

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Über die colorimetrische Bestimmung cyclischer Ketone in Lösungsmittelgemischen

Von Dr. G. ZEIDLER und H. KREIS

18. Mitteilung aus dem Untersuchungs- und Forschungs-Laboratorium für Lacke und Farben Berlin NW 7

Die cyclischen Ketone zeichnen sich durch ihr starkes Lösungsvermögen für viele organische Stoffe aus und werden daher oft Lösungsmittelgemischen zur Erhöhung der Lösekraft zugesetzt. Damit geht Hand in Hand das Bedürfnis, diese Stoffe analytisch erfassen zu können.

Die Bestimmung der cyclischen Ketone Cyclohexanon und Methylcyclohexanon in Lösungsmittelgemischen bietet einige Schwierigkeiten, die hauptsächlich auf ihre Unlöslichkeit in Wasser zurückzuführen sind. Die Anwendung von Lösungsmitteln anderer Art als Medium für die Reaktion, wie sie bei der Bestimmung von Aceton und anderen wasserlöslichen Ketonen vielfach Verwendung findet, verbietet sich aber.

Nun hat H. Weber<sup>1)</sup> eine zur qualitativen Ermittlung von Cyclohexanon und seiner Methylverbindung sehr geeignete Farbenreaktion beschrieben: Schüttelt man ein Cyclohexanon enthaltendes Lösungsmittel mit einigen Körnchen o-Nitro-benzaldehyd und Alkalilauge, so tritt eine tiefe, braune, oft zunächst eine violette und allmählich braun werdende Färbung ein.

Die Tatsache, daß der Ablauf der Färbung verschieden sein kann, scheint zunächst gegen die Eignung dieser Reaktion zur quantitativen Bestimmung zu sprechen, die ja auch in ihrer ursprünglichen, für den qualitativen Nachweis bestimmten Form wegen der Zweiphasigkeit des Reaktionsgemisches nicht brauchbar ist. Eine nähere Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren auf den Ablauf der Färbung ergab nun deren Abhängigkeit von der Konzentration an Alkali, der Art des Mediums, in dem sich die Reaktion abspielt, und den außer den Ketonen vorhandenen Lösungsmitteln.

Da Alkalikonzentration und Art des Mediums konstant gehalten werden können, bleibt nur noch der Einfluß der Lösungsmittel außer Cyclo- oder Methylcyclohexanon übrig. Dieser läßt sich nun dadurch ausschalten, daß man die Reaktion sich in einem Medium abspielen läßt, in dem die Konzentration an solchen Lösungsmitteln sehr gering ist, d. h. man verdünnt das zu untersuchende Lösungsmittel so stark mit einem bestimmten Verdünnungsmittel, daß die gegebenenfalls störenden Lösungsmittel nur in einem sehr kleinen Prozentsatz in der verdünnten Reaktionsflüssigkeit vorhanden sind.

Als geeignetes Medium hat sich Alkohol erwiesen, u. zw. verdünnter Alkohol besser als hochprozentiger. In diesem Medium und bei einer Konzentration an Alkali und o-Nitro-benzaldehyd, wie sie unten beschrieben wird, tritt zunächst eine gelbliche, bisweilen auch sofort eine schwach bläuliche Färbung auf, die sich immer schneller vertieft und dabei einen violetten Farbton annimmt, wie ihn H. Weber beschrieben hat. Bei weiterem Stehen blaßt die Farbe dann wieder ab und nimmt dabei einen rein braunen Farbton an, dessen Stärke schließlich auf einen konstanten Wert abfällt. Nur dieser Farbton ist zur colorimetrischen Bestimmung geeignet.

Bei diesen Untersuchungen ergab sich ferner, daß die Färbung einer Methylcyclohexanon-Lösung nur gerade halb so stark ist wie die einer gleich konzentrierten Cyclohexanon-Lösung. Vergleicht man nun den zeitlichen Ablauf der Färbung einer Cyclohexanon-Lösung mit dem einer doppelt so konzentrierten Methylcyclohexanon-Lösung (die also die gleiche Endfärbung ergeben), so findet man, daß das Maximum der Färbung beim Cyclohexanon viel schneller erreicht wird als bei der Methylverbindung. Diese Tatsache (Abb. 1) läßt sich nun dazu benutzen, zu unterscheiden, ob Cyclohexanon oder Methylcyclohexanon vorliegt, was sonst außerordentlich schwierig ist, da die Färbung bei beiden Verbindungen den gleichen Farbton hat und eine Trennung durch fraktionierte Destillation im Rahmen einer Analyse nicht möglich ist.

