

Physikal. Faktoren	Struktur und Konstitution	kolloidal fadenförmig laminar räumlich	m. Randwirkung m. Schichtaufquellung m. starrem Gitter m. quellungsfähigem Gitter	engporige } Ionenaustauscher weitporige } Unterschiedl. Art der Wasser- bindung
	Vernetzungsgrad und Quellbarkeit Ladungsdichte	stark } wenig } hoch kapazitative niedrig kapazitative	quellungsfäh. Austauscher quellungsfäh. Austauscher quellungsfäh. Austauscher	
Chemische Faktoren	Art der Ankergruppen: Anordnung, Zugänglichkeit sowie Qualität	monofunktionell polyfunktionell Säurestärke variiert	Kationen- bzw. Anionenaust.	Basenstärke Amino-Gruppen variiert: substit. quat. Basen Vorbelastung, evtl. Umladung des Austauschers unmittelbar eingebaut bzw. nachträglich aufgebracht
	Art der Haftionen	Haftionen	leicht } oder } schwer }	
	„Maßgerechte Ionenaustauscher“: Löslichkeit der Monomeren Koagulationsempfindlichkeit Stabilität der Sorptionsverbind. Komplexverbindungsvermögen der Ankergruppen Vorbehandlung mit spez. Reagenz Redoxverhalten Div. Spezialharze	Ankergruppen mit spezifischer chemischer Funktionsfähigkeit:	leicht } oder } schwer }	

Tabelle 11. Selektivität durch Abwandlung des Austauschers

zunächst durch Behandlung mit Thionylchlorid-Pyridin in das Säurechlorid übergeführt und dieses alsdann durch Umsetzung mit dem sekundären Hydroxyl des Chinins in einen Anionenaustauscher übergeführt. Beim Überfiltrieren einer racemischen Milchsäure-Lösung über eine mit dem Austauscher beschickte Säule enthielt die erste Fraktion des Filtrates nahezu reine l-Milchsäure. Den genannten Verfassern gelang es ferner, durch Diazotieren eines Aminharzes, das primäre aromatische Amino-Gruppen enthielt, und anschließende Kuppelung Enzyme wie Diastase, Pepsin, Ribonuclease, Carboxypeptidase auf einem Ionenaustauscher zu fixieren. Die Fermentaktivität blieb bei dieser Operation erhalten. Interessant sind fer-

ner Versuche von *Lautsch* und Mitarbeitern⁴⁸⁾, auf dieser Basis künstliche Enzymmodelle aufzubauen.

Die wichtigsten Faktoren, die zwecks Erzielung selektiver Wirkungen unter Abwandlung des Austauschers selbst variiert werden können, sind in Tabelle 11 übersichtlich zusammengestellt.

Den zahlreichen Mitarbeitern, die mir bei der Entwicklung dieses interessanten Gebietes zur Seite gestanden haben und die z.T. auch wertvolles Versuchsmaterial zu diesem Beitrag beigesteuert haben, sage ich herzlichsten Dank; insbesondere gilt dies für die Herren Dr. A. Richter, Dr. G. Naumann, Möbius und Dr. F. Wolf. Eingeg. am 26. Oktober 1953 [A 533]

⁴⁸⁾ Erscheinen demnächst in dieser Ztschr.

Analytisch-technische Untersuchungen

Analyse technischer Lösungsmittel und ihrer Gemische

Von Dr. F. W. KERCKOW, Untersuchungslaboratorium der BASF Ludwigshafen/Rh*).

Die Untersuchung von Lösungsmitteln und ihren Gemischen ist mit einer Reihe von Reaktionen, die nur einfache Laboratoriumshilfsmittel erfordern, möglich. Die Ultrarotspektroskopie kann eine solche Aufgabe zwar in kürzerer Zeit bewältigen, verlangt aber eine kostspielige Apparatur.

Einleitung

Ganz allgemein definiert ist ein Lösungsmittel eine flüssige Substanz, die andere Stoffe zu lösen vermag. Der Gebrauch der Lösungsmittel schränkt indessen eine solche allgemeine Definition weitgehend ein. In der Technik dienen Lösungsmittel hauptsächlich zu Extraktionen und zur Herstellung gebrauchsfertiger Lösungen, wie Lacken, Anstrichfarben, Klebmitteln, Bohnermassen usw. In diesen Fällen kommt dem Lösungsmittel die Aufgabe zu, den gelösten Stoff zu transportieren. Ist dies geschehen, so

ist auch der Zweck des Lösungsmittels erfüllt und es wird vom gelösten Stoff durch Destillation oder Abdunsten möglichst vollständig wieder entfernt. Der praktische Begriff Lösungsmittel schließt also dessen ausreichende Flüchtigkeit mit ein, d. h. der Siedepunkt soll maximal etwa 200 °C betragen. Flüssigkeiten von wesentlich höherem Siedepunkt können praktisch kaum noch als Lösungsmittel in obigem Sinne dienen. Sie können aber bei entspr. Löseeigenschaften als Weichmacher verwendet werden. Deren Aufgabe ist eine wesentlich andere. Sie sollen vom gelösten Stoff nicht wieder entfernt werden, müssen vielmehr in ihm verbleiben, um ihre Wirkung auf die Dauer zu entfalten. Deshalb wird von ihnen

*) Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ am 21. Mai 1952 in Frankfurt/M.

praktische Unflüchtigkeit gefordert, die nur solchen Flüssigkeiten eigen ist, deren Siedepunkt nahe 300 °C und darüber liegt. Demzufolge besteht zwischen den Lösungsmitteln und den Weichmachern eine deutliche Temperaturlücke, die ihre Trennung bei der Analyse recht erleichtert. Lösungsmittel trennt man aus Lösungen im allgem. durch Destillation ab. Zweckmäßig destilliert man zunächst bis etwa 120 °C, legt dann Vakuum an und destilliert ohne Temperaturerhöhung weiter, um etwaige Zersetzungen des gelösten Stoffes zu vermeiden. Die Weichmacher verbleiben im Rückstand.

