

Acylierung, so verläuft die Perjodat-Spaltung durchsichtiger. Verbraucht werden jetzt 2 Mol Perjodat, wobei 1 Mol Säure und etwas weniger als 1 Mol Formaldehyd entsteht. Mit diesem Ergebnis steht die Formel von Yamakawa und Suzuki in Widerspruch.

Der Nachweis der Aminohexuronsäure wurde durch Oxydation der Aldehyd-Gruppe der Acetyl-neuraminsäure nach *Willstätter-Schudel* und Reduktion des Oxydationsproduktes mit HJ im Bombenrohr versucht. Andererseits wurde die Aminoglucuronsäure von *Heyns* und *Paulsen*²⁶⁾ entsprechend behandelt und die Reaktionsprodukte wurden papier-

²⁶⁾ K. H. Heyns u. H. Paulsen, Chem. Ber. 88, 188 [1955].

chromatographisch miteinander verglichen. Die erwartete α -Aminoadipinsäure ließ sich in beiden Fällen nur in kleinen Mengen nachweisen, die als Hauptprodukt auftretenden Aminosäuren, offenbar unvollständige Reduktionsprodukte, hatten aber genau dieselben R_F -Werte. Damit ergaben sich immerhin Anhaltspunkte für das Vorkommen eines derartigen C_6 -Körpers. Die Erythrit-Komponente konnte dagegen bis jetzt noch nicht gefaßt werden. Jedoch wird die hier als Arbeitshypothese vorgeschlagene Strukturformel (s. S. 351) allen bis jetzt vorliegenden experimentellen Befunden gerecht.

Eingegangen am 5. März 1956

[A 725]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur quantitativen Bestimmung organischer Peroxyde

Teil I: Zwei kolorimetrische Methoden

Von Prof. Dr. K. UEBERREITER und Dr. G. SORGE

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Zwei neue kolorimetrische Verfahren zur quantitativen Bestimmung organischer Peroxyde werden beschrieben. Beide arbeiten in organischen Lösungsmitteln und homogener Phase. Für Messungen in Eisessig empfiehlt sich das Indamin-, für Messungen in Benzol das Methylenblau-Verfahren. Luftsauerstoff stört nicht, so daß man ohne Fremdgas-Atmosphäre arbeiten kann. Mit dem Methylenblau-Verfahren werden noch 0,03 γ aktiver Sauerstoff quantitativ erfaßt, die Grenzkonzentration beträgt 1 : 30000000. Damit gehört das Verfahren zu den empfindlichsten, bisher bekannten analytischen Methoden.

Bei der kinetischen Untersuchung¹⁾ der durch Fluorenoperoxyd sensibilisierten Styrol-Polymerisation erschien wegen der geringen Peroxyd-Konzentrationen keines der bekannten Peroxyd-Bestimmungsverfahren geeignet.

Jodometrische Verfahren erfordern insbes. bei Gegenwart von Doppelbindungen unbequeme Arbeitsbedingungen; ferner stört in organischen Lösungsmitteln die gelbe Farbe des Fluorenoperoxyds und Fluorenons. Die titanometrischen Methoden, die z. B. von *Boundy* und *Boyer*²⁾ empfohlen werden, arbeiten in wäßrigen oder wasserhaltigen Lösungen oder gar in zwei verschiedenen Phasen. Etwa vorhandenes Polystyrol muß vor oder während der Bestimmung ausgefällt werden, wobei bes. bei kleinen Peroxyd-Mengen Fehler durch Adsorption auftreten können.

Auch die übrigen Verfahren erwiesen sich als zu unempfindlich oder zu umständlich. Es mußte eine Methode gefunden werden, mit der 10⁻⁶ g aktiver Sauerstoff in organischen Verbindungen auch neben Doppelbindungen sicher und möglichst bequem quantitativ bestimmt werden konnte.

