

Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900.

Oktober.

Heft 10.

Die Bestimmung des Vanillins neben Piperonal.

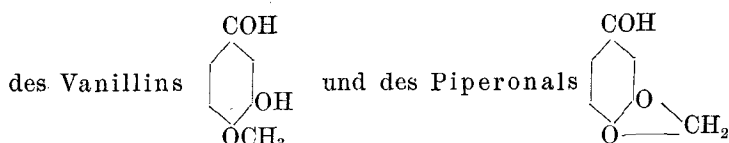
Von

Jos. Hanuš, Assistent.

Mittheilung aus dem chemischen Institute der böhmischen technischen Hochschule in Prag.

In seiner Studie über die Vanille führt W. Busse¹⁾ an, dass einige Arten der Vanillepflanzen neben Vanillin noch Piperonal enthalten, welches jedoch, da es an einem Verfahren fehlt, das eine getrennte Bestimmung beider Aldehyde ermöglichen würde, stets zugleich mit dem Vanillin oder nur annähernd bestimmt wird. Es würde also ein Verfahren, welches eine Bestimmung des Vanillins allein gestatten würde, sehr willkommen sein, da sich beide Aldehyde physiologisch doch etwas verschieden verhalten.

Wenden wir unsere Aufmerksamkeit den Strukturformeln



zu, so bemerken wir, dass der Unterschied zwischen beiden Aldehyden darin besteht, dass das Vanillin eine freie Hydroxylgruppe besitzt, die andere aber in Form des Methoxyls enthält, während im Piperonal keine der Hydroxylgruppen frei ist, sondern beide durch eine gemeinsame Methylengruppe verbunden sind. Da sich beide Verbindungen als Aldehyde gegen Hydrazine in analoger Weise verhalten und die erhaltenen Hydrazone sich durch ihre Löslichkeit bezw. Unlöslichkeit nicht besonders unterscheiden, wurden vor Allem die oben genannten Konstitutionsunterschiede in Erwägung gezogen, und untersucht, ob nicht etwa durch eine Reaktion, welche durch freie Hydroxylgruppen bedingt ist, eine quantitative Methode zur Bestimmung des Vanillins neben Piperonal gegeben wäre, bei welcher die Gegenwart des letzteren nicht hinderlich wäre.

Von den Reaktionen, welche auf einer Hydroxylgruppe beruhen, wurden die Farbenreaktion mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, mit Schwefelsäure und Eisessig, sodann die Farbenreaktion, welche auf der Verbindung des p-Nitrodiazobenzolchlorides mit Vanillin in einer alkalischen Lösung beruht,

¹⁾ Arbeiten Kais. Gesundheitsamtes 1898, 14, 1—113.

endlich die so oft schon beschriebene Farbenreaktion mit Eisenchlorid studirt, ob sich nicht etwa eine von ihnen zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanillins eignen würde.

Die wässrige Lösung des Vanillins färbt sich, mit einer neutralen oder sauren Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydul gekocht, roth. Die Konzentration der Vanillinlösung hat indessen keinen bedeutenden Einfluss auf die Intensität der Färbung, oder mit anderen Worten, die Färbungsintensität steht nicht in einem direkten Verhältnisse zur Menge des Vanillins. Piperonal giebt diese Reaktion überhaupt nicht, mag man die Lösung noch so lange kochen. Wird eine konzentrierte Vanillinlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul im Kochen erhalten, so scheidet sich eine schleimige, durchsichtige Masse ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanillins eignet sich diese Reaktion aus den oben angeführten Gründen nicht und dies um so weniger, als beim Kochen ein Theil des Vanillins sich verflüchtigt.

Vermischt man eine wässrige Vanillinlösung mit dem gleichen Volumen konc. Schwefelsäure und dem halben Volumen Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit rothviolett; eine Piperonallösung nimmt unter den gleichen Verhältnissen eine grüne Färbung an. Beobachten wir die Färbung, welche durch das Vanillin verursacht wird, in planparallelen Gefässen vor dem Spektroskop, so erscheint ein Absorptionsspektrum, welches von zwei orangegelben Streifen zwischen den Linien C und D gebildet wird. Das Absorptionsspektrum der Färbung des Piperonals weist nur einen Streifen zwischen denselben Linien. Zur kolorimetrischen Bestimmung eignet sich diese Reaktion wegen der Verschiedenheit der Färbung beider Lösungen und des unbestimmten Farbtones wegen nicht. Auch die spektroskopische Bestimmung des Piperonals neben Vanillin führt nicht zum Ziele.

