 100 cm^3 Wasser gelöst, mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure 1:3 versetzt und im Wasserbade abdestilliert, eine zwischen 20 bis 40° C. übergehende Hauptfraction, welche wiederum, und zwar zweimal über Chlorcalcium fractioniert worden ist. Bei der zweiten Destillation, bei welcher ich sämtliche Luft vorher durch Stickstoff verdrängte, um eine Oxydation des Aldehydes zu vermeiden, wurde die bei 20·2° C. und 750 mm Druck übergehende Fraction für sich aufgefangen, in kleine gewogene Glaskugeln gefüllt und mit Vorsicht zugeschmolzen, damit kein Glasverlust stattfinden konnte.

Ich konnte nun, je nach den in den Glaskügelchen enthaltenen Mengen Aldehyd, Lösungen von verschiedenem Gehalte mit Hilfe von ausgekochtem Wasser in der Weise herstellen, dass ich die Glaskugeln erst unter dem Wasser zertrümmerte. So hatte ich z. B. 0·3747 g Acetaldehyd in 300 cm^3 Wasser gelöst.

In 25 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·03120 g, entsprechend 99·92% Acetaldehyd.

In 12·5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·01563 g, entsprechend 100·12% Acetaldehyd.

In 5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·00782 g, entsprechend 100·12%.

In einer zweiten Lösung waren pro Liter 0·5206 g Acetaldehyd zugegen:

In 25 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·012707 g = 100·16% Acetaldehyd.

In 12.5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: $0.00631 \text{ g} = 99.69\%$ Acetaldehyd.

In 5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: $0.00254 \text{ g} = 100.16\%$ Acetaldehyd.

Eine dritte Lösung enthält 0.5767 g Acetaldehyd in 500 cm^3 Wasser:

In 25 cm^3 wurden gefunden: $0.02885 \text{ g} = 100.06\%$ Acetaldehyd.

In 12.5 cm^3 wurden gefunden: $0.01439 \text{ g} = 99.81\%$ Acetaldehyd.

In 5 cm^3 wurden gefunden: $0.00720 \text{ g} = 99.90\%$ Acetaldehyd.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass die vorgeschlagene Methode der Aldehydbestimmung für Acetaldehyd sehr genaue Resultate gibt, immer vorausgesetzt, dass das saure schweflige Kali gegenüber dem Aldehyde in großem Überschusse vorhanden ist.

Interessant war ferner die bei diesen Versuchen beobachtete Thatsache, dass selbst verdünnte Aldehydlösungen, wie sie hier zur Verwendung kamen, sich durch längere Zeit — bis zu 14 Tagen — aufbewahren ließen, ohne dass eine Oxydation selbst im kleinsten Ausmaße nachzuweisen gewesen wäre.

Bei einer zweiten Versuchsreihe kam eine Formaldehydlösung zur Verwendung, wie sie im Handel vorkommt. Das von mir benützte Präparat stammte von Merck in Darmstadt. Da sich der Reindarstellung des Formaldehydes noch bedeutend größere Schwierigkeiten entgegenstellten als der des Acetaldehydes, wurde der zur Prüfung der Verwendbarkeit der von mir vorgeschlagenen Methode für die Bestimmung des Formaldehydes vergleichsweise die Ammoniakmethode, welche auf die Überführung des Formaldehydes in Hexamethylentetraamin beruht, herangezogen. Es ergab sich nun nach der Ammoniakmethode ein Gehalt von:

39.50% CH_2O

39.62% »

39.58% »

Meine Methode lieferte die folgenden Zahlen:

$$\begin{array}{r} 39.45\% \text{ CH}_2\text{O} \\ 39.40\% \quad \gg \\ 39.38\% \quad \gg \end{array}$$

Auch hier ist die Übereinstimmung eine befriedigende. Die nach der Ammoniakmethode erhaltenen Werte sind infolge der Absorption von Kohlensäure durch das Ammoniak während eines mehrstündigen Stehens etwas höher als die meinigen.

