

Die quantitative Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd.

Von Dr. J. VOIGT, Griesheim.

(Eingeg. 1./7. 1922.)

Die synthetische Gewinnung von chemischen Verbindungen, welche ihre Verwendung zu menschlichem Bedarf ursprünglich ihrem Vorkommen in der Natur verdanken, bringt es unter Umständen mit sich, daß der Handelsware Fremdstoffe anhaften, die in dem natürlichen Produkt gar nicht vorhanden sein können. Die chemische Analyse pflegt solche Beimengungen unnachsichtlich aufzuspüren und ihren Befund auf äußerst feinfühligste Reaktionen zu gründen. Die Schwierigkeiten einer quantitativen Bestimmung können jedoch mit der Reinheit des synthetischen Produktes außerordentlich wachsen, und es ist nicht uninteressant zu verfolgen, wie viele Vorschläge gemacht wurden, um den Chlorgehalt des synthetischen Benzaldehyds zu ermitteln, und wie langer Zeit es bedurft hat, die Frage nach diesem Gehalt, der für den Handel eine ausschlaggebende Bedeutung besitzt, einwandfrei zu beantworten, obgleich eine Chlorbestimmung anscheinend zu den einfachsten analytischen Operationen gehört.

Fast aller synthetischer Benzaldehyd wird auf dem Wege der Chlorierung von Toluol gewonnen. Dem im Endprodukt noch vorhandenen Chlor kommen daher zwei wesentlich verschiedene Positionen zu: z. T. ist es als Seitenketten-, z. T. als Kernchlor zugegen. Die verschiedene Leichtigkeit, mit der sich das Chlor aus der entsprechenden Stelle entfernen läßt, verurteilt von vornherein alle Methoden, die mit Hilfe von chemischen Umsetzungen das Chlor in den isomerisierbaren Zustand überführen wollen, zur Unsicherheit in ihren Ergebnissen. Es bleibt daher nur der Weg über die völlige Zerstörung der Substanz durch Erhitzen oder Oxydation übrig.

Da es sich aber um die Ermittlung einer, in Prozenten ausgedrückt, minimalen Chlormenge handelt, versagen die gebräuchlichen Methoden zur Halogenbestimmung in organischen Substanzen hier vollständig, denn die aufzufindenden Mengengrößen liegen innerhalb oder nur wenig oberhalb der Fehlergrenze, welche für analytische Methoden zulässig ist. Nur eine wesentliche Hinaufsetzung der zur Verarbeitung durch die Analyse für gewöhnlich verwendeten Substanzmengen kann dem Analysenergebnis die erforderliche Zuverlässigkeit verschaffen. Die Carius'sche Methode schließt das von vornherein aus; die nassee Oxydation mit Bichromat erlaubt zwar, mehrere Gramm Substanz zu verwenden, arbeitet aber dann mit sehr großen Mengen Zusatzmaterialien. Als weitgehender Anwendbarkeit fähig kann man immer noch die alte Liebig'sche Methode der sogenannten Verbrennung über Kalk gelten lassen; sie erlaubt es, von 10 g Benzaldehyd auszugehen, erfordert dabei aber eine etwa achtstündige Aufmerksamkeit bei der Verbrennung und ist mit anderen sehr unangenehmen Umständen verbunden, welche ihre Anwendung für das in Frage kommende Gebiet wohl im allgemeinen auf zwingende Fälle beschränkt und ihr die Aufnahme in private Untersuchungs-laboratorien versagt haben dürften.