Die kirschrothe Färbung, welche auftritt, wenn man p-Nitrodiazobenzolchlorid mit Vanillin in alkalischer Lösung vereinigt, lieferte bei den kolorimetrischen Versuchen ebenfalls nur unverlässliche Ergebnisse. Durch Ansäuern der karminrothen Lösung schied sich in Flocken ein braunrother Farbstoff, welcher durch die Verbindung entstanden ist, ab, der durch den geringsten Alkaliüberschuss wieder mit karminrother Färbung in Lösung ging; es hat also dieser Farbstoff die Eigenschaften eines Indikators. Die alkalische Lösung des Piperonals giebt mit p-Nitrodiazobenzolchlorid keine Färbung und auch durch Ansäuern fällt aus der Lösung kein Farbstoff. Wenn die Entstehung und die Ausscheidung des Farbstoffes bei Vanillin quantitativ verlaufen würde, liesse sie sich zur Bestimmung des Vanillins neben Piperonal anwenden. Es wurden deshalb in dieser Richtung Versuche angestellt, deren Ergebnisse ich später anführen werde.

Die Reaktion mit Eisenoxydsalzen hat zur kolorimetrischen Bestimmung schon Franz Moerck¹⁾ angewandt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1892, 16, Rep. 14.

Lässt man die wässrige Lösung des Vanillins mit einer neutralen oder sauren Lösung des Eisenchlorids stehen, so scheiden sich im Verlaufe von einer Stunde feine graue Nadeln aus; durch Erwärmen wird die Ausscheidung schon nach wenigen Minuten und in grösserem Maasse hervorgerufen. Die Ausscheidung lässt sich ohne Verlust durch Filtration von der Flüssigkeit trennen und durch Auswaschen vollkommen reinigen.

Eine Lösung von Piperonal giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und es findet auch nach langer Zeit in der Kälte wie in der Wärme keine Ausscheidung statt; die Lösung bleibt vollkommen klar. Dieses verschiedene Verhalten des Vanillins und Piperonals liesse sich auch zur quantitativen Trennung beider Aldehyde verwenden.

Die durch Einwirkung von Eisenchlorid entstandene und aus der Lösung ausgeschiedene Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser und in Essigsäure, wenig löslich in Salzsäure; Salpetersäure oxydirt sie unter gleichzeitiger Lösung. In konc. Schwefelsäure ist die Verbindung löslich, scheidet sich jedoch beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Sowohl in Natron- als auch Kalilauge löst sie sich und scheidet sich beim Verdampfen in Nadeln aus, welche unter dem Mikroskope eine charakteristische, sehr auffallende Kuppenform zeigen. Durch Säuren scheidet sich aus den alkalischen Lösungen die ursprüngliche Verbindung aus. Lösungen der alkalischen Salze dieser Substanz geben mit Silbernitrat eine gelbe Fällung, welche durch Kochen schwarz wird; Quecksilbersalze scheiden einen weissen Niederschlag aus, welcher beim Kochen unverändert bleibt; Eisensalze fällen eine gelbe Verbindung; Baryumsalze geben einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in der Wärme löslich ist und beim Erkalten sich wieder in krystallinischer Form ausscheidet. Die ursprüngliche Verbindung zeichnet sich durch grosse Unlöslichkeit aus; in Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Essigsäureäthylester ist sie unlöslich, in heissem Aceton, Benzol, Xylol, Cumol ist sie etwas löslich. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen, da sich die Verbindung bei höherer Temperatur zersetzt. Ihre weiteren Eigenschaften, besonders aber ihre Identität mit Dehydrodivanillin, welches F. Tiemann¹⁾ durch Kochen einer Vanillin-Lösung mit Eisenchlorid erhielt, und mit der Oxydationssubstanz, welche, wie ich weiter unten zeigen werde, bei der Kondensation mit Platinechlorid entsteht, beabsichtige ich in einer späteren Arbeit nachzuweisen; in dieser will ich mich nur auf die quantitativen Methoden, welche sich zur Vanillinbestimmung eignen, beschränken.

In Berücksichtigung dieser Unlöslichkeit des Kondensationsproduktes, sowie dessen Beständigkeit bei Temperaturen von 100 bis 200° C. wurden Versuche zwecks seiner Anwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Vanillins angestellt. Da man aber schon voraus sagen konnte, dass die Kondensation rein quantitativ nicht verlaufen würde, mussten folgende Faktoren berücksichtigt werden: die Verdünnung, die Menge des Eisenchlorids und des Vanillins, die

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1885, 18, 3493.