### Ausführungen der Reaktion.

Reagenslösung (in folgendem abgekürzt mit RL): 1 g o-Nitrobenzaldehyd wird in 100 cm<sup>3</sup> 5%iger Kalilauge gelöst.

Testlösung (in folgendem TL abgekürzt): 4 cm<sup>3</sup> Cyclohexanon werden mit Toluol auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

Genau 5 cm<sup>3</sup> RL werden in ein Meßkölbchen von 25 cm<sup>3</sup> Inhalt (oder einen genauen Meßzylinder gleichen Inhalts) gegeben und nach Zugabe von 0,5 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Probe (abzumessen mit einer in 1/100 oder 1/50 geteilten Capillarpipette) sofort mit ~95%igem Alkohol auf 25 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und durch mehrmaliges Umkehren gemischt. Nun läßt man mindestens 1 h stehen, während der man von Zeit zu Zeit kurz schüttelt. Bei sehr tiefen Färbungen wartet man besser 1 1/2 h mit der Messung.

Gleichzeitig stellt man genau gleichartig zwei Versuche an, einmal mit 0,1 cm<sup>3</sup> TL und zweitens mit 0,5 cm<sup>3</sup> TL.

### Messung mit dem lichtelektrischen Colorimeter von Lange.

Vor die linke Zelle schaltet man eine mit Wasser gefüllte Küvette beliebigen Inhalts und vor die rechte ein Reagensglas (10 cm<sup>3</sup>), gefüllt mit einer Mischung von 5 cm<sup>3</sup> RL und 20 cm<sup>3</sup> Alkohol. Nun stellt man mit der Trommel den Zeiger des Instrumentes auf 0. Nach Verdunkelung der rechten Zelle mit der Verdunkelungsklappe stellt man den Zeiger mit den Widerständen auf 100 ein und reguliert nach Wiederöffnung der Klappe den Nullpunkt gegebenenfalls nach.

In ein zweites Reagensglas (das mit dem ersten genau übereinstimmen muß) füllt man nun die Reaktionsflüssigkeiten ein und liest die Extinktion ab.

### Berechnung.

Es sei bei der Reaktion mit 0,1 TL die Extinktion E<sub>1</sub> und bei der mit 0,5 TL die Extinktion E<sub>2</sub> gefunden worden, während die Extinktion mit 0,5 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Probe E betragen möge. Dann ist der Gehalt an Cyclohexanon in Volumenprozenten:

$$C = 3,2 \frac{E^{-1/4} (5E_1 - E_2)}{E_2 - E_1}$$

Sollte die Extinktion unter etwa 0,08 liegen, so wiederholt man die Reaktion mit 1 oder 2 cm<sup>3</sup> der Probe an Stelle von 0,5 cm<sup>3</sup> und verdoppelt bzw. vervierfacht das nach obiger Formel berechnete Ergebnis.

Ist die Extinktion sehr hoch, etwa über 0,85, so braucht die Reaktion nicht wiederholt zu werden, vielmehr verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit Alkohol auf das doppelte Volumen und bestimmt die Farbstärke, indem man nun aber nicht die Extinktion, sondern die prozentuale Absorption abliest (die = A sei). Aus dieser wird die Extinktion der unverdünnten Lösung berechnet:

$$E = 2 \log \frac{1}{1-A/100}$$

Es bleibt nun festzustellen, ob Cyclohexanon oder Methylcyclohexanon vorliegt. Zu diesem Zweck verfährt man folgendermaßen: Je 5 cm<sup>3</sup> RL werden mit 0,5 cm<sup>3</sup> TL bzw. 4/C cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Probe kurz geschüttelt (C = Cyclohexanongehalt, nach der oben stehenden Formel berechnet).