1. Indamin-Verfahren

*Rothenfußer*³⁾ gibt ein halbquantitatives Verfahren an, das 4,4'-Diamino-diphenylaminsulfat in alkoholischer Suspension zum Nachweis von Benzoylperoxyd in Mehl verwendet. Danach soll eine 1 proz. Aufschämmung von handelsüblichem, blaugrauem Diamino-diphenylaminsulfat in Alkohol beim Kochen farblos werden. Die Methode erwies sich in dieser Form als nicht brauchbar und mußte umgearbeitet werden.

Reduktives Umsalzen des sehr schwer löslichen Sulfats durch Erhitzen in Eisessig unter Zusatz von Zink liefert leicht eine farblose Lösung des Diamino-diphenylaminacetats in Eisessig, die sich unter Stickstoff wochenlang unverändert hält. Stört der Zink-Gehalt der Lösung, so stellt man aus dem Sulfat zunächst die freie Base rein dar und löst diese dann in Eisessig.

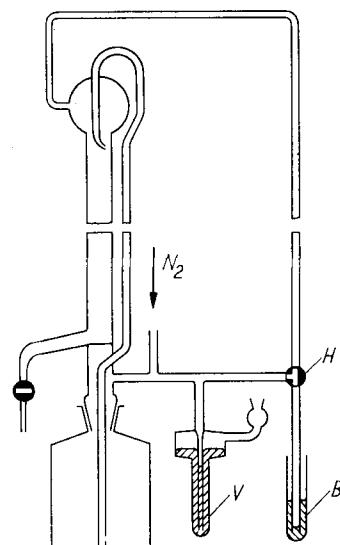
¹⁾ Wird demnächst veröffentlicht.

²⁾ R. H. Boundy u. R. F. Boyer, Styrene, New York 1952, S. 162.
³⁾ S. Rothenfußer, Chemiker-Ztg. 49, 285, 535 [1925].

Darstellung von Diamino-diphenylamin. Eine siedend gesättigte, schwach essigsäure wäßrige Lösung des 4,4'-Diamino-diphenylaminsulfats wird mit Zink reduziert und dann mit überschüssiger heißer Bariumacetat-Lösung versetzt. Nach einigen Minuten wird heiß filtriert. Das Filtrat wird unter Luftabschluß rasch gekühlt, in einem Scheidetrichter mit Chloroform unterschichtet, vorsichtig mit Natronlauge und Aluminium-Pulver versetzt und geschüttelt. Die nahezu farblose Lösung der freien Base in Chloroform wird abgetrennt und mit dem doppelten Volumen Petroläther versetzt. Nun wird erneut unter Luftabschluß gekühlt und nach einigen Stunden die abgeschiedene weiße Substanz abfiltriert. Nach dem Trocknen ist diese luftbeständig. Zur Peroxyd-Bestimmung verwendet man eine 0,05- bis 0,1 proz. Lösung der Base in Eisessig.

Analysenvorschrift. Die Diphenylaminacetat-Lösung wird in einer automatischen Bürette unter Stickstoff aufbewahrt (s. Bild 1). Ein (beispielsweise mit Glyzerin gefüllter) Blasenzähler B erleichtert die Einstellung und Kontrolle des Stickstoff-Stromes. Ein geringer Stickstoff-Überdruck in der Apparatur verhindert das Eindringen von Luftsauerstoff. Zum Füllen der Bürette dreht man den Dreiegehahn H um 180° und verstärkt den Stickstoff-Strom. Die Form des Sicherheitsventils V verhindert bei zu großem Druck ein Überspritzen des Quecksilbers. Die Quecksilbersäule soll mindestens 80 mm hoch sein.

Oxydationsmittel färben die Lösung des 4,4'-Diamino-diphenylamins in Eisessig intensiv blau. Das Absorptionsmaximum liegt bei 640 m μ . Zur Peroxyd-Bestimmung verdünnt man die Lösung etwa im Verhältnis 1:20



[A 715.1]

Bild 1
Apparatur zum Aufbewahren und Abmessen luftempfindlicher Lösungen. B = Blasenzähler, H = Dreiegehahn, V = Quecksilber-Sicherheitsventil

mit Benzol, versetzt mit der Benzol- oder Styrol-Lösung des Peroxyds und mißt die Durchlässigkeit im Monochromator bei $640 \text{ m}\mu$ gegen eine Vergleichslösung.