Temperatur, die Zeit, während welcher der bestimmte Temperaturgrad eingehalten wurde, und die Anwesenheit der Salzsäure, um kennen zu lernen, unter welchen Bedingungen die Menge des ausgeschiedenen Kondensationsproduktes am gleichmässigsten ist.

Zu dem Ziele wurde eine 0,4 %-ige Vanillinlösung bereitet. Der Einfluss der Verdünnung wurde immer bei gleicher Menge des Vanillins studirt: 25 ccm = 0,1 g Vanillin wurden mit 1 g Eisenchlorid versetzt und die Lösung dann mit einem bestimmten Volumen Wasser verdünnt, worauf eine Stunde lang bei einer Temperatur von 50° C. stehen gelassen wurde. In dieser Zeit schied sich ein braungelber Niederschlag ab, der nach dem Erkalten in einem getrockneten und gewogenen Gooch'schen Tiegel abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich keine Reaktion auf Eisen zeigte, dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen wurde.

Bei dem ersten Versuche wurde für 25 ccm = 0,1 g Vanillin mit 1 g Eisenchlorid 0,0535 g des Ausscheidungsproduktes gefunden, bei dem zweiten für 35 ccm der Lösung mit derselben Menge des Vanillins und Eisenchlorids 0,050 g, für 50 ccm 0,0472 g; es nimmt also die Menge des ausgeschiedenen Produktes mit der Verdünnung ab.

Eine steigende Menge von Eisenchlorid liefert bis zu dem Verhältnisse 1 Mol. Eisenchlorid auf 1 Mol. Vanillin bei gleicher Menge des Lösungsmittels stets steigende Ergebnisse; oberhalb dieses Verhältnisses findet man auf dieselbe Menge Vanillin immer dieselbe Menge des ausgeschiedenen Produktes, es reicht also zur Ausscheidung das molekulare Verhältniss beider Stoffe 1 : 1 aus.

Mit der steigenden Menge des Vanillins bei gleicher Verdünnung und gleichem molekularen Verhältnisse der Agentien nimmt die Menge des Produktes ebenfalls zu; bei zu geringen Mengen des Vanillins trübt sich die Flüssigkeit nur ein wenig. Das Ansteigen der Menge des Ausscheidungsproduktes ist indessen nicht gerade regelmässig und die Abweichungen sind in erster Reihe durch die Kondensationstemperatur und die Zeit bedingt. Bei einer Temperatur von 50 bis 60° ist das Produkt fast ganz rein und hinterlässt beim Verbrennen nur eine ganz unbedeutende Menge Asche; wird aber die Kondensation des Vanillins bei höherer Temperatur ausgeführt, so findet man zwar eine viel grössere Menge des ausgeschiedenen Produktes, aber dieses hinterlässt beim Verbrennen einen mehr oder weniger bedeutenden mineralischen Rest von Eisenoxyd. Bei jenen höheren Temperaturen scheidet sich auch Eisenhydroxyd aus, welches das Gewicht des Kondensationsproduktes erhöht. Die Ergebnisse, welche wir erhalten, wenn wir die Menge des mitausgeschiedenen Eisenhydroxyd durch Verbrennen bestimmen und in Rechnung ziehen, sind aber gleichfalls nicht sehr übereinstimmend. Dauert das Erwärmen des Gemisches längere Zeit, so ist die Menge des mitausgeschiedenen Eisenhydroxydes bedeutend grösser; um dieses Ausscheiden des Eisenhydrates zu verhindern, wurden später immer 5 ccm konc. Salzsäure hinzugefügt. Das so erhaltene Produkt war nun zwar frei von Eisenhydrat, aber die Ergebnisse wiesen nur eine sehr schlechte Uebereinstimmung

auf. Bei Anwendung einer grösseren Menge Salzsäure nahm die Menge des ausgeschiedenen Produktes ab, auch wenn dasselbe mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wurde, gelangte man zu keinen befriedigenden Ergebnissen, da sich das Ausscheidungsprodukt in Salzsäure ein wenig löst.

Die Menge des ausgeschiedenen Produktes ist also mit allen oben angeführten Bedingungen veränderlich und ausserdem ist dasselbe mit Eisenhydrat verunreinigt. Tragen wir die Ergebnisse in ein Koordinatensystem ein, erhalten wir eine unregelmässige, vielfach gebrochene Linie, aus der die Nichtanwendbarkeit dieses Verfahrens zur Bestimmung des Vanillins klar hervortritt.