Erst im Bericht von Schimmel & Co., April 1921, ist eine neue Analysenmethode beschrieben, welche Beachtung verdient und eine Genauigkeitsgrenze von angeblich 0,005 % hat. Es handelt sich um eine Verbrennungsmethode; sie bedient sich einer sorgfältig konstruierten, gläsernen Lampe mit Asbestdocht und verbrennt in einem durch die ganze Apparatur gesaugten, genau zu regulierenden Luftstrom. Der mit den Verbrennungsgasen abgeführte Chlorwasserstoff wird in zwei mit Glasperlen gefüllten und mit sehr verdünnter Kalilauge beschickten U-Röhren aufgefangen. Das Schäumen in den Röhren wird durch Petroleumzugabe verhindert. Die schließlich erhaltene Flüssigkeitsmenge beträgt insgesamt 600 ccm und muß bis auf 25 ccm eingeeengt werden. Titriert wird mit $n/50$ $\text{A} \cdot \text{NO}_3$. Die unvermeidliche Verkohlungen des oberen Dochtendes hat jedesmal eine Unterbrechung der Analyse zur Folge, die Lampe muß herausgenommen, gewogen, nach dem Abschneiden des verkohlten Stückchens wieder gewogen und wieder eingesetzt werden. Man beendet die Verbrennung, sobald genügend Aldehyd verbraucht ist und zieht bei der späteren Berechnung den in der Lampe verbliebenen Rest von der ursprünglichen Füllung ab. Auf diese Art gelingt es, in der Stunde 1 g Aldehyd zu verbrennen; es sind demnach für 10 g auch 10 Stunden nötig, abgesehen von dem zur Titration, zu den erforderlichen Vorbereitungen und den Nebenoperationen nötigen nicht unerheblichen Zeitaufwand.

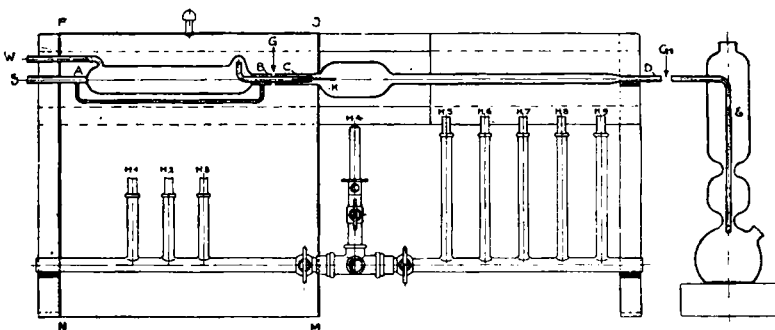
Bereits im Mai 1920 war in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron eine vom Verfasser ausgebildete Methode im Gebrauch, welche sich auch in anderen Fabriken Eingang verschafft hat und derjenigen von Schimmel & Co. vorgezogen wird, was schon darauf zurückzuführen sein dürfte, daß die Dauer einer Analyse bei Anwendung von 10–12 g Benzaldehyd einschließlich aller Vorbereitungen sowie der Titration nur 3–3½ Stunden in Anspruch nimmt. Sie erlaubt so große Substanzmengen in die Analyse einzuführen, daß sie die Ermittlung des Gehaltes von 0,001 % an Halogen in flüchtigen organischen Substanzen mit Sicherheit gewährleistet, dürfte ziemlich allgemeiner Anwendbarkeit fähig und auch zur Schwefelbestimmung geeignet sein.

Sie benutzt eine dochtlose Lampe von beliebigem Fassungsvermögen (das benutzte und in der Abbildung wiedergegebene Modell

faßte bei einer Länge von 16 cm bis zu 35 g Aldehyd). Die durch Erwärmen der ganzen Lampe im Innern entwickelten Substanzdämpfe werden von übergeleitetem Wasserstoff (Leuchtgas, Wassergas, Luft usw.) mitgeführt, in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt, und die Verbrennungsgase werden je nach der vorliegenden Aufgabe einem geeigneten Absorptionsmittel zugeführt, in dem die wesentlichen Bestandteile nach bekannten analytischen Methoden ermittelt werden können. Für den vorliegenden Fall der Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd werden die Chlorwasserstoff enthaltenden Verbrennungsgase über wenige Gramm Natriumcarbonat geleitet.