Vielfach werden in Lösungen, z. B. Lacken, neben den eigentlichen Lösern als Verdünnungs- oder Verschnittmittel auch Nichtlöser verwandt. Wenn diese auch in solchen Einzelfällen Nichtlöser sind, so zählt man sie praktisch doch zu den Lösungsmitteln, weil sie in anderen Fällen als Löser wirken. Zum praktischen Begriff „Lösungsmittel“ gehört schließlich noch, daß es sich um technisch hergestellte Produkte handelt.

Lösungsmittel dieser Art sind vor allem: Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester und Äther. Es befinden sich unter ihnen auch Verbindungen mit mehreren Funktionen in der Molekel, z. B. Ätheralkohole, Oxyketone, Esteralkohole, Ätherester. Auch kommen einige Stickstoff-haltige Verbindungen vor.

Liegt als Lösungsmittel eine einzige Verbindung vor, so ist deren Identifizierung aus den physikalischen Konstanten, namentlich Siedepunkt, Dichte und Refraktion, sowie aus den Reaktionen der funktionellen Gruppen meist nicht schwierig. Vielfach sind aber die Lösungsmittel Gemische verschiedener Verbindungen. Deren Untersuchung wird naturgemäß mit der Zahl der Mischungsteilnehmer immer schwieriger.

Kohlenwasserstoffe und Chlor-Kohlenwasserstoffe

In der Gruppe der Kohlenwasserstoffe (Tabelle 1) besitzen die Aliphaten die niedrigsten Dichten und Brechungsindices. Die Cycloaliphaten sind in beiden Werten

Aliphat. Kohlenwasserstoffe:	Kp	D	n _D	
Petroläther	40–60 °C	0,65	1,37	
Ligroin	60–120 °C	0,70	1,40	
Lackbenzin	130–180 °C	0,75	1,41	
Cyclo-aliphat. Kohlenwasserstoffe:				
Cyclohexan	81 °C	0,778	1,427	
Terpentinöl	155–175 °C	0,87	1,46	
Dekalin	190 °C	0,89	1,47	
Aromat. Kohlenwasserstoffe:				
Benzol	80 °C	0,874	1,501	
Toluol	111 °C	0,866	1,496	
Xylol	138–140 °C	0,857	1,499	
Solventnaphtha I*) ..	110–160 °C	0,87	1,50	
Solventnaphtha II**) .	160–190 °C	0,90	1,51	
Tetralin	210 °C	0,98	1,546	
Chlorkohlenwasserstoffe:				Cl-Gehalt
Methylenchlorid	40 °C	1,329	1,425	83,5 %
Dichloräthylen (trans) .	48 °C	1,257	1,445	73,3 %
Dichloräthylen (cis) ...	60 °C	1,277	1,450	73,3 %
Chloroform	61 °C	1,489	1,447	89,1 %
Te.rachlorkohlenstoff ..	77 °C	1,594	1,463	92,2 %
Äthylchlorid	83 °C	1,252	1,444	71,7 %
Trichloräthylen	87 °C	1,461	1,479	81,0 %
Perchloräthylen	121 °C	1,623	1,505	85,5 %
Tetrachloräthan	146 °C	1,600	1,495	84,5 %
Chlorbenzol	132 °C	1,113	1,525	31,5 %
o-Dichlorbenzol	178 °C	1,300	1,540	48,6 %

Tabelle 1. Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe

*) Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Propylbenzol.

**) Tri- und Tetramethylbenzole, Äthylmethylbenzole, Inden.

deutlich höher und die Aromaten in den Refractionen noch höher, wenn jeweils Kohlenwasserstoffe gleicher Siedebereiche verglichen werden. In der Dichte bleiben alle Kohlenwasserstoffe unter 1, während alle Chlorkohlenwasserstoffe darüber liegen. Der Chlor-Gehalt kann leicht nach *Beilstein* durch die Flammenfärbung an der Kupferdrahtspirale nachgewiesen werden.

Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen ist gemeinsam, daß sie als Sauerstoff-freie Verbindungen Jod mit violetter Farbe lösen, während Sauerstoff-haltige Verbindungen dies mit rotbrauner Farbe tun. Eine analoge Reaktion besteht nach *Davidsohn*¹⁾ in der Prüfung mit einem mit Eisen(III)-hexarhodanoferrat (Fe[Fe(SCN)₆]) getränkten Papier. Zu seiner Herstellung mischt man methanolische Lösungen von Eisenchlorid und Kaliumrhodanid, filtriert vom ausgefallenen KCl ab und trinkt mit dem Filtrat Filterpapier. Es hat nach dem Trocknen einen grünlichen Oberflächenreflex und färbt Sauerstoff-haltige Lösungsmittel dunkelweinrot an, während es Sauerstoff-freie unverändert läßt.

Gemeinsam ist ferner den Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen, daß sie in 85proz. Schwefelsäure unlöslich sind, während sich alle anderen Lösungsmittel darin lösen. Man kann also die Gruppe der Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe hieran nicht nur erkennen, sondern sie auch hiermit von allen anderen Lösungsmitteln abtrennen. Man tut dies zweckmäßig dem Volumen nach quantitativ, indem man in der Bürette das Lösungsmittel mit etwa der vierfachen Menge 85proz. Schwefelsäure schüttelt und die obere Schicht nach Klärung abliest. Tritt beim Mischen starke Erwärmung ein, so kann man zunächst mit verd. Schwefelsäure, etwa 50proz., durchschütteln und nach deren Abtrennung die 85proz. Säure verwenden.