Das Eisenchlorid reducirt sich im Verlaufe der Kondensation zu Eisenchlorür, aus dessen Lösung sich eben das Hydrat abscheidet, da die gleichzeitig entstandene Menge Salzsäure nicht zu seiner Lösung hinreicht. In Berücksichtigung dessen lässt sich die Kondensation als ein Oxydationsvorgang der Phenole mit Eisenchlorid auffassen, wo zwei Moleküle des Phenols durch Oxydation Wasserstoff verlieren, welcher mit dem Chlor des Eisenchlorids Chlorwasserstoff bildet¹⁾.

Auf Grund dieser Erklärung lässt sich voraussetzen, dass auch andere Chloride, welche in eine niedrigere Oxydationsstufe übergehen können, dieselbe Reaktion werden hervorbringen können und dass man möglicher Weise zu einem Kondensationsprodukte gelangen könnte, welches frei von mineralischen Stoffen sein würde. Es wurde nun wirklich gefunden, dass auch Manganchlorid eine Kondensation des Vanillins herbeiführt, Zinnchlorid indessen wirkungslos ist.

Sehr interessant ist besonders die Kondensation mit Platinchlorwasserstoffsäure, durch welche dasselbe Produkt wie mit Eisenchlorid entsteht, welches indessen frei von mineralischen Stoffen ist. Es bildet lange, glänzende Nadeln von lichtgrauer bis graubrauner Farbe, welche sich in Form von strauchförmigen Aggregaten in der Kälte nach längerer Zeit, in der Wärme im Verlaufe von wenigen Minuten abscheiden. Nach dem Verbrennen hinterlässt er, falls gut ausgewaschen worden war, keinen mineralischen Aschenrest.

Aus der Piperonallösung scheidet sich weder in der Kälte, noch in der Wärme eine unlösliche Substanz aus. Bei der Beurtheilung der Anwendbarkeit dieser Reaktion zur Bestimmung des Vanillins wurde die Verdünnung, die Menge des Platinchlorids und Vanillins, die Temperatur und die Dauer der Erwärmung berücksichtigt. Bei den Versuchen gelangte ich zu regelmässig übereinstimmenden Ergebnissen, so dass — wie weiter bewiesen wird — sich dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Vanillins verwenden lässt. Da diese Reaktion weder in alkoholischer noch in ätherischer Lösung verläuft, wurde mit wässrigen Lösungen beider Aldehyde gearbeitet. Das angewandte Vanillin war völlig rein und von gleichen Eigenschaften wie ich sie in meiner vorigen Arbeit²⁾ angeführt habe; ebenso war das Piperonal von

¹⁾ Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, III. Aufl., 1896, 2, 647.

²⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 531.

vollkommener Reinheit. Vom Vanillin wurden immer frische Lösungen angewendet, da sich dasselbe in wässriger Lösung stets etwas zu Vanillinsäure oxydirt.

Der Einfluss der Verdünnung wurde in gleicher Weise, wie früher angeführt worden ist, studirt, indem stets die gleiche Menge Vanillin und Platinchlorwasserstoffsäure (zu Vanillin im Verhältnisse wie 3:1) angewendet wurde. Die Vanillinlösung war 0,4%-ig, die Platinchloridlösung 10%-ig. Zu einer abgemessenen Menge Vanillinlösung wurde die nöthige Menge Platinchlorwasserstoffsäure hinzugefügt und dann die Lösung im Trockenschranke bei der Temperatur von 70 bis 80° C. eine Stunde lang erhalten. Im Verlaufe einer Viertelstunde begannen sich feine Nadeln auszuschcheiden, welche sich dann zu krystallinischen Flocken vereinigten und zu Boden sanken. Nach dem Abkühlen wurde das ausgeschiedene Produkt in einen getrockneten und gewogenen Gooch'schen Tiegel abfiltrirt, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Reaktion auf Salzsäure nicht mehr erschien, bei 100° im Lufttrockenschranke getrocknet und gewogen¹⁾.

Bei dem ersten Versuche für die Verdünnung von 50 ccm, in welchen 15 ccm Vanillinlösung = 0,06 g Vanillin und 5 ccm Platinchlorwasserstoffsäure enthalten waren, wurde an Kondensationsprodukt gefunden:

a) 0,0430 g

b) 0,0426 g.

Bei dem zweiten Versuche für 100 ccm mit der gleichen Menge Vanillins und Platinchlorids wurden 0,0326 g an Kondensationsprodukt gefunden.

