©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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.)

Die Untersuchungen E. Fischer's[1] 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 abscheiden. Es sollte dies anfänglich durch acidimetrische Bestimmung der bei der Einwirkung eines Ketones auf ein Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron jedenfalls frei werdenden Essigsäure geschehen. Leider konnte kein Indicator gefunden werden, der in diesem Gemische

[1] Berl. Ber., XVII, 572.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

den Übergang genügend scharf anzeigt.[1] Ebenso blieben andere Versuche zur Bestimmung der frei gewordenen Essigsäure[2] erfolglos.

Freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung lässt sich unter Anwendung von Methylorange als Indicator mit Salzsäure titriren, 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	Percente 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° .	$2^1/_2$ Stunden	85

[1] Es wurden versucht: Lackmus, Phenolphtaleïn, Methylorange, Fluoresceïn, Galleïn, Kongoroth, Lackmoid, Hämatoxylin.

[2] Lösen von $CaCO_3$ in dem Reactionsgemische und Zurückwägen des Ungelösten; Zusatz von titrirtem Ammoniak und Abdestilliren des Überschusses; Zusatz einer bestimmten Menge freien Phenylhydrazins, Ausschütteln des Überschusses mit Äther, der ätherischen Lösung mit titrirter Schwefelsäure und Zurücktitriren des Überschusses der letzteren.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da die Titration mit Salzsäure bei Gegenwart von Essigsäure oder essigsaurem 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. Meyer[1] 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 essigsaurem 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 *g* $CuSO_4 + 5\,H_2O$ im Liter) mit 50 *cm*³ einer alkalischen Seignettesalzlösung (350 *g* Seignette-

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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

salz und 260 *g* KOH im Liter) hergestellt, zum Sieden erhitzt und auf ähnliche Weise eingeführt. Es beginnt sogleich eine lebhafte Gasentwicklung unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Die gesammte wässerige 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.

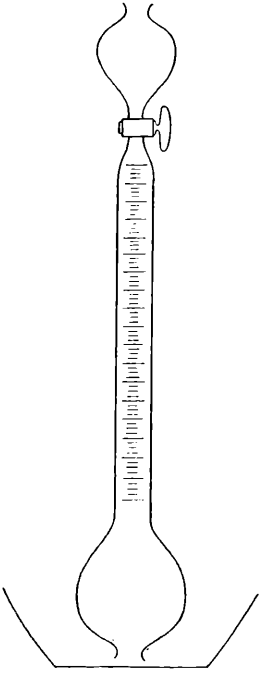

Fig. 1.

Reines salzsaures Phenylhydrazin[1] lieferte die nachstehenden Resultate:

s g Substanz ergaben *V cm³* Stickstoff bei *t*° und B_0 *mm* Barometerstand; *N* = Gewicht des entwickelten Stickstoffes.

	s g	*V cm³*	*t*°	B_0 *mm*	*N g*	gefunden % N			berechnet
I.	0·1107	18·6	12·5	742·0	0·0215	19·41	Mittel	nach Kjeldahl	nach der Formel $C_6H_5NH.NH_2.HCl$
II.	0·0887	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.	0·3987	67·1	18·8	747 0	0·0758	19·03	19·33	19·37	19·43
VI.	0·4564	78·4	18·8	748·0	0·0886	19·5			
VII.[2]	1·1724	103·0[2]	19·3	752·4	0·1170	19·95			

[1] Eine Chlorbestimmung gab 24·39% Cl. (ber. 24·53).