Aliphaten und Cycloaliphaten sind in Dimethylsulfat unlöslich, Aromaten und Chlorkohlenwasserstoffe löslich, so daß man mit diesem Reagens in diese beiden Untergruppen trennen kann. Auch hierfür verfährt man dem Volumen nach quantitativ unter Anwendung eines Mischungsverhältnisses 1 : 1. Die Trennung tritt indessen nur dann ein, wenn der Gehalt an Aliphaten und Cycloaliphaten über 35% liegt. Bei geringerem Gehalt oder im Zweifelsfalle kann man sich so helfen, daß man eine bekannte Menge eines Benzins zusetzt. Die abgetrennten Aliphaten und Cycloaliphaten werden nach Siedeverlauf, Dichte und Refraktion gekennzeichnet, wonach auf Aliphaten oder Cycloaliphaten allein oder ein Gemisch beider zu schließen ist. Sonstige einfache Unterscheidungsmerkmale zwischen ihnen sind nicht bekannt.

Die in der Dimethylsulfat-Schicht gelösten Aromaten und Chlorkohlenwasserstoffe sind wieder abzutrennen, indem das Dimethylsulfat durch anhaltendes Schütteln mit Wasser hydrolysiert wird.

Aromaten sind allgemein an ihrer Nitrierbarkeit zu erkennen. Man schüttelt einige Tropfen im Reagenzglas mit einigen cm³ Salpetersäure (D = 1,5), verdünnt mit Wasser und wäscht das unten abgeschiedene Nitroprodukt einige Male dekantierend mit Wasser, reduziert mit Salzsäure und Zinkstaub zum Amin, filtriert vom überschüssigen Zinkstaub ab, diazotiert das eiskalte Filtrat und kuppelt die entstandene Diazonium-Verbindung auf die Soda-alkalische Lösung einer β-Naphtholsulfosäure, z. B. R-Säure. Die Bildung eines roten Farbstoffs zeigt aromatische Kohlenwasserstoffe an.

Die einzelnen Vertreter der Benzolkohlenwasserstoffe erkennt man aus dem Siedeverlauf. Zum Nach-

¹⁾ Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 12, 40 [1940].

weis von Benzol, Toluol und Xylol hat Weber³⁾ eine Reihe Farbreaktionen gefunden, die von dem mit Salpeterschwefelsäure hergestellten Nitriergemisch ausgehen. Sie sind aber nur anwendbar, wenn neben Benzol, Toluol und Xylol nicht noch höhere Homologe, also Solventnaphtha, zugegen sind. Im letzteren Fall ist man auf die Kennzeichnung aus dem Siedeverlauf angewiesen.

Chlorkohlenwasserstoffe sind an ihrer Dichte über 1 und dem Chlor-Gehalt kenntlich. Falls die Siedepunkte nahe beieinander liegen (z. B. cis-Dichloräthylen und Chloroform; Äthylenchlorid und Trichloräthylen) lassen die größeren Unterschiede in den Dichten eine Entscheidung zu. Chloroform ist außerdem durch die Carbylamin-Reaktion nachweisbar. Man erhitzt in methanolischer Lösung mit Anilin und Kalilauge und erkennt am Carbylamin-Geruch Chloroform. Sondernachweise für Dichloräthylen und Trichloräthylen, auch neben anderen Chlorkohlenwasserstoffen, gaben Schmalfuß und Werner³⁾ an. Man schüttelt mit ätzalkalischer Quecksilber(II)-cyanid-Lösung 24 h, wobei sich aus Dichloräthylen Quecksilber(II)-chloracetylid und aus Trichloräthylen Quecksilber(II)-trichloräthylenid bildet. Quecksilber(II)-chloracetylid ist in Chlorkohlenwasserstoffen praktisch unlöslich. Man filtriert es ab und erkennt es daran, daß es bei 195 °C verpufft. Quecksilber(II)-trichloräthylenid bleibt in den Chlorkohlenwasserstoffen gelöst. Man dampft die filtrierte Chlorkohlenwasserstoff-Schicht ein und kristallisiert aus Chloroform um; Fp 83 °C.

Auch für den Nachweis der einzelnen Chlorkohlenwasserstoffe hat Weber⁴⁾ Farbreaktionen gefunden. Die Chlorkohlenwasserstoffe dürfen allerdings nicht im Gemisch untereinander, können aber im Gemisch mit Benzol- oder Benzolkohlenwasserstoffen vorliegen. Man muß also in die den einzelnen Chlorkohlenwasserstoffen zukommenden Fraktionen zerlegen und diese prüfen.

Zur gewerbehygienischen Beurteilung von Lösungsmitteln aus Lacken, Abbeizmitteln usw. ist deren Gehalt an Benzol- und Chlorkohlenwasserstoffen von Wichtigkeit. Zu ihrer Bestimmung isoliert man aus dem Lösungsmittelgemisch mit 85proz. Schwefelsäure die Gruppe der Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe, nimmt aus dieser die Aromaten und Chlorkohlenwasserstoffe in

Dimethylsulfat auf und setzt sie durch Hydrolyse des Dimethylsulfats wieder in Freiheit. Man identifiziert nun nach den angegebenen Reaktionen den oder die Chlorkohlenwasserstoffe, trennt das Gemisch an der Kolonne in die den Benzolkohlenwasserstoffen entsprechenden Fraktionen und bestimmt in ihnen den Chlor-Gehalt. Hieraus kann man auf den Gehalt der einzelnen Fraktionen an Chlorkohlenwasserstoff einerseits und als Rest auf Benzol, Toluol oder Xylol andererseits berechnen.