Es nimmt also die Menge der ausgeschiedenen Substanz mit der Verdünnung ab.

Bei der Bestimmung der Wirkungsweise des Platinchlorids wurde gefunden, dass eine grössere Menge von Platinchlorid als dem Molekularverhältnisse beider Verbindungen 2:1 entspricht, von keinem Einflusse ist. Ich wende der leichteren Auffüllung zu einem bestimmten Volumen wegen, mehr Platinchlorid, 5 bis 10 ccm an, da sich dasselbe ja vollkommen wieder regeneriren lässt. Es wurde für das Volumen von 50 ccm mit 0,06 g Vanillin und 5 ccm Platinchlorids im Mittel der beiden obigen Versuche 0,0428 g des Kondensationsproduktes, bei Anwendung von 10 ccm Platinchlorides 0,0432 g gewogen.

Eine Aenderung der Temperatur zwischen 60 bis 90° hat keinen Einfluss auf die Reinheit des ausgeschiedenen Produktes, ebenso erhält man stets die gleiche Menge des Niederschlages während verschiedener Zeitdauer der Kondensation bei einer bestimmten Temperatur; so reicht bei der Temperatur von 60 bis 90° die Zeit einer Stunde zur Ausscheidung gleicher und zugleich maximaler Mengen des Kondensationsproduktes aus. Bei einer Temperatur von 90 bis 100° genügt eine halbe Stunde zur Ausscheidung derselben maxi-

¹⁾ Das Filtrat, welches die Platinchlorwasserstoffsäure enthält, verdampft man behufs Wiedergewinnung des Platins zur Trockne, glüht, löst den Rest in Königswasser, verdampft dann wieder zur Trockne, worauf man, um die Salpetersäure zu entfernen, dreimal mit Chlorwasserstoffsäure und dann zur Entfernung dieser zweimal mit Wasser abdampft; den Rest löst man in Wasser, filtrirt und kann man ihn wieder zur Reaktion benutzen.

malen Menge, bei Temperaturen unter 60° erlangt man das bei 80° erreichbare Maximum durch noch so langes Stehenlassen nicht, bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich während eines Tages nur eine ganz geringe Menge Nadeln aus. Bei Temperaturen von 90 bis 100° geht die Ausscheidung sehr schnell vor sich, die Flüssigkeit bleibt aber trübe und das niedergeschlagene Kondensationsprodukt geht bei der Filtration durchs Filter. Als die angemessenste Temperatur hat sich die zwischen 70 bis 80° erwiesen; bei dieser scheidet sich das Kondensationsprodukt — falls die Menge des Vanillins nicht gar zu gering war und die Platinchlorwasserstoffsäure keine Salpetersäure enthielt — in schönen glänzenden Nadeln ab, welche in der völlig klaren Lösung schweben und bei der Filtration keinerlei Schwierigkeiten, welche dem Verfahren zum Nachtheile sein würden, bereiten.

Nachdem die Bedingungen, bei welchen sich gleiche maximale Mengen des Stoffes für bestimmte angewandte Vanillinmengen ausscheiden, kennen gelernt worden waren, ist zur Verfolgung des Ansteigens des Kondensationsproduktes für steigende Vanillinmengen geschritten worden. Da die Verdünnung, wie oben gefunden worden war, einen bedeutenden Einfluss hat, wurde anfangs mit 50 ccm Lösung gearbeitet, wobei bis zu 0,08 g Vanillin 5 ccm Platinchlorid und später über diese Menge hinaus 10 ccm Platinchlorid angewendet wurden.

Die erhaltenen Ergebnisse für eine Verdünnung auf 50 ccm führe ich in der folgenden tabellarischen Uebersicht an:

Angewandte Menge des Vanillins g	Menge des ausgeschiedenen Produktes g	% des ausgeschie- denen Produktes auf Vanillin berechnet	%-ige Differenz der ausgeschiedenen Produkte
0,01	0,0007	7,00	—
0,02	0,0082	41,00	34,00
0,03	0,0155	51,66	30,66
0,04	0,0230	57,50	5,84
0,05	0,0335	67,00	9,50
0,06	0,0430	71,66	4,66
0,07	0,0525	75,00	3,34
0,08	0,0620	77,50	2,50
0,09	0,0715	79,44	1,94
0,10	0,0812	81,20	1,76
0,11	0,0910	82,73	1,53
0,12	0,1008	84,00	1,27
0,13	0,1105	85,00	1,00
0,14	0,1202	85,90	0,90
0,15	0,1298	86,53	0,63

Die Menge des ausgeschiedenen Produktes steigt, wie aus den Differenzen ersichtlich, von 0,04 g Vanillin sehr regelmässig, woraus sich ergibt, dass sich eine Formel finden wird, durch welche das Verhältniss zwischen der Menge des Vanillins und der des ausgeschiedenen Produktes ausgedrückt werden kann.