Bei der Ausführung einer ganzen Anzahl von Analysen nach dieser Methode hat sich gezeigt, daß schon bei der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff allein stets Chlorreaktion im Absorptionsmittel erzeugt wird. Als Träger dieses Chlors ist der Wasserstoff anzusehen, da die Stärke der Chlorreaktion je nach den Quellen oder der Gewinnungsweise dieses Gases verschieden ist. Es gelingt weder dieses (in Form von Chlorwasserstoff, Chlorkalium oder Chlor-natrium vorhandene) Chlor mit Hilfe von Absorptionsmitteln wie Wasser, Ätzkalilauge oder Silberlösung heraus zu waschen, noch durch Wattefilter zurückzuhalten; erst, wenn die Volumkontraktion bei der Wasserbildung stattgefunden hat, schlägt es sich auf das Natriumcarbonat nieder. Da diese durch den Wasserstoff in die Analyse getragene Chlormenge (sie wurde bei in Stahlflaschen verdichtetem Wasserstoff zu durchschnittlich 0,003 g Chlor im cbm ermittelt) der aus dem Wasserstoff sich bildenden Wassermenge proportional ist, so kann sie leicht durch blinde Versuche ermittelt und nachher berücksichtigt werden. Dazu ist erforderlich, das Wasser zu kondensieren und den gefundenen Gewichtswert nach Abzug der sich aus dem Aldehydwasserstoff ergebenden Wassermenge zu einer Korrektur bei der Ermittlung des wahren Chlorgehalts der Analysesubstanz zu benutzen.

Aus der Abbildung ist die zur Ausführung einer Halogenbestimmung nach dieser Methode erforderliche Apparatur zu ersehen.



A B stellt die Lampe dar. Ihr Hauptkörper besteht aus einem an beiden Enden zugeschmolzenen zylindrischen Gefäß. Das rechtwinklig gebogene Wasserstoffzuleitungsrohr W mündet mit seinem kurzen senkrechten Schenkel von oben her dicht am hinteren Ende des Gefäßes. Vorn befindet sich unter einer kleinen Ausbuchtung die Mündung des Abgangsrohrs, das ebenfalls rechtwinklig gebogen ist und mit seinem wagrechten Schenkel die Vorderwand durchbohrt. An dieser Stelle besitzt die Vorderwand einen das Abgangsrohr umschließenden, blind aufgesetzten Stutzen, welcher durch ein unterhalb der Lampe hinführendes Umgehungsrohr mit dem in der Mitte der Hinterwand blind angeschmolzenem Sauerstoffzuleitungsrohr S verbunden ist, so, daß der Sauerstoff von dem Zuleitungsrohr in den Stutzen an der Stirnwand, aber nicht in das Innere der Lampe gelangt.

Bei G ist durch eine Gummischlauchverbindung das Ansatzstück mit dem pipettenförmigen Verbrennungsrohr C D verbunden und vermittelt daher die Sauerstoffzuführung in letzteres. Innerhalb des Bauches der Pipette befindet sich der eigentliche Brenner, der in Gestalt einer 1 mm weiten, in das Ende des aus dem Lampeninneren kommenden Abgangsrohrs eingekitteten Quarzkapillare K, in die Erweiterung hineinragt. An die Erweiterung schließt sich wieder ein engerer Rohrteil an, der 2–3 g gekörntes Natriumcarbonat enthält. Die letzte Verjüngung bei D bildet den Übergang zur Vorlage E, die mit Gummischlauch bei G 1 angeschlossen ist. Sie dient zur Bestimmung des gebildeten Wassers und wird am besten in ein Schälchen mit kaltem Wasser gestellt. Ihre Einrichtung ist aus der Abbildung ohne weiteres erkennbar, im oberen Teile enthält sie ein leichtlösliches Salz, am besten gekörntes Chlorcalcium in groben Stücken, um aufsteigende Dämpfe zurückzuhalten.

F J N M ist ein Luftbad von zweckentsprechender Form und Einrichtung. H₁ bis H₃ sowie H₄ bis H₆ sind kleine Brennerchen, H₁ ist ein größerer Brenner, der die Zündflamme erzeugt. Diese hat von außen die Zündung des aus der Kapillare austretenden Wasserstoffs zu bewirken. Mischt sich dieser später mit Benzaldehyddämpfen, so entsteht eine äußerst glänzende Stichflamme, welche zur Beobachtung das Abblenden durch farbige Gläser oder Glimmerscheiben nötig macht.