Zu den Versuchen mit Benzaldehyd wurde käuflicher Benzaldehyd von der Firma Kahlbaum benützt. Eine Lösung, welche in 500 cm^3 1.5574 g käufliches Benzaldehyd enthielt, ergab, nach meiner Methode untersucht, für letzteres einen Gehalt von 91.1% reinem Benzaldehyd. Das käufliche Benzaldehyd wurde fractioniert und die Hauptfraction, welche bei 176° C. und bei 751 mm übergieng, weiter untersucht. Ihr Gehalt an Benzaldehyd war 92.7% . Hierauf wurde das Präparat im luftverdünnten Raume wiederholt fractioniert, wobei ich schließlich ein Product erhielt, in welchem 99.5% Benzaldehyd vorhanden waren. Es zeigt sich also auch hier wieder, dass mit Hilfe der im Vorstehenden beschriebenen Methode die Concentration einer Aldehydlösung controliert werden kann.

Schließlich stellte ich auch Versuche mit einem Vanillin an, wie solches im Handel vorkommt. Dasselbe hatte einen Gehalt von 93.95% Vanillin, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther bis zu 99.2% gesteigert werden konnte.

0.40485 g käufliches Vanillin wurde in 100.0 cm^3 Wasser gelöst.

1. 25.0 cm^3 dieser Lösung ergaben
 0.09488 g Vanillin. = 93.75% Vanillin.
 2. 25.0 cm^3 dieser Lösung ergaben
 0.09529 g Vanillin. = 94.15% »
- Mittel. . . 93.16% .

Dasselbe Vanillin wurde zweimal aus Äther umkrystallisiert und 0.39852 g in 100.0 cm^3 Wasser gelöst.

1. $25 \cdot 0 \text{ cm}^3$ dieser Lösung ergaben
 $0 \cdot 09685 \text{ g Vanillin} \dots \dots = 97 \cdot 21 \text{ ‰ Vanillin.}$
2. $25 \cdot 0 \text{ cm}^3$ dieser Lösung ergaben
 $0 \cdot 0967 \text{ g Vanillin} \dots \dots = 97 \cdot 11 \text{ ‰}$
Mittel $\dots 97 \cdot 16 \text{ ‰.}$

Hierauf wurde eine neue Partie käuflichen Vanillins achtmal aus Äther umkrystallisiert und davon $0 \cdot 40110 \text{ g}$ in $100 \cdot 00 \text{ cm}^3$ Wasser gelöst.

1. $25 \cdot 0 \text{ cm}^3$ dieser Lösung ergaben
 $0 \cdot 09927 \text{ g Vanillin} \dots \dots = 99 \cdot 00 \text{ ‰ Vanillin.}$
2. $25 \cdot 0 \text{ cm}^3$ dieser Lösung ergaben
 $0 \cdot 09967 \text{ g Vanillin} \dots \dots = 99 \cdot 40 \text{ ‰}$
Mittel $\dots 99 \cdot 20 \text{ ‰.}$

Aus den angeführten Beispielen geht wohl die allgemeine Anwendbarkeit der beschriebenen Methode deutlich hervor. Sie wird in allen Fällen brauchbare Resultate liefern, wo die Aldehyde entweder wasserlöslich sind oder aber mit Hilfe von wenig Alkohol in Lösung gebracht werden können. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass schon in einer relativ schwachen alkoholischen Lösung (z. B. von mehr als 5 ‰) die Jodstärke-reaction ausbleibt. Da jedoch nur sehr verdünnte Lösungen, wie schon erwähnt, nicht über $\frac{1}{2} \text{ ‰}$ Aldehyd enthaltend, zur Anwendung gelangen dürfen, wird man in den meisten Fällen mit einem sehr geringen Alkoholzusatze auskommen.

Die Einstellung der Jodlösung wird am zweckmäßigsten mit Kaliumbijodat vorgenommen, welches den Vorzug bietet, dass seine Lösungen jahrelang unverändert ihren Titer bewahren. Ebenso benütze ich zur Titration nur Jodlösungen, welche große Mengen Jodkalium enthalten und daher, wie ich in Gemeinschaft mit Meinecke seinerzeit nachgewiesen habe, viele Monate lang ihren Jodwert unverändert beibehalten. Ich habe es nach dieser Richtung für sehr zweckentsprechend gefunden, dass zu einer $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung auf 12 g Jod rund 35 g Jodkalium pro Liter verwendet werden.