Tragen wir deshalb diese Ergebnisse in ein Koordinatensystem (Fig. 35) ein und zwar die Menge des Vanillins auf die Abscisse, die Mengen des Produktes auf die Ordinate, so erhalten wir eine Linie, welche bei 0,04 g

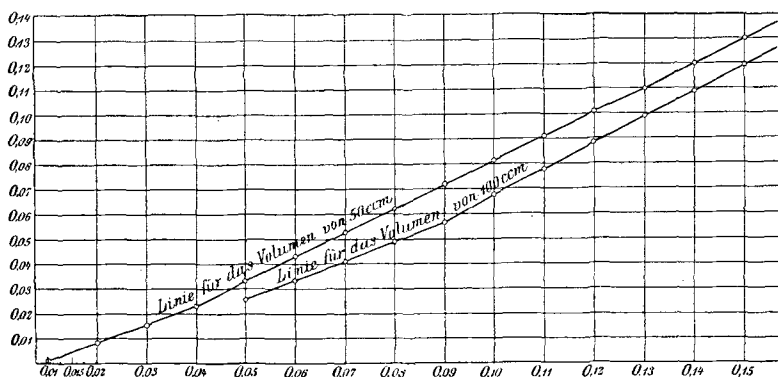


Fig. 35.

Vanillin sich bricht und dann regelmässig ansteigt, vollkommen der Gleichung einer Geraden:

$$y = 0,97x - 15,7 \quad \dots \quad (1)$$

entsprechend, so dass sich für jede Menge y des ausgeschiedenen Produktes die zugehörige Menge x des Vanillins aus der Formel:

$$x = \frac{y + 15,7}{0,97} \quad \dots \quad (2)$$

berechnen lässt.

Zur Kontrolle dieser Gleichung wurden einmal 0,088 g Vanillin, das andere Mal 0,112 g abgewogen und 0,070 g und 0,0926 g an Kondensationsprodukt gefunden, während sich aus der Gleichung (1) 0,0669 g und 0,0929 g berechnen. Es lässt sich also diese Methode zur Bestimmung des Vanillins gleich der von mir empfohlenen mittelst p-Bromphenylhydrazin anwenden. Es eignet sich dieselbe besonders auch für geringe Mengen Vanillins, denn 0,02 g Vanillin geben noch einen Niederschlag, der sich sehr gut filtrieren und waschen lässt, freilich muss man dann bis zu 0,04 g Vanillin die dem abgewogenen Produkte zugehörige Menge Vanillins aus der obigen Tafel (Fig. 35) ablesen.

Bei einer Verdünnung auf 100 ccm zeigen sich die Ergebnisse etwas abweichend; man erhält an Kondensationsprodukt bedeutend weniger, geringe Mengen Vanillins lassen sich nur unsicher bestimmen, der Brechungspunkt der Linie liegt viel höher. Bei Mengen unter 0,06 g Vanillin scheidet sich der Niederschlag nur sehr schlecht aus, die Lösung trübt sich nur, klärt sich nicht und das Filtrat ist stets getrübt.

In der folgenden Tabelle führe ich die erhaltenen Ergebnisse für eine Verdünnung auf 100 ccm an:

Angewandte Menge des Vanillins g	Menge des ausgeschiedenen Produktes g	% des ausgeschie- denen Produktes auf Vanillin berechnet	%-ige Differenz der ausgeschiedenen Produkte
0,05	0,0255	51,00	—
0,06	0,0330	55,00	4,00
0,07	0,0410	58,57	3,57
0,08	0,0490	61,25	2,78
0,09	0,0565	62,77	1,52
0,10	0,0669	66,90	4,13
0,11	0,0775	70,45	3,55
0,12	0,0885	73,75	3,30
0,13	0,0990	76,15	2,40
0,14	0,1090	77,86	1,71
0,15	0,1190	79,33	1,47

Tragen wir diese Ergebnisse wie oben in ein Koordinatensystem ein (Fig. 35 S. 664), so erhalten wir eine Linie, welche von 0,09 g Vanillin an in eine Gerade übergeht, aus deren Gleichung sich für die Menge des Vanillins die Formel

$$x = \frac{y + 38,25}{1,04} \quad \dots \dots \dots (3)$$

berechnen lässt. Für geringere Mengen als 0,06 g empfiehlt es sich nach dem oben Gesagten, die Bestimmung in 50 ccm Lösung auszuführen.