Das Verbrennungsrohr kann in vorliegendem Falle, wo es keinerlei Druck ausgesetzt ist, aus dünnwandigem, schwer schmelzbarem Glase hergestellt sein und hat sich in dieser Form bestens bewährt.

Bei Verwendung von Vorlagen, die den Gegendruck einer Flüssigkeitssäule verursachen, muß man ein Rohr aus reinem Quarz verwenden.

Das Natriumcarbonat wird bereitet, indem man reines, wasserfreies Salz in etwa 3 mm starker Schicht auf einer Glasplatte ausbreitet und gleichmäßig leicht befeuchtet. Es bilden sich nach kurzer Zeit harte Platten, die in 2–3 mm große Körner zerkleinert werden. Beim Erhitzen im Rohr verlieren die Körnchen wieder Wasser und bilden dann ein poröses, sehr aufnahmefähiges Absorptionsmittel.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit beträgt 7 g Aldehyd in der Stunde. Für die bequeme Durchführung der Operation sind gewisse Einzelheiten an der Apparatur von Wert; eine allen Anforderungen entsprechende Ausführung des gesamten Apparates liefert die Firma E. Lasser, Griesheim a. Main, Taunusstraße. Es empfiehlt sich, folgende Vorschriften bei der Ausführung der Analyse zu befolgen:

Nachdem man den Benzaldehyd auf 0,01 g genau in die Lampe eingewogen und das Verbrennungsrohr auf etwa 15 cm Länge mit der gekörnten Soda beschickt hat, legt man beide Teile in den Ofen und verbindet sie mit einem Schlauchstück. (Alle Gummiverbindungen sind durch eine Spur Glycerin leichtgängig zu machen.) Ferner verbindet man die Ansatzröhrchen der Lampe mit den Quellen für Wasser- und Sauerstoff. Am bequemsten sind natürlich Stahlflaschen mit Reduzierventil; den Sauerstoff läßt man zur Beobachtung der Geschwindigkeit durch eine Waschflasche mit etwas Wasser, den Wasserstoff durch verdünnte Silbernitratlösung streichen; hinter die Waschflaschen schaltet man zweckmäßig noch kleine Wattefilter. Man achte genau auf den richtigen Anschluß (Wasserstoff oben, Sauerstoff unten), da eine Verwechslung zu heftigen Explosionen führen kann.

Jetzt schreitet man zur Entwässerung der Soda; dies geschieht in der Weise, daß man einen lebhaften Sauerstoffstrom durch den Apparat leitet und die Soda mit Hilfe der Brenner H_2 bis H_2 vorsichtig erhitzt. Sobald keine Wasserdämpfe mehr entweichen, dreht man die Flämmchen aus und läßt im Sauerstoffstrom erkalten. Nun schließt man das Sauerstoffventil und läßt drei Minuten lang Wasserstoff durch die mit Aldehyd gefüllte Lampe streichen. Hierauf unterbricht man den Wasserstoffstrom, öffnet wieder das Sauerstoffventil und verdrängt durch drei Minuten langes Durchleiten allen Wasserstoff aus dem Verbrennungsrohr; längeres Durchleiten ist untunlich, da man sonst Gefahr läuft, daß Sauerstoff durch die Quarskapillare in die Lampe eindringt und zur Bildung von Knallgas Veranlassung gibt. Alsdann zündet man sofort wieder die Brenner unter der Soda an und bringt den erweiterten Teil des Verbrennungsrohres durch die große Zündflamme zum Erglühen. Dies tritt fast sofort ein, worauf man das Wasserstoffventil aufdreht; gleich darauf erscheint das Wasserstoffflämmchen an der Kapillare und die Zündflamme kann wieder ausgedreht werden. Jetzt schließt man die Chlorcalciumvorlage an, und die eigentliche Verbrennung kann beginnen. Hält man diese Vorschrift genau ein, so erscheint die Wasserstoffflamme vollkommen geräuschlos und Knallgasexplosionen sind absolut ausgeschlossen.

Zur Verdampfung des Benzaldehyds werden jetzt die Brenner innerhalb des Luftbades ebenfalls angezündet, jedoch mit ganz winzigen Flämmchen, die erst nach und nach, je weiter der Aldehyd verdunstet, vergrößert werden. Der Deckel des Luftbades bleibt einweilen noch ganz auf.