Das für diese Messungen verwendete Fluorenon-peroxyd wurde nach *Wittig* und *Pieper*⁴⁾ aus Fluorenon und ätherischer Perhydrol-Lösung dargestellt und durch mehrfaches, verlustreiches Umkristallisieren gereinigt. *Criegee, Schnorrenberg* und *Becke*⁵⁾ klärten die Konstitution des Peroxyds im Sinne einer Molekель-Verbindung aus einer Molekelle 9,9-Bishydro-peroxyfluoren und zwei Molekülen Fluorenon.

Die durch Fluorenon-peroxyd in der Diamino-diphenylamin-acetat-Lösung entstehende Blaufärbung erreicht ihre größte Intensität je nach Peroxyd-Menge erst nach 5 bis 30 min. Bild 2 zeigt Zeit-Durchlässigkeitskurven für

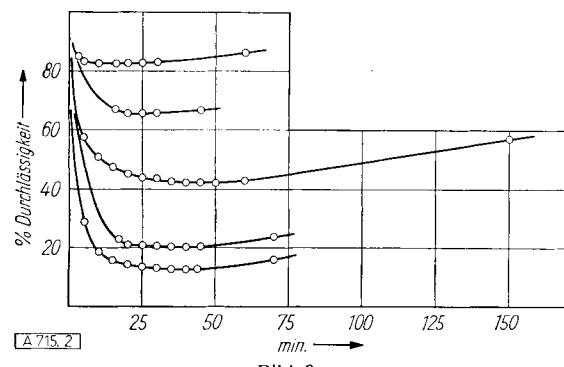


Bild 2

Indamin-Verfahren: Zeitabhängigkeit der Durchlässigkeit

fünf Anfangskonzentrationen an Fluorenon-peroxyd, die alle ein mehr oder weniger ausgeprägtes Minimum durchlaufen. Trägt man das dem Durchlässigkeits-Minimum entsprechende Extinktions-Maximum (Schichtdicke der verwendeten Küvetten = 10 mm) gegen die zugesetzte Menge des Peroxyds auf, so erhält man eine gut lineare Beziehung, die als Eichkurve zur Peroxyd-Bestimmung durchaus geeignet ist (s. Bild 3, Kurve 5).

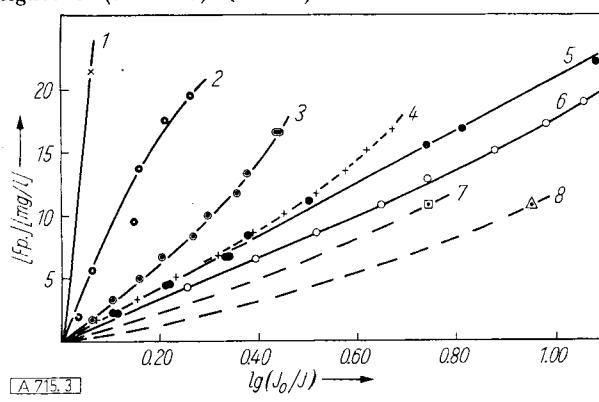


Bild 3

Indamin-Verfahren: Einfluß verschiedener Lösungsmittel
Kurven: 1. Chloroform-Benzoesäure (100:1); 2. Essigester-Eisessig (100:5); 3. Chloroform-Eisessig (100:5); 4. Chloroform-Eisessig (2:1); 5. Eisessig; 6. wie Kurve 4 mit 1 % Trichloressigsäure; 7. Eisessig-Trichloressigsäure (100:5); 8. wie Kurve 7 mit 1 % Wasser

Eine wichtige Einschränkung ist jedoch zu machen. Durch den Zusatz der Peroxyd-Lösung darf sich der p_{H} -Wert nicht ändern, da sonst ganz extreme Abweichungen auftreten. Indamin wird nämlich nur in saurer Lösung gebildet, wobei die Bildungsgeschwindigkeit noch p_{H} -abhängig ist. Zugleich aber unterliegen alle Indamine in saurer Lösung der Solvolyse, deren Geschwindigkeit ebenfalls vom p_{H} -Wert der Lösung abhängt. In Bild 3 ist die Indamin-Bildung in verschiedenen Systemen unterschiedlichen p_{H} -Wertes dargestellt.