Liegt Cyclohexanon vor, so verfärben sich beide Proben schnell und annähernd gleich stark. Liegt dagegen Methylcyclohexanon vor, so ist die Probe mit TL bereits stark gefärbt, wenn die mit dem zu untersuchenden Lösungsmittelgemisch angestellte noch fast farblos, jedenfalls aber sehr viel heller ist. (Will man ganz sicher gehen, was bei einiger Übung aber überflüssig ist, so kann man auch noch eine dritte Probe anstellen mit 0,5 cm<sup>3</sup> einer 8 volumenprozentigen Lösung von Methylcyclohexanon in Toluol. Diese muß sich dann wie die Probe mit dem zu untersuchenden Lösungsmittel verhalten, falls diese Methylcyclohexanon enthält.)

Hat man festgestellt, daß Methylcyclohexanon vorliegt, so braucht man nur das als Cyclohexanon berechnete Ergebnis zu verdoppeln, um den Gehalt an Methylcyclohexanon zu erfahren.

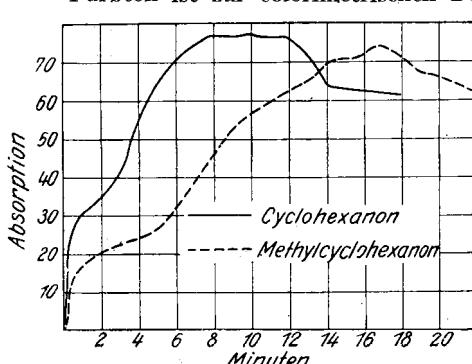


Abb. 1. Zeitablauf der Lichtdurchlässigkeit einer Cyclohexanon- und einer Methylcyclohexanon-Lösung, die gleiche Endlichtdurchlässigkeit haben.

<sup>1)</sup> Praktische Lösungsmittelanalyse 1936.

Abb. 2 zeigt die Eichkurve, die durch Messung mit verschiedenen Mengen TL mit dem Langeschen Colorimeter aufgenommen wurde. Wenn man häufiger die Bestimmung der genannten Ketone vorzunehmen hat, so empfiehlt es sich, eine solche Kurve aufzunehmen. Man kann sich dann die jedesmalige Berechnung ersparen.

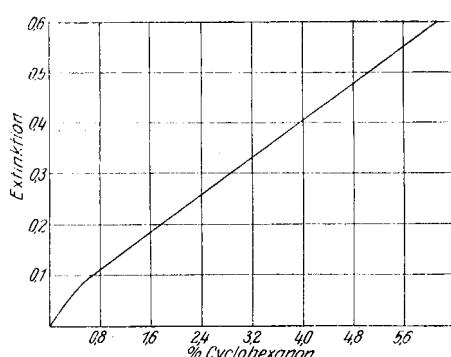


Abb. 2. Eichkurve für Cyclohexanone mit dem Langeschen lichtelektrischen Colorimeter.

tion oder die prozentuale Absorption abzulesen. Ist nur das letztere der Fall, so berechnet man aus der gefundenen prozentualen Absorption ( $A$ ) die Extinktion ( $E$ ) nach:

$$E = \log \frac{1}{1 - A/100}$$

Bei primitivem Instrumenten oder schließlich auch mit gewöhnlichen, aber gleich dimensionierten Reagensgläsern bleibt nichts weiter übrig, als eine Reihe von Vergleichsproben zu machen, indem man etwa von der TL von 0,1 bis zu 0,8 oder 1 cm<sup>3</sup> anwendet in Abständen von 0,1 cm<sup>3</sup> und sich so eine Vergleichsskala schafft.

Eingeg. 25. April 1941. [A. 31.]

**Berichtigung.** In der Abhandlung von Fr. Müller: *Grundlagen und Bedeutung der neueren chemischen Thermodynamik und Reaktionskinetik* sind folgende Fehler zu berichtigen: S. 337, 1. Sp., in Formel (17) in der Klammer statt  $\ln T$  lies:  $d \ln T$ , r. Sp., Z. 15 v. o., statt  $c_p$  lies:  $C_p$ ; S. 338, 1. Sp. nach Z. 17 v. o., schalte ein: Ähnliche sehr praktische Näherungsformeln sind z. T. vorher von Eucken aufgestellt worden (Chemie-Ingenieur III, 1); r. Sp., Z. 4 v. o., statt  $\Sigma v c_p$  lies:  $\Sigma v c_p$ ; 2 Zeilen nach Formel (30) statt  $\Delta H^\theta$  bzw.  $\Delta S^\theta$  lies:  $\Delta H_g^\theta$  bzw.  $\Delta S_g^\theta$ ; S. 339, r. Sp., Z. 8 v. u., statt äußerlich lies: außerordentlich; S. 340, 1. Sp., Z. 4 v. o., statt  $H_2O$  lies:  $H_2O$ ; Z. 5 v. o. statt  $CO_g$  lies:  $CO_g$ ; Z. 9 v. u. statt: daß nicht alle Moleküle erst aktiviert werden müssen ... lies: daß nicht alle Moleküle eines Systems gleich reaktionsfähig sind, sondern daß die Moleküle erst aktiviert werden müssen, bevor sie miteinander reagieren können.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemisches Institut der Universität Königsberg i. Pr.