Das Verhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff reguliert man so, daß eine bis knapp an die Mitte des Flammenraumes ragende blendende Flamme entsteht. Hat man den Wasserstoffstrom einmal richtig eingestellt, so kann man die glänzende Flamme sehr bequem durch die Sauerstoffzufuhr regulieren. Verruungen der Soda sind bei genügender Sauerstoffzufuhr ausgeschlossen.

Das Ende der Verbrennung gibt sich dadurch kund, daß die Flamme an Leuchtkraft abnimmt und in der Lampe einzelne Flecke entstehen. Man schließt nun den Deckel des Luftbades bis sich alles verflüchtigt hat. Nach Abstellen des Wasserstoffes und sämtlicher Brenner läßt man im Sauerstoffstrom erkalten.

Man nimmt schließlich das Verbrennungsrohr aus dem Ofen heraus und klammert es mit dem erweiterten Ende nach oben über einem Becherglase, nötigenfalls unter Zwischenschaltung eines Filterchens fest. Die Soda wird durch Eingießen von möglichst wenig verdünnter Salpetersäure herausgelöst, und das Rohr mit wenig Wasser ausgespült, so daß man eine Gesamtflüssigkeitsmenge von etwa 50 cm erhält, in welcher sich das Chlor sehr bequem mit n/10-Silbernitratlösung nach Volhard titrieren läßt.

Für die meisten Fälle genügen für eine Analyse 10–12 g Benzaldehyd, bei sehr geringem Chlorgehalt kann man natürlich mehr anwenden; bei mehr als 0,5 % Chlor empfiehlt es sich nicht, über 10 g hinauszugehen; die beschriebene Methode dürfte daher allen Ansprüchen genügen. [A. 171.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Brennkrafttechnische Gesellschaft.

5. Hauptversammlung am 24. und 25. November in der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg, Berliner Straße 171/172.

Auszug aus der Tagesordnung.

Freitag, den 24. November 1922, nachmittags 5 $\frac{1}{2}$ Uhr, Vortrag Marineoberbaurat B. Schulz, Berlin: „Ölfeuerung für Schiffszwecke und die Industrie“.

Sonnabend, den 25. November, 9 Uhr vormittags, Geschäftlicher Teil. 10 $\frac{1}{2}$ Uhr vormittags Vortrag. Wa. Ostwald, Bremen-Sebaldsbrück: „Kraftbrennstoffe und die Vorgänge im Motor“.

Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche.

Verhandlungen der 44. (ordentl.) Hauptversammlung, Weimar, am 19. September 1922.

Die diesjährige Hauptversammlung wurde von 39 Mitgliedern und 26 Gästen besucht. An den vier der eigentlichen Hauptversammlung vorangehenden Tagen fanden Sitzungen der Ausschüsse statt, in denen die einzelnen Punkte der Tagesordnung unter Teilnahme fast aller in Weimar versammelten Verbandsmitglieder eingehend erörtert wurden. Die eigentliche Hauptversammlung verlief daher sehr schnell und ohne wesentliche Erörterungen. Sie wurde von dem Vorsitzenden des Verbandes, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Tacke, Bremen, im großen Saale der Erholung eröffnet mit der Begrüßung der Gäste und Mitglieder, unter ersteren vor allem der Vertreter des Reichsministeriums für Ernährung und Landwirtschaft, der Herren Ober-Reg. Rat Dr. Moritz, Reg.-Rat Dr. Engel und Dr. Lier, ferner des Vertreters des thüringischen Wirtschaftsministeriums, Herrn Ober-Reg. Rat Dr. Linckh. Der Verein deutscher Chemiker teilte bedauernd mit, daß er durch anderweitige Inanspruchnahme verhindert sei, ein Vorstandsmitglied zur Hauptversammlung des Verbandes entsenden zu können.

Bericht und Rechnungsablage des Vorstandes.