Was das Einhalten des genau bestimmten Volumens betrifft, so wurden folgende Versuche ausgeführt: Bei einem Versuche wurden 15 ccm Vanillinlösung (= 0,06 g Vanillin) und 5 ccm Platinchloridlösung auf 45 ccm, im zweiten auf 55 ccm verdünnt und es wurden im ersten Falle 0,0435 g, im zweiten 0,0420 g des Produktes gefunden, während für 50 ccm 0,0430 g gefunden wurden. Es ist also eine genaue Einhaltung der angegebenen Verdünnung notwendig.

Ich empfehle bezwecks Bestimmung des Vanillins nach dem angeführten Verfahren folgende Arbeitsweise:

In einem etwa 150 ccm fassenden Erlenmeyer'schen Kolben wird ein bestimmtes etwa 0,02 bis 0,15 g Vanillin enthaltendes Volumen abgemessen, 10 ccm Platinchloridlösung hinzugefügt und auf 50 ccm (bei grösserer Menge der Lösung und wenn mehr Vanillin zugegen ist, auf 100 ccm) aufgefüllt; sodann stellt man den Kolben in einen Wassertrockenschrank, der auf der Temperatur von 70 bis 80° erhalten wird, lässt dann noch eine Stunde völlig abkühlen, filtriert in einen getrockneten gewogenen mit Asbest gefüllten Gooch'schen Tiegel, wäscht gründlich mit kaltem Wasser (noch einige Male, wenn die Reaktion auf Salzsäure verschwunden ist) und trocknet bis zur Gewichtskonstanz im Lufttrockenschrank bei 100 bis 105°. Das konstante Gewicht ist nach dreistündigem Trocknen erreicht. Aus der aufgewogenen Menge des ausgeschiedenen Produktes erhält man durch Berechnung nach der Formel (2) bzw. (3) oder durch Ablesen aus der betr. Linie der Fig. 35 die entsprechende Menge Vanillin. Der Gooch'sche Tiegel lässt sich sodann gleich zu einer neuen Filtration benutzen.

Weitere Versuche wurden in der Richtung angestellt, mit welcher Genauigkeit sich Vanillin in Gegenwart von Piperonal mittelst dieser Methode bestimmen lässt. Piperonal kondensirt sich, wie schon oben angeführt wurde, mit Platinchlorwasserstoffsäure nicht; es könnte jedoch eine Kondensation in Gegenwart von Vanillin eintreten, so dass sich nicht nur die Moleküle des Vanillins zwischen sich, sondern auch mit Molekülen des Piperonals verbinden würden. In diesem Falle würde die Summe beider Aldehyde so wirken, wie wenn eine dieser Summe entsprechende Menge Vanillin vorhanden wäre.

Es wurden deshalb immer bestimmte Volumen der Lösungen beider Aldehyde vermischt und mit Platinchlorid bei einer Verdünnung von 50 ccm in der angeführten Weise kondensirt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche angegeben:

Vanillin	Piperonal	Ausgeschiedenes Produkt		Dem ausgeschied. Produkte entspricht Vanillin	Differenz	Gefunden Vanillin in %
		gefunden	nach der Formel berechnet			
g	g	g	g	g		
0,0600	0,0536	0,0430	0,0425	0,0605	+ 0,0005	100,85
0,0600	0,0474	0,0435	0,0425	0,0608	+ 0,0008	101,33
0,0646	0,0465	0,0480	0,0470	0,0655	+ 0,0010	101,54
0,0686	0,0900	0,0505	0,0491	0,0682	+ 0,0015	102,16
0,0750	0,0050	0,0575	0,0570	0,0756	+ 0,0006	100,80
0,0800	0,0550	0,0622	0,0619	0,0803	+ 0,0003	100,38
0,0972	0,0580	0,0780	0,0786	0,0965	— 0,0006	99,38
0,1000	0,0020	0,0817	0,0813	0,1004	+ 0,0004	100,40
0,1044	0,0885	0,0866	0,0855	0,1072	+ 0,0028	102,73
0,1100	0,0445	0,0922	0,0910	0,1112	+ 0,0012	101,13