Alkohole

In der Gruppe der Alkohole (Tabelle 2) sind auch einige Verbindungen mit doppelter Funktion, und zwar Ätheralkohole, z. B. Glykol-monoalkyläther und Furfuralkohole, vertreten. Die aliphatischen Alkohole haben die niedrigsten Dichten, die alle nahe um 0,8 liegen. Die Dichten der übrigen Vertreter dieser Gruppe sind deutlich höher und überschreiten z.T. 1. In Wasser unbeschränkt löslich sind die niederen aliphatischen Alkohole einschließlich der Propanole, die Furfuralkohole und die Glykole sowie ihre Monoalkyläther. In gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung sind indessen nur Methanol und die Glykole löslich, so daß man sie hiermit von den übrigen Lösungsmitteln abtrennen kann. Aus der Lösung isoliert man Methanol durch Destillation und weist es im Destillat nach, während die Glykole im Rückstand verbleiben und an der Bildung eines löslichen, stark blauen Komplexes beim Mischen mit Kupfersulfat-Lösung und Natronlauge erkannt werden.

Auf die Hydroxyl-Gruppe ganz allgemein läßt sich durch folgende Farbreaktionen prüfen:

Alle Hydroxyl-Verbindungen geben nach Duke und Smith⁵⁾ mit salpetersaurer Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung Rotfärbung. Die Hydroxyl-Verbindung wird unter Verdrängung einer Nitrat-Gruppe in den Cer(IV)-nitrat-Komplex eingebaut. Die Rotfärbung ist nicht beständig, hält aber mindestens 10 min an. Die tertiäre Hydroxyl-Gruppe gibt die am längsten beständige, die sekundäre die am kürzesten beständige Rotfärbung.

Eine Blau- bis Violettffärbung geben Hydroxyl-Verbindungen nach Fearon und Mitchell⁶⁾ mit salpetersaurer Natriumchromat-Lösung, jedoch reagiert hierbei eine tertiär gebundene Hydroxyl-Gruppe nicht.

³⁾ Chemiker-Z. 55, 201 [1931]. „Praktische Lösungsmittelanalyse“, Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig 1936.

⁴⁾ Z. analyt. Chem. 97, 314 [1934].

⁵⁾ Chemiker-Ztg. 57, 836 [1933] – loc. cit.

⁵⁾ Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 12, 201 [1940].

⁶⁾ Analyst 57, 372 [1932].

	Kp	D	n _D	OH-Z ¹⁾	Fp ²⁾ p-Nitro ..	Fp ³⁾ 3,5-Dinitro	Fp ⁴⁾ Phenyl.	Fp ⁵⁾ α-Naphth.	Fp ⁶⁾ Xanth.
Methanol	64°	0,791	1,329	1752	96°	107°	47°	124°	214°/Z.
Äthanol	78°	0,789	1,360	1219	57°	93°	51°	79°	215°
i-Propanol	83°	0,788	1,379	934	111°	122°	75°	78/106°	236°/Z.
n-Propanol	97,5°	0,804	1,383	934	35°	74°	58°	80°	206°
Sek.-Butanol	100°	0,806	1,397	756	25°	76°	62°	97°	244°
i-Butanol	108°	0,802	1,394	756	70°	85°	85°	67/104°	
n-Butanol	117°	0,809	1,397	756	35°	63°	61°	71°	224°
i-Amylalkohol	130°	0,810	1,408	637	14°	60°	57°	68°	225°
Glykolmonomethyläther	124°	0,967	1,405	738	49°				202°
Glykolmonoäthyläther	135°	0,932	1,408	623	17°				186°
Cyclohexanol	160°	0,947	1,465	561	51°	112°	82°	128°	242°
Methylcyclohexanol	170°	0,925	1,460	492					
Furfuralkohol	171°	1,135	1,486	566				129°	154°
Tetrahydrofurfuralkohol	177°	1,051	1,451	544			120°		213°
1,2-Propylenglykol	189°	1,040		1475	124°		153°		
Glykol	197°	1,113	1,432	1808	146°		157°	176°	
Benzylalkohol	205°	1,045	1,540	519	85°	105°/113°	76°	134°	

Tabelle 2

¹⁾ Hydroxylzahl in mg KOH/1 g Subst.

²⁾ p-Nitrobenzoesäureester.

³⁾ 3,5-Dinitrobenzoesäureester.

⁴⁾ Phenylurethan.

⁵⁾ α-Naphthylurethane.

⁶⁾ Kallumxanthogenate.

Schließlich wird nach *Buscarons, Marin und Claver*⁷⁾ der Vanadium-Oxychinolin-Komplex von Hydroxyl-Verbindungen unter Rotfärbung gelöst. Hierbei reagieren nicht Hydroxyl-Verbindungen, die in der Molekel noch eine Carboxyl-Gruppe enthalten (z. B. Milchsäureester). Man fällt aus einer Ammoniumvanadat-Lösung von 20–30 mg Vanadium im l mit 2 1/2proz. Oxychinolin-Lösung in 6proz. Essigsäure den Komplex aus und setzt etwa das gleiche Volumen des Lösungsmittels zu. Enthält es Hydroxyl-Verbindungen der genannten Art, so entwickelt sich in 15 min klare Rotfärbung.

