

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 Lösekräft 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. Weber¹⁾ 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 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-Nitrobenzaldehyd, 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 bläßt 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.

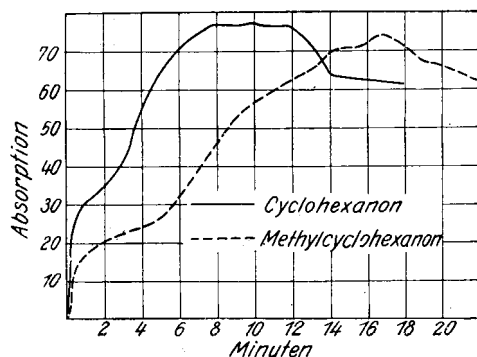


Abb. 1. Zeitablauf der Lichtdurchlässigkeit einer Cyclohexanon- und einer Methylcyclohexanon-Lösung, die gleiche Endlichtdurchlässigkeit haben.

¹⁾ Praktische Lösungsmittelanalyse 1936.

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 doppeltso konzentrierten Methylcyclohexanon-Lösung (die also die gleiche Endfär-

bung 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 cm³ 5%iger Kalilauge gelöst.

Testlösung (in folgendem TL abgekürzt): 4 cm³ Cyclohexanon werden mit Toluol auf 100 cm³ aufgefüllt.

Genau 5 cm³ RL werden in ein Meßkölbchen von 25 cm³ Inhalt (oder einen genauen Meßzylinder gleichen Inhalts) gegeben und nach Zugabe von 0,5 cm³ der zu untersuchenden Probe (abzumessen mit einer 1/100 oder 1/50 geteilten Capillarpipette) sofort mit ~95%igem Alkohol auf 25 cm³ 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 cm³ TL und zweitens mit 0,5 cm³ 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 cm³), gefüllt mit einer Mischung von 5 cm³ RL und 20 cm³ 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 E₁ und bei der mit 0,5 TL die Extinktion E₂ gefunden worden, während die Extinktion mit 0,5 cm³ der zu untersuchenden Probe E₃ betragen möge. Dann ist der Gehalt an Cyclohexanon in Volumenprozenten:

$$C = 3,2 \frac{E_3 - \frac{1}{4}(5E_1 - E_2)}{E_2 - E_1}$$

Sollte die Extinktion unter etwa 0,08 liegen, so wiederholt man die Reaktion mit 1 oder 2 cm³ der Probe an Stelle von 0,5 cm³ 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 cm³ RL werden mit 0,5 cm³ TL bzw. 4/C cm³ 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 cm³ einer 8 volumprozentigen 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. 2 zeigt die Eichkurve, die durch Messung mit verschiedenen Mengen TI, 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.

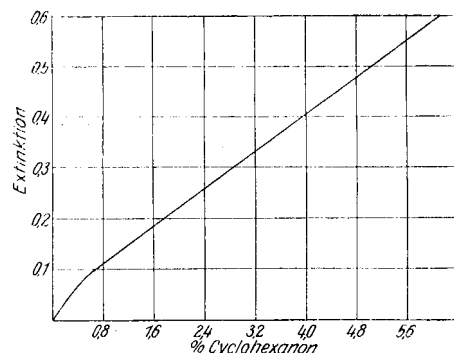


Abb. 2. Eichkurve für Cyclohexanon mit dem Langeschen lichtelektrischen Colorimeter.

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 primitiveren 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 TI, von 0,1 bis zu 0,8 oder 1 cm³ anwendet in Abständen von 0,1 cm³ 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 ΔH^0 bzw. ΔS^0 lies: ΔH_g bzw. ΔS_g ; S. 339, r. Sp., Z. 8 v. u., statt äußerlich lies: außerordentlich; S. 340, 1. Sp., Z. 4 v. o., statt H_2O_6 lies: H_2O_l ; 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.

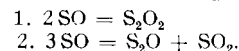
Colloquium am 13. Juni 1941.

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

Bei der Umsetzung von dampfförmigem Schwefel mit Schwefeldioxyd in der Glühmentladung oder am 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 orangerotes Kondensat liefert. Die Analyse des Kondensats liefert auch bei Variation der Herstellungsbedingungen ein Verhältnis von S:O = 1:1¹⁾. 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 Schwefelmonoxyd angesprochen. Beim Erwärmen des roten Kondensats zersetzt sich dieses unter Farbänderung von rot nach gelb bei etwa -80° unter Abgabe von Schwefeldioxyd. Es hinterbleibt ein Körper, der, zunächst für Schwefel gehalten, sich als sauerstoffhaltig erwies. Dieses gelbe Zersetzungsprodukt des neuen Schwefeloxyds reagiert mit Chlor unter Bildung von $SOCl_2$. Damit ist erwiesen, daß auch in dem Zersetzungsprodukt ein Oxyd des Schwefels vorliegt. Beim Erwärmen auf 100° 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 Polyschwefeloxyd angesehen. Er stellt eine gelbe plastische Masse dar, die einige Tage haltbar ist. Übergießt man das orangerote kondensierte Schwefeloxyd 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 Schwefeloxyds in CCl_4 gewinnen, wie auch von anderer Seite²⁾ 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. Pumpt man das Lösungsmittel ab, so hinterbleibt schließlich der gelbe plastische Körper, der beim Erwärmen auf 100° das ursprüngliche gasförmige Schwefeloxyd abgibt.

Molekulargewichtsbestimmungen des gasförmigen Schwefeloxyds ergaben Molgewichte um 70. Bei der völligen Zersetzung des gasförmigen Schwefeloxyds in Schwefel und Schwefeldioxyd trat eine Volumverringerung 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 Polyschwefeloxyd erwies. Damit ist gezeigt, daß der Zerfall des Schwefeloxyds 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 Polyschwefeloxyde (deren sauerstoffärmste 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 zurückzuführen³⁾, sondern sind durch ein gasförmiges Oxyd des Schwefels verursacht. Sie können interpretiert werden entsprechend den Gleichungen



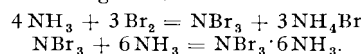
Eine endgültige Entscheidung, ob Gemische von SO und S_2O_2 oder S_2O und SO_2 vorliegen, läßt sich vorerst mit Sicherheit noch nicht treffen.

Doz. Dr. M. Schmeißer: *Über Bromstickstoff⁴⁾.*

Das in der Reihe der Stickstoff-trihalogenide noch fehlende NBr_3 sollte dargestellt werden durch Einwirkung der Glühmentladung auf Stickstoff und Brom. Trotz mannigfacher 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° erhitzte Mischfalle gesaugt wurden, in der sich das gebildete NH_4Br abschied. An die Mischfalle schloß sich ein auf -95° 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 Hexamin-Stickstofftribromid ist, wie erwähnt, eine tiefrot gefärbte Substanz, die sich bei -67° 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:

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **233**, 305 [1937].

²⁾ B. S. Rao, Proc. Indian Acad. Sci. **10**, 491 [1939].

³⁾ Diese Ztschr. **51**, 398 [1938].

⁴⁾ M. Schmeißer, Naturwiss. **28**, 63 [1940]; Z. anorg. allg. Chem. **246**, 284 [1941].