Wenn sich Vanillin mit Piperonal kondensiren würde, müsste die gefundene Menge des ausgeschiedenen Produktes, wie gesagt, der Summe des Vanillins und Piperonals entsprechen oder überhaupt ganz differirend sein; die gefundenen Mengen aber unterscheiden sich nur sehr unbedeutend von den dem Vanillin entsprechenden; aus der abfiltrirten Lösung, welche einen intensiven Geruch nach Piperonal aufwies, krystallisirte bei vorsichtigem Abdampfen ein grosser Theil desselben aus. Alle diese Umstände weisen darauf hin, dass Piperonal überhaupt an der Kondensation nicht theilnimmt. Die ein wenig höheren Ergebnisse lassen sich durch die ziemlich schwere Löslichkeit des Piperonals erklären, denn in konzentrirteren Lösungen wurden gerade höhere Ergebnisse erhalten. Das Piperonal hatte sich beim Abkühlen in feinen Krystallen abgeschieden (was oftmals bemerkt worden war), welche vom Kondensationsprodukt umgeben nur unvollständig durch das Auswaschen zu entfernen waren; heisses Wasser aber ist zum Auswaschen unzulässig, da dann eine geringe Menge des Kondensationsproduktes in Lösung geht. Die bei Gegenwart geringer Mengen Piperonal gefundenen Resultate sind sehr befriedigend und ich empfehle diese Methode zur Bestimmung des Vanillins neben Piperonal. Damit auch die Menge

des Piperonals bestimmt werde, beabsichtige ich diese Methode mit der Fällung des Vanillins durch p-Bromphenylhydrazin, mit welchem sich auch Piperonal als Hydrazone abscheiden lässt, zu verbinden; im ersten Falle bringe ich beide Aldehyde als p-Bromphenylhydrazone zur Wägung, im zweiten Falle bestimme ich nur das Vanillin und aus der Differenz lässt sich dann die Menge des Piperonals berechnen.

Diese Kondensationsfähigkeit der Platinchlorwasserstoffsäure lässt sich wahrscheinlich auch zur Bestimmung anderer Verbindungen, die phenolische Hydroxylgruppen besitzen, welche in verschiedenen Gewürzen vorkommen und für welche wir bislang keine oder nur unsichere quantitative Bestimmungsmethoden kennen, anwenden. Ueber die Ergebnisse der in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten werde ich nicht ermangeln, seinerzeit nähere Nachrichten zu geben.

Bemerkungen zur Weinanalyse.

Von

Fr. Bolm in Geisenheim.

I. Zur Bestimmung des spec. Gewichtes und des Alkohols.

Zur Bestimmung des spec. Gewichtes und des Alkohols benutzt man nach den vom Bundesrath (Juni 1892) gegebenen Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines das pyknometrische Verfahren. Da die käuflichen Pyknometer wohl selten bis zur Marke 50 g Wasser von 15° fassen, so ist man genöthigt, nach genauer Ausmessung des Kölbchens das spec. Gewicht nach der Formel: $\text{Spec. Gew.} = \frac{c-a}{b-a}$ auszurechnen, wobei c das Gewicht des mit Wein oder Alkohol bis zur Marke gefüllten Pyknometers, b das Gewicht des mit Wasser bis zur Marke gefüllten Pyknometers und endlich a das Gewicht des leeren Pyknometers ist. Diese Rechnung kann man sich dadurch sparen, dass man die Konstante b—a, d. h. das Gewicht des Wassers, welches das Pyknometer bei 15° genau bis zur Marke füllt, auf 50 g bringt; dann wird spec. Gew. $= \frac{c-a}{50}$ oder 0,02 (c—a). Zu diesem Zwecke aicht man das Pyknometer, indem man (siehe Anweisung 1, Anmerkung) in das leere, reine und trockene Pyknometer genau 50 g Wasser einwägt und nach halbstündigem Stehen in Wasser von 15° an dem unteren Meniskus die Marke einritz. Diese Arbeit ist nun praktisch weit schwieriger auszuführen, als es auf den ersten Blick erscheint; abgesehen davon, dass es nicht leicht ist, den Diamantstrich in gerader und wagerechter Richtung zu führen, wird man nur in seltenen Fällen auf mehr als 0,01 g genau geritzt haben. Da man nun bei gutem Arbeiten den Meniskus sicher auf 0,004 g einstellen kann, so wäre ein Fehler von 0,01 g zu gross, und man müsste doch trotz der neuen Marke die obige Formel benutzen.