Die Hydroxyl-Gruppe läßt sich ferner durch Acetylierung erkennen und quantitativ bestimmen. Zur qualitativen Prüfung mischt man mit Essigsäureanhydrid und setzt als Katalysator 1 Tropfen konz. Schwefelsäure zu. Als bald auftretende Erwärmung zeigt Acetylierung und damit die Hydroxyl-Gruppe an. Die quantitative Bestimmung führen wir in kleinen Bömbchen aus, die wir aus gewöhnlichen Reagenzgläsern herstellen. In das ausgezogene Reagenzglas werden nacheinander etwa 1/25 Mol der Hydroxyl-Verbindung und etwa 1/20 Mol Essigsäureanhydrid eingewogen, wonach als Katalysator noch etwa 7–8 cm³ Pyridin zugegeben werden und das Reagenzglas unter Ausziehen zugeschmolzen wird. Man erhitzt 1 h auf 120 °C, zertrümmert das Glas nach Abkühlen in einer Flasche mit Wasser und titriert das jetzt zu Essigsäurehydratisierte überschüssige Essigsäureanhydrid mit Lauge gegen Phenolphthalein zurück. Aus der verbrauchten Essigsäure ergibt sich der Gehalt an Hydroxyl-Verbindung. Sind in dem Lösungsmittel chlor-haltige Verbindungen enthalten, so können diese hierbei Chlorwasserstoff abspalten, wodurch die Rücktitration zu hoch und demzufolge der Hydroxyl-Gehalt zu niedrig gefunden wird. Man bestimmt deshalb anschließend den abgespaltenen Chlorwasserstoff durch Titration mit Silbernitrat und korrigiert hiernach den Hydroxyl-Wert.

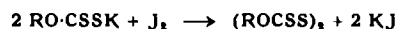
Zur Identifizierung der einzelnen Alkohole dienen die physikalischen Daten und vor allem die Schmelzpunkte verschiedener Ester, z. B. der p-Nitro- und 3,5-Dinitrobenzoesäureester, der Phenyl- und α-Naphthylurethane und der Kaliumxanthogenate. Man zieht hierzu jeweils die Mischschmelzprobe mit den entsprechend reinen Estern heran.

Die Nitro-benzoesäureester stellt man mittels der Nitrobenzoylchloride in Pyridin-Lösung her, fällt mit Wasser und kristallisiert möglichst aus Kohlenwasserstoffen um.

Die Urethane entstehen mit Phenyl- bzw. α-Naphthylisocyanat teils bereits kalt, teils bei 60–70 °C. Sie werden aus Benzin umkristallisiert.

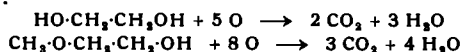
Die Kaliumxanthogenate stellt man nach *Whitmore und Lieber*⁸⁾ her, indem man mit Ätzkali und Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Äther umsetzt. Das ausgefallene Kaliumxanthogenat wird durch Lösen in Aceton und Fälen mit Äther gereinigt. Das entstandene Kaliumxanthogenat kann man nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch das Molekulargewicht identifizieren,

da es sich mit Jod leicht zu dem entsprechenden Disulfid oxydieren läßt:

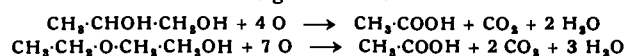


Man titriert einfach in wässriger Lösung mit 0,1 n Jodlösung gegen Stärke wie üblich.

Die Glykole und die Glykolmonoalkyläther unterscheiden sich durch ihre mit Chromschwefelsäure entstehenden Oxydationsprodukte. Glykol und Glykolmonomethyläther bilden hierbei ausschließlich Kohlensäure und Wasser:



während aus 1,2-Propylenglykol und Glykolmonoäthyläther daneben noch Essigsäure entsteht.



Die Oxydation führen wir in einem Claisen-Kolben aus, an den zur Absorption der Essigsäure ein Erlenmeyer-Kolben mit Lauge und weiterhin ein Abflußkühler angeschlossen ist (Bild 1). In den Claisen-Kolben bringt man ein eisgekühltes Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure sowie die Einwaage und bewirkt die

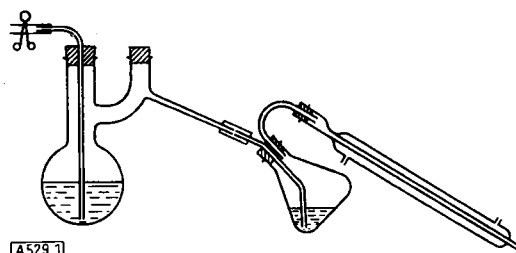


Bild 1

Oxydation durch 2stündiges Erhitzen im Wasserbad. Die entstandene Essigsäure destilliert man anschließend mit Dampf in die Laugevorlage, die man hierbei so heizt, daß ihr Volumen annähernd gleich bleibt. Das überdestillierte Wasser wird gemessen, um hiernach das Ende der Destillation festzustellen, da zum Übertreiben von 1 g Essigsäure etwa 400 cm³ Wasser erforderlich sind.

Den zur Oxydation verbrauchten Sauerstoff bestimmt man durch jodometrische Rücktitration des Chromsäure-Überschusses im Destillationsrückstand. Die entstandene Essigsäure kann man aber nicht durch Rücktitration der Laugevorlage bestimmen, weil diese ja auch die Kohlensäure aufgenommen hat. Man destilliert sie mit Phosphorsäure und o-Dichlorbenzol, trennt die wässrige Destillatschicht ab und erhitzt sie mit einer gewogenen Menge Calciumcarbonat am Rückflußkühler. Den ungelöst gebliebenen Teil des Calciumcarbonats wägt man zurück und erhält aus dem gelösten Teil die Menge Essigsäure.