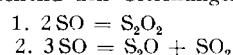
Colloquium am 13. Juni 1941.

Doz. Dr. P. W. Schenk, Königsberg: Über den Zerfall des Schwefelmonoxyds und die Polyschwefeloxyde.

Bei der Umsetzung von dampfförmigem Schwefel mit Schwefel-dioxyd in der Glimmentladung oder an glühenden Nernststift, bei der Oxydation von Schwefel und gewissen Schwefelverbindungen und einigen anderen Reaktionen entsteht eine gasförmige Substanz, die beim Kondensieren in flüssiger Luft ein orangefarbenes Kondensat liefert. Die Analyse des Kondensats liefert auch bei Variation der Herstellungsbedingungen ein Verhältnis von  $S:O = 1:1$ <sup>1)</sup>. Mit Chlor reagiert das neue Oxyd in der Gasphase wie im kondensierten Zustand unter Bildung von  $SOCl_2$ . Das neue Oxyd des Schwefels wurde deshalb als Schwefelmonoxid angesprochen. Beim Erwärmen des roten Kondensats zerstetzt sich dieses unter Farbänderung von rot nach gelb bei etwa  $-80^\circ$  unter Abgabe von Schwefeldioxyd. Es hinterbleibt ein Körper, der, zunächst für Schwefel gehalten, sich als sauerstoffhaltig erwies. Dieses gelbe Zersetzungspunkt des neuen Schwefeloxids reagiert mit Chlor unter Bildung von  $SOCl_2$ . Damit ist erwiesen, daß auch in dem Zersetzungspunkt ein Oxyd des Schwefels vorliegt. Beim Erwärmen auf  $100^\circ$  etwa gibt der gelbe Körper das ursprüngliche Oxyd in den Gasraum ab. Die Zusammensetzung des gelben Körpers ist schwankend zwischen  $S:O = 2,5:1$  und etwa  $4:1$ . Er wird deshalb als Polyschwefel-oxid angesehen. Er stellt eine gelbe plastische Masse dar, die einige Tage haltbar ist. Übergeißt man das orangefarbene kondensierte Schwefeloxid mit gekühltem Tetrachlorkohlenstoff oder anderen organischen Lösungsmitteln, so entstehen intensiv gelbe, sehr reaktionsfähige Lösungen, aus denen sich eine gewisse Menge  $SO_2$  durch Abpumpen entfernen läßt. Diese Lösungen lassen sich auch durch direktes Einleiten des gasförmigen Schwefeloxids in  $CCl_4$  gewinnen, wie auch von anderer Seite<sup>2)</sup> gezeigt wurde. In den vom überschüssigen  $SO_2$  befreiten Lösungen befindet sich neben Schwefel noch Sauerstoff in gebundener Form, etwa im Verhältnis  $S:O = 3:1$ . Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergeben Molgewichte um 600—900. Pumpst man das Lösungsmittel ab, so hinterbleibt schließlich der gelbe plastische Körper, der beim Erwärmen auf  $100^\circ$  das ursprüngliche gasförmige Schwefeloxid abgibt.

Molekulargewichtsbestimmungen des gasförmigen Schwefel-oxids ergaben Molgewichte um 70. Bei der völligen Zersetzung des gasförmigen Schwefeloxids in Schwefel und Schwefeldioxyd trat eine Volumenverringerung um etwa 25 % ein. Das gasförmige neue Oxyd des Schwefels ist also — wenigstens in der Hauptmenge — nicht monomeres  $SO$ . Aus der Gasphase scheidet sich an den Wänden der Gefäße ein irisierender Film ab, der sich bei genauerer Untersuchung nicht als Schwefel, sondern als Poischwefeloxid erwies. Damit ist gezeigt, daß der Zerfall des Schwefeloxids weder in der Gasphase noch im kondensierten Zustand oder in Lösung direkt zu Schwefel und Schwefeldioxyd führt, sondern auf dem Umweg über Polymerisation und allmählichen Abbau der zunächst gebildeten Polyschwefeloxide (deren sauerstoffarmste Produkte eine beträchtliche Stabilität besitzen) vor sich geht. Die anomalen