Zu den zwei Ehrenmitgliedern, 73 ordentlichen und 18 außerordentlichen Verbandsmitgliedern sind neu hinzutreten: Das Institut für Tierzucht an der Universität Halle, Prof. Dr. Frölich, die Anstalt für Pflanzenzucht und Samenuntersuchung in Münster, Prof. Dr. Spiekermann und, nach zeitweiligem Ausscheiden, die Landwirtschaftliche Versuchsstation Danzig.

Zu beklagen ist der Verlust zweier jüngerer Kollegen, Dr. Scholl, Münster, und Dr. Heinrich, Rostock. Ferner ist am 15. September das Ehrenmitglied des Verbandes, Geh. Hofrat Prof. Dr. Fr. Nobbe, im hohen Alter von 92 Jahren verschieden. Der Verband verliert in ihm seinen hochverdienten ersten Vorsitzenden, der auch im Ruhestand an der Entwicklung des Verbandes bis in sein hohes Alter regsten Anteil genommen hat.

Die Tätigkeit des Verbandes bewegte sich im wesentlichen in denselben Bahnen wie früher, jedoch wurden immer steigende Anforderungen an die Zeit und Arbeitskraft der den Verband vertretenden Mitglieder gestellt. Die mit Unterstützung des Vereins Deutscher Düngertabrikanten anzustellenden Düngungsversuche über das Phosphorsäurebedürfnis unserer Kulturböden sind in großer Zahl in Gang gebracht worden. Die Ausschüsse für Saatwarentersuchung, Pflanzenproduktion und Pflanzenschutz, für Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln, für Futtermitteluntersuchung und Fütterungsversuche haben je einmal, die Ausschüsse für Bodenuntersuchung und Düngungsversuche, bezw. der Unterausschuß für die Phosphorsäureversuche haben viermal getagt. Die zunehmende Teuerung machte eine Nachforderung des Mitgliedsbeitrages von 100% nötig. Er wird für das kommende Jahr auf 500 M festgesetzt. — Es wurden dann folgende Berichte erstattet:

Prof. Dr. Haselhoff: Bericht über die Tätigkeit des Ausschusses für Futtermitteluntersuchung und Fütterungsversuche.

Da der Ausschuß durch Zusammenlegung der Ausschüsse für Futtermitteluntersuchung und für Fütterungsversuche so sehr umfangreich geworden ist, können gewisse Fragen nur in einem kleinen Kreis erörtert werden. Das gilt zunächst für die Vorarbeiten für ein Futtermittelgesetz, wobei Entwürfe auszuarbeiten sind, die nachher dem größeren Kreise zur Erörterung vorgelegt werden müssen. Hierbei ist dann aber die Mitarbeit aller Kollegen notwendig, damit Beschlüsse gefaßt werden, die in jeder Hinsicht einwandfrei sind und auch die Zustimmung der gewerblichen Kreise finden. Solange ein solches allgemeingültiges Futtermittelgesetz noch nicht vorhanden ist, muß der Verband Wert darauf legen, daß die Verordnung über Mischfutter aufrecht erhalten wird, obgleich diese Verordnung die Wünsche des Verbandes nur in sehr beschränktem Umfange erfüllt hat. Aber diese Verordnung ist nicht als Übergangsverordnung bestimmt gewesen nur den Ersatzfuttermittelmarkt der Nachkriegszeit zu reinigen, sondern sie ist als Übergang zu einem allgemeinen Futtermittelgesetz aufzufassen. Zur Herstellung von Futterkalken stellt der Berichterstatter folgenden Antrag, der die Zustimmung der Hauptversammlung findet:

„Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich spricht sich dahin aus, daß Naturkalkstein zur Herstellung von kohlensaurem Futterkalk nur dann verwendet werden darf, wenn er vollkommen rein, insbesondere auch frei von Sand und tonigen Bestandteilen ist. Wenn Mischfutter jeder Art einen Zusatz von Kochsalz oder Calciumphosphat erhält, der nicht als Gemengteil gerechnet wird, so darf die Menge davon den in der Mischfutterverordnung zugelassenen Gehalt von 2% nicht überschreiten; andernfalls ist dieser Zusatz als besonderer Gemengteil anzusehen, der genehmigt werden muß.“