Auch zum Nachweis der einzelnen Vertreter der Alkoholgruppe hat *Weber*⁹⁾ Sonderreaktionen zusammengestellt, die Farbreaktionen der zugehörigen Aldehyde bzw. Ketone sind. Er stellt sie durch Erhitzen der entsprechenden Fraktionen mit *Beckmannscher* Mischung bis eben zum Sieden her, kühlt sofort wieder ab und klärt durch Zentrifugieren.

Ketone

Die Gruppe der Ketone (Tabelle 3) enthält ebenfalls einen Vertreter mit Doppelfunktion, den Diacetonalkohol. Ganz allgemein lassen sich Ketone durch Oximierung erkennen und auch quantitativ bestimmen. Zur qualitativen

⁷⁾ Anal. Chim. Acta 3, 310 [1949].

⁸⁾ Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 127 [1935].

	Kp	D	n _D	CO-Z ¹⁾	Fp Oxime	Fp Semicarbazone	Fp p-Nitro-phenylhydrazone
Aceton	56°	0,791	1,360	996	59°	187°	148°
Methyläthylketon	80°	0,791	1,378	778		135°/143°	124°
Mesityloxyd	129°	0,864	1,444	572	49°	162°	133°
Cyclohexanon	155°	0,947	1,451	560	90°	166°	146°
Diacetonalkohol	164°	0,930	1,424	483	58°		
Methylcyclohexanon .	165–171°	0,912	1,447	491			

¹⁾ Carbonylzahl in mg KOH/1 g Subst.

Tabelle 3

Prüfung stellt man eine wässrige Hydroxylamin-chlorhydrat-Lösung gegen Methylorange neutral und überschichtet sie mit dem Lösungsmittel. Sind in ihm Ketone vorhanden, so färbt sich die wässrige Schicht, von der Trennungslinie her, infolge der durch Oximierung frei werdenden Salzsäure rot. Zur quantitativen Bestimmung schüttelt man die Lösungsmittelleinwaage mit überschüssiger neutraler etwa 0,5n Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung $\frac{1}{2}$ –1 h und titriert die frei gewordene Salzsäure gegen Bromphenolblau oder Methylorange mit Natronlauge.

Ketone, deren Carbonyl-Gruppe mit mindestens einer Methyl-Gruppe besetzt ist, bilden mit Jodlösung und Lauge außerordentlich leicht Jodoform. Das sind also Aceton, Methyläthylketon, Mesityloxyd und Diacetonalkohol. Zwar bilden analoge Oxy-Verbindungen wie Äthanol, Isopropanol, Milchsäure u. a. mit Jodlösung und Lauge ebenfalls Jodoform, doch ist die Abscheidungsform derselben eine andere. Aus Ketonen fällt es sofort und in größeren Flocken aus, während es sich aus den Oxy-Verbindungen deutlich langsamer und in feinen glitzernden Kriställchen bildet, häufig erst bei schwachem Erwärmen.

Die einzelnen Ketone sind aus ihren physikalischen Daten, ihrer Carbonyl-Zahl und aus dem Schmelzpunkt ihrer Oxime, Semicarbazone oder p-Nitrophenylhydrazone zu identifizieren. Man zieht natürlich auch hierbei die Mischschmelzprobe mit den betreffenden reinen Verbindungen heran. Von Farbreaktionen sind vor allem die mit o-Nitrobenzaldehyd mit Natronlauge nach Weber zu erwähnen. Aceton und Methyläthylketon geben damit erst Gelb-, dann Grünfärbung, und es scheiden sich schließlich blaue Flocken ab. Cyclohexanon und Methylcyclohexanon geben damit eine gelblich trübe obere und eine braune untere Schicht, welch letztere mitunter über einen Violett-Ton erreicht wird. Diacetonalkohol gibt mit den gleichen Reagenzien erst Gelb-, dann Grün-, dann Braunfärbung.

Ester

Von den als Lösungsmittel verwendeten Estern (Tabelle 4) spielen diejenigen der Essigsäure die größte Rolle. Die Ameisensäureester sind deshalb weniger allgemein anwendbar, weil sie infolge Hydrolyse zur Säuerung neigen und daher mit manchen Pigmenten nicht verträglich sind. Ähnliches gilt auch für die Oxysäureester, doch sind von diesen die Ester höherer Alkohole beständiger. In Lacken sind sie geschätzt, weil sie infolge ihrer langsamen Verdunstung einen glatten Verlauf des entstehenden Films begünstigen. Weniger Bedeutung kommt den Kohlensäureestern zu. Sie bieten vor den Essigestern kaum Vorteile, sind aber teurer als sie.

Ester sind allgemein durch Verseifung zu erkennen und auch quantitativ zu bestimmen. Ihre Alkohol-Komponenten sind bereits besprochen, so daß hier namentlich die Kennzeichnung der Säuren in Frage kommt. Zur Prüfung auf Fettsäuren, Oxyfettsäuren und Kohlensäure verseift man mit alkoholischer Lauge und dampft das Verseifungsgemisch ab. Den Rückstand prüft man einerseits mit Phosphorsäure auf Kohlendioxyd-Entwicklung, wobei man am Geruch schon flüchtige Fettsäuren erkennt, und andererseits mit Kupfersulfat und Lauge auf Oxyfettsäuren. Bei der quantitativen Bestimmung der Ester durch Verseifung ist die übliche Verseifungsmethode etwas zu variieren, wenn Kohlensäureester oder Chlor-Verbindungen oder beide enthalten sind, da letztere mit Alkali ihren Chlor-Gehalt mindestens teilweise abspalten.