Molekulargewichte in der Gasphase sind also nicht auf die Bildung eines metastabilen  $S_2$ -Gases zurückzuführen<sup>3)</sup>, sondern sind durch ein gasförmiges Oxyd des Schwefels verursacht. Sie können interpretiert werden entsprechend den Gleichungen



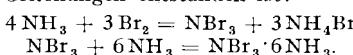
Eine endgültige Entscheidung, ob Gemische von  $SO$  und  $S_2O_2$  oder  $S_2O$  und  $SO_2$  vorliegen, läßt sich vorerst mit Sicherheit noch nicht treffen.

Doz. Dr. M. Schmeißer: Über Bromstickstoff<sup>4)</sup>.

Das in der Reihe der Stickstoff-trihalogenide noch fehlende  $NBr_3$  sollte dargestellt werden durch Einwirkung der Glimmentladung auf Stickstoff und Brom. Trotz unzähliger Variation der Versuchsbedingungen konnte jedoch keine Vereinigung der beiden Komponenten erzielt werden. Hingegen wurde, wenn Bromdampf und Ammoniak der Entladung ausgesetzt wurden, bei Kühlung mit flüssiger Luft neben Ammoniak und  $NH_4Br$  ein intensiv roter Körper gewonnen, der darüber hinaus auch entstand, wenn die beiden Gase ohne Entladung zur Reaktion gebracht wurden.

Um die rote Substanz frei von  $NH_4Br$  und  $NH_3$  darzustellen, wurde so verfahren, daß Brom und Ammoniak getrennt durch eine auf  $100^\circ$  erhitzte Mischfalle gesaugt wurden, in der sich das gebildete  $NH_4Br$  abschied. An die Mischfalle schloß sich ein auf  $-95^\circ$  gekühltes U-Rohr an, in dem sich die rote Substanz abschied, während das überschüssige  $NH_3$  das U-Rohr passierte.

Der rote Körper wurde analysiert durch Bestimmung der bei der thermischen Zersetzung entstehenden Produkte:  $N_2$ ,  $NH_4Br$  und  $NH_3$ . Hierbei fand sich das Verhältnis  $N_2:NH_4Br:NH_3 = 1:3:2$ , das nach Diskussion aller möglichen Reaktionsprodukte nur mit einer Verbindung der Formel  $NBr_3 \cdot 6NH_3$  zu vereinbaren ist, die nach folgenden Gleichungen entstanden ist:



Dieses Hexammin-Stickstofftribromid ist, wie erwähnt, eine tiefrot gefärbte Substanz, die sich bei  $-67^\circ$  schlagartig zersetzt und in Alkohol, Äther und flüssigem Ammoniak gut löslich ist. Sie läßt sich wegen vorher eintretender Zersetzung durch thermischen Abbau nicht von den  $6NH_3$ -Molekülen befreien.

In Versuchen, die sich mit dem Mechanismus der Reaktion zwischen Ammoniak und Brom beschäftigten, wurde die günstigste Temperatur der Mischfalle zu  $+100^\circ$  ermittelt.

### Anorganisch-physikalisch-chemisches Colloquium an der T. H. Stuttgart

Sitzung vom 12. Juni 1941.

Vorsitzender: Prof. Dr. Georg Grube.

Prof. Dr. R. Fricke: Über eine vergleichende Untersuchung von Teilchengröße und Teilchenform einer thermischen Umwandlungsreihe mit Hilfe von Röntgenstrahlen und dem Elektronenmikroskop. (Nach Untersuchungen des Redners sowie von Th. Schoon, Berlin-Dahlem, und W. Schröder, Stuttgart.)

Untersucht wurde die Reihe  $\gamma\text{-FeOOH}$  (rhombisch) —  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$  (kubisch) —  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  (hexagonal). Die Resultate der röntgenographischen Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 51, 398 [1938].

<sup>2)</sup> M. Schmeißer, Naturwiss. 28, 63 [1940]; Z. anorg. allg. Chem. 246, 284 [1941].