[2] Das salzsaure Phenylhydrazin wurde bei der Bestimmung VII mit 1·5 *g* essigsaurem Natron circa 1 Stunde am Wasserbade erwärmt, auf 100 *cm³* verdünnt und 50 *cm³* davon im Apparat zersetzt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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

	s cm^3	V cm^3	$t°$	B_0 mm	N g	gefunden % Phenylhydrazin	
I.	3·00	44·8	15·7	741·2	0·0509	6·53	nach der Methode
II.	4·45	67·2	18·5	742·5	0·0756	6·54	von E. v. Meyer
III.	4·11	61·0	18·5	745·4	0·0688	6·44	6·46, 6·42, 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 essigsauren 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 gegentheiligen 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 154·63 das aus dem an-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>CO + H_2N.NHC_6H_5 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C:N.NHC_6H_5 + H_2O,$$

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

$$g.154\cdot63 - 2V_0$$

das vom Keton zurückgehaltene Volum und

$$(g.154\cdot63 - 2V_0).0\cdot0012562\,g$$

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

$$O = (g.154\cdot63 - 2V_0).0\cdot0012562 \cdot \frac{15\cdot96}{28\cdot02} \cdot \frac{100}{s}\,\%$$

oder

$$O = (g.154\cdot63 - 2V_0)\,\frac{0\cdot07178}{s}\,\%,$$

wenn s das Gewicht der angewandten Substanz bezeichnet.

In der nachstehenden Tabelle sind die bisher erhaltenen Resultate zusammengefasst.

Substanz	Formel	s g	g g	$V cm^3$	$t°$	$B_0 mm$	$g.154\cdot63 - 2V_0$	% O gef.	% O ber.
Phtalaldehydsäure[1]	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH \\ +H_2O\end{matrix}\right.$[2] CHO	0 2687	0·4309	18·5	19·7	747·5	33·2	8·87	9·52
Opiansäure[1]	$C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OCH_3)_2 \\ COOH\end{matrix}\right.$ CHO	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).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Substanz	Formel	*s g*	*g g*	*V cm³*	*t°*	*B₀ mm*	*g*.154·63 —2 V_0	% O gef.	% O ber.
Glyocalschweflig-saures Natron[1]	CHO | 2 $NaHSO_3$ CHO	0·4051	1·0823	55·8	19·0	747·5	66·0	11·85	12·02
Aceton[3] Sd. 56—58° bei 740 *mm*	$(CH_3)_2CO$	0·3442	1·2196	35·0	22·0	744·4	126·8	26·44	27·59
Acetophenon Sd. 198—204°	$CH_3.CO.C_6H_5$	0·2847 0·4007 0·3972	0·8446 1·0044 1 0434	39·5 42·7 45·7	17·4 19·2 19·4	748·0 744·2 744·2	58·8 78·9 79·5	14·82 14·13 14·62	13·33
Papaveraldin[1 4]	$C_6H_3(OHC_3)_2$ | CO | $C_9H_4N(OCH_3)_2$	0·3802	0·4313	9·1	20·5	744·4	26·2[4]	4·95	4·53
Acetessigester Sd. 175—181°	CH_3 | CO | $CH_2.COOC_2H_5$	0·4034 0·3862	0.5971 0·6827	6·3 16·2	23·4 23·8	746·2 744·4	81·1 77·2	14·43 14·35	12·31
Dioxyweinsäure	CO.COOH | +2 H_2O 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.

[3] Das Aceton wurde in einem dünnwandigen Glaskügelchen gewogen und in einer Porzellanschale unter der wässerigen Lösung des Hydrazinsalzes und des essigsauren 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 wässerigen Lösungen von Aceton gute Resultate erhalten.

[4] 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—5 V_0.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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:

$$A = (g.154\cdot63 - 2V_0).0\cdot0012562\,\frac{57\cdot87}{28\cdot02}\,g,$$

worin 57·87 das Moleculargewicht des Acetons ausdrückt, oder

$$A = (g.154\cdot63 - 2V_0).0\cdot002595\,g.$$

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 4.)

s cm³	*g g*	*V cm³*	*t°*	*B₀ mm*	*g*.154·63—2*V₀*	% Aceton gefunden	
10	1·1424	28·0	17·9	751·3	125·7	3·26	nach der Methode von Messinger:[1] 3·14
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	0·0628[2]
100	0·0220	1·2	17·5	752·4	1·2	0·0031	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.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2b

Autor(en)/Author(s): Strache Hugo

Artikel/Article: Quantitative Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone. 424-432