Chlor-haltige Verbindungen

Sind Chlor-Verbindungen, aber keine Kohlensäureester zugegen, so titriert man nach Verseifung das überschüssige Alkali mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein zurück und titriert im Anschluß hieran das entstandene Chlor-Ion mit Silbernitrat und berücksichtigt es bei der Berechnung der Esterzahl. Sind Kohlensäureester, aber keine Chlor-Verbindungen vorhanden, so fällt man im Verseifungsgemisch das entstandene Alkalicarbonat mit überschüssiger Bariumchlorid-Lösung und titriert dann erst den Alkaliüberschuß, und zwar zweckmäßig mit Oxalsäure gegen Phenolphthalein zurück. Sind schließlich sowohl Chlorprodukte wie auch Kohlensäureester zugegen, so fällt man die Verseifungslösung mit Bariumnitrat, titriert mit Oxalsäure zurück und titriert dann das Chlor-Ion mit Silbernitrat.

Fettsäuren und Oxysäuren

Zur Trennung von Fettsäuren und Oxysäuren verseift man mit alkoholischer Lauge, bläst mit Wasserdampf die Alkohole und übrigen Lösungsmittel ab, versetzt den Destillationsrückstand mit der dem angewandten Alkali genau entsprechenden Menge Schwefelsäure und destilliert mit Wasserdampf die Fettsäuren in eine Laugevorlage, die man hierbei so heizt, daß ihr Volumen annähernd gleich bleibt.

Die Titration des Destillationsrückstands mit Lauge gegen Phenolphthalein ergibt die vorhandenen Oxysäuren. Man dampft ab und prüft in einem Teil des Trockenrückstands auf Oxysäuren allgemein mit Kupfersulfat und Natronlauge. In einem anderen Teil prüft man durch die Jodoform-Reaktion auf Milchsäure oder auch nach Eegriwe⁹⁾ mit p-Oxydiphenyl und konz. Schwefelsäure, wobei

⁹⁾ Z. analyt. Chem. 95, 324 [1933].

Essigsäureester	Kp	Ameisensäureester	Kp	Kohlensäureester	Kp
Methanol	57°	Äthanol	54°	Methanol	90°
Äthanol	77°	n-Butanol	107°	Äthanol	126°
i-Propanol	92°	i-Amylalkohol	124°	i-Propanol	147°
n-Propanol	102°	Benzylalkohol	201°	n-Propanol	168°
sek.-Butanol	112°	<i>Propionsäureester</i>		i-Butanol	190°
i-Butanol	116°			n-Butanol	207°
n-Butanol	124°	Äthanol	99°	<i>Glykolsäureester</i>	
i-Amylalkohol	140°	Propanol	122°	Butanol	184°
Glykolmonomethyläther	145°	Butanol	145°	<i>Acetyl-glykolsäureester</i>	
Glykolmonoäthyläther	158°	i-Amylalkohol	160°		
Cyclohexanol	175°	<i>Buttersäureester</i>		Äthanol	177°
Methylcyclohexanol	180–188°			<i>Milchsäureester</i>	
Glykol (mono)	181°	Äthanol	120°	Äthanol	154°
Glykol (di)	188°	Propanol	143°	Butanol	185°
		i-Butanol	157°	i-Amylalkohol	210°
		n-Butanol	165°		
		i-Amylalkohol	179°		

Tabelle 4

Milchsäure Rot- bis Blaurot-Färbung ergibt, während Glykolsäure keine Färbung zeigt. Auf Glykolsäure ist ebenfalls nach *Eegriwe*¹⁰⁾ mit 2,7-Dioxy-naphthalin und 85proz. Schwefelsäure mit 20 min Erhitzen im Wasserbad zu prüfen. Sie gibt hierbei Violet- bis Violetrot-Färbung, während Milchsäure Schwarzbraun-Färbung erzeugt. Die Färbung durch Glykolsäure ist aber so intensiv, daß sie auch neben Milchsäure erkannt wird. Zur quantitativen Bestimmung von Glykol- und Milchsäure nebeneinander kann man sich der bereits geschilderten Oxydation mit Chromschwefelsäure bedienen, bei der nur Milchsäure Essigsäure bildet. Aus der Menge des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs und der durch Oxydation entstandenen Essigsäure sind dann beide zu berechnen.

Die flüchtigen Fettsäuren aus den Estern sind in der Laugevorlage enthalten. Man destilliert sie mit Phosphorsäure und o-Dichlorbenzol, trennt das wässrige Destillat vom o-Dichlorbenzol ab und bindet die darin enthaltenen freien Fettsäuren mit Bariumcarbonat. Das ungelöst gebliebene Bariumcarbonat wägt man zurück und berechnet aus dem gelösten Bariumcarbonat-Anteil den Gehalt an Fettsäuren. Die im Filtrat gelösten Bariumsalze der Fettsäuren dampft man zur Trockne und bestimmt in einem Teil des Trockenrückstands durch Abrauchen mit Schwefelsäure den Barium-Gehalt. Aus ihm ist zu entnehmen, welche Fettsäure oder ob ein Gemisch mehrerer Fettsäuren vorliegt.

Ba-formiat	60,4 % Ba	Ba-acetat	53,8 % Ba
Ba-propionat	48,5 % Ba	Ba-butyrat	44,1 % Ba

Im letzteren Fall trennt man durch mehrfaches Auskochen mit absolutem Alkohol, in dem die Bariumsalze der Ameisen- und Essigsäure unlöslich, die der höheren Fettsäuren löslich sind. Im löslichen Teil bestimmt man wieder den Barium-Gehalt und kann hieraus auf Propion- oder Buttersäure oder ein Gemisch beider schließen. Den unlöslichen Teil destilliert man erneut mit Phosphorsäure und o-Dichlorbenzol, neutralisiert das Destillat ohne Indikatorzusatz mit Natronlauge fast völlig und dampft es ab. Einen Tropfen der eingedampften Lösung prüft man unter dem Mikroskop mit einem Kristall Cer(III)-nitrat. Ist Ameisensäure vorhanden, so bilden sich farblose Pentagondodekaeder, die sich nach und nach zu Kugeln vergrößern. Einen weiteren Tropfen prüft man mit Uranylformiat-Lösung, wobei sich farblose Tetraeder bilden, wenn Essigsäure vorliegt.

Äther

Von den Äthern (Tabelle 5) kommen technisch neben den bereits erwähnten Glykol-monoalkyläthern nur wenige Vertreter in Frage. Infolge ihrer chemischen Indifferenz gegenüber verseifenden, acylierenden oder oximie-

renden Reagenzien kann man sie im wesentlichen nur aus ihren physikalischen Konstanten identifizieren, ist also auf ihre Isolierung angewiesen. Beim Diäthyläther ist dies

Äther:	Kp	D ₂₀	n _D ²⁰
Diäthyläther	35 °C	0,714	1,353
Tetrahydrofuran	67 °C	0,887	1,407
Dioxan	101 °C	1,030	1,423
N-haltige Lösungsmittel:			
Acetonitril	82 °C	0,783	1,344
Dimethylcyanamid	163 °C		
Diäthylcyanamid	187 °C	0,872	1,422

Tabelle 5

wegen des niedrigen Siedepunktes durch Destillation ziemlich einfach und annähernd quantitativ möglich. Zur Abtrennung von Tetrahydrofuran und Dioxan kann man sich deren Wasserlöslichkeit zunutze machen. Aus der wässrigen Lösung salzt man sie mit Kaliumcarbonat wieder aus und trennt sie durch Fraktionierung. Für Dioxan hat *Weber* auch eine Farbreaktion angegeben: Wird die 100 °C-Fraktion mit 2,7-Dioxynaphthalin und 25proz. Salzsäure gekocht, so entsteht bei Dioxan-Gegenwart rot- bis rosabraune Fällung mit grüner Fluoreszenz. Beim anschließenden Schütteln mit Nitrobenzol färbt sich dieses rot.

Stickstoff-haltige Verbindungen

Schließlich werden in neuerer Zeit noch einige Stickstoff-haltige Verbindungen als Lösungsmittel verwendet: Acetonitril und Dialkylcyanamide. Letztere sind an ihrem widerlichen (fauligen) Geruch kenntlich. Identifizieren lassen sie sich aus ihren Hydrolyseprodukten. Acetonitril gibt Essigsäure und Ammoniak, die Dialkylcyanamide: Kohlensäure, Ammoniak und Dialkylamin. Man hydrolysiert zweckmäßig durch Erhitzen mit verd. Salzsäure im Druckrohr, destilliert aus der Lösung mit Wasserdampf die Essigsäure über und identifiziert sie im Destillat. Den Destillationsrückstand übersättigt man mit Lauge und destilliert Ammoniak und Dialkylamin in vorgelegte Säure. Deren Rücktitration ergibt die Summe von Ammoniak und Dialkylamin. Dann dampft man die Lösung zur Trockne und bestimmt im Trockenrückstand den Kohlenstoff, woran zu erkennen ist, ob nur Ammoniak oder auch Dialkylamin als Spaltstück entstanden ist.

Nach der Untersuchung eines Lösungsmittelgemisches wird eine Kontrolle erwünscht sein. Sie kann darin bestehen, daß man ein Lösungsmittelgemisch gemäß dem Befund zusammenstellt und seine Eigenschaften, insbesondere seine Siedekurve, mit den entsprechenden Daten des Untersuchungsobjekts vergleicht.

Eingeg. am 8. September 1953 [A 529]

Zuschriften

Zum biochemischen Syntheseweg der Steroide

Bemerkungen zum Aufsatz „Zur Elogenese der Steroide“ von A. Mondon¹⁾

Von Prof. Dr. R. TSCHESCHE und Dr. F. KORTE

Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg

A. Mondon¹⁾ hat in dieser Zeitschrift auf Grund rein theoretischer Erwägungen ein „Isosqualen“ als Cholesterin-Vorstufe postuliert. Diese bisher nicht in der Natur gefundene Verbindung soll zum Lanosterol cyclisiert werden, aus dem durch Oxydation von drei gegenüber Cholesterin überzähligen Methyl-Gruppen, Decarboxylierung und Umlagerung dieses Sterol entstehen soll.

¹⁾ A. Mondon, diese Ztschr. 65, 333 [1953].

Mondon gibt für das „Isosqualen“ eine Verteilung von C aus Methyl und von C aus Carboxyl der Essigsäure an, die nicht übereinstimmt mit der neuen Feststellung von Woodward und Bloch²⁾, wonach das C-Atom 13 der Steroide aus einem Methyl und nicht aus dem Carboxyl stammt. Da bei der Cyclisierung einer Kette von 30 C-Atomen mit den bekannten Verzweigungen die Herkunftsanzuordnung der C-Atome ziemlich eindeutig festgelegt ist, dürfte damit der Hypothese von Mondon allein aus diesem Grunde wenig Raum bleiben.

Diese Schwierigkeit haben Woodward und Bloch²⁾ dadurch umgangen, daß sie von vornherein das Squalen selbst als Vorstufe diskutieren; es ist dann die Wanderung einer Methyl-Gruppe, des späteren C-Atoms 18, bei der Cyclisierung notwendig. Nur dann

²⁾ R. B. Woodward u. K. Bloch, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2023 [1953].