⁴⁾ G. Wittig u. G. Pieper, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 295 [1940].

⁵⁾ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

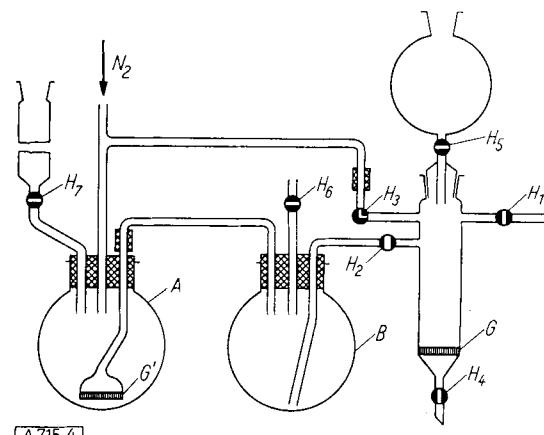
Die Anfangskonzentration an 4,4'-Diamino-diphenylamin war bei allen Messungen gleich und betrug 10^{-4} g/cm^3 . Das Fluorenon-peroxyd wurde stets in benzolischer Lösung zugesetzt. Die Durchlässigkeiten wurden dann bei $\lambda = 640 \text{ m}\mu$ gemessen. Die Indamin-Bildung unterbleibt in äußerst schwach sauren Lösungsmitteln oder Lösungsmittel-Gemischen (z. B. Chloroform-Benzoesäure, Kurve 1) nahezu ganz. Das gleiche gilt für stark saure Lösungsmittel, wie etwa Dioxan-Chlorwasserstoff. Fast immer ist die Konzentrations-Extinktionsbeziehung nicht linear, weil durch Zugeben der benzolischen Peroxyd-Lösung die Wasserstoffionen-Konzentration geändert wird. Wasserfreier Eisessig jedoch scheint gegen Benzol-Zusatz verhältnismäßig unempfindlich zu sein und dadurch die Krümmung der Kurve zu vermeiden.

Diese Methode ist nicht nur wegen der Solvolyse berechtigter Kritik ausgesetzt. Auch die zur Indamin-Bildung führende Oxydation ist nicht mit Sicherheit stöchiometrisch faßbar, da die Indamine Polyaddukte sind, deren Polymerisationsgrad bisher nur in einigen Fällen (z. B. bei Anilinschwarz) bekannt ist. Für die Messung der Peroxyd-Zersetzung in Styrol muß weiter das entstehende Polystyrol vor der Extinktionsmessung abgetrennt werden, da es in Eisessig unlöslich ist. Das für Kurve 4 in Bild 3 verwendete Chloroform-Eisessig-Gemisch löst zwar Polystyrol, führt jedoch zu einer gekrümmten Eichkurve. Daraus wurde eine Bestimmungsmethode gesucht, die von diesen Nachteilen frei und auch bei Gegenwart von Polystyrol anwendbar ist.

2. Methylenblau-Verfahren

Für eine verbesserte kolorimetrische Peroxyd-Bestimmung erwies sich schließlich die Leuko-Base des Methylenblaus, die nach *Landauer* und *Weil*⁶⁾ als geeignetes Reduktionsmittel aus Methylenblau und Phenylhydrazin dargestellt wurde. Nur wenn unter strengstem Sauerstoff-Ausschluß gearbeitet wurde, gelang es, die Base rein zu gewinnen.

Zur Darstellung und Umkristallisation diente eine Apparatur, die mit Stickstoff-Überdruck arbeitet (Bild 4). A und B sind starkwandige Rundkolben von etwa 250 cm^3 Inhalt; G und G' sind Jenaer Glasfritten G 3 bzw. G 2, H sind Durchgangshähne.



A715.4

Bild 4
Apparatur zur Umkristallisation unter Luftabschluß

Das reduzierte Rohprodukt wird in Kolben A unter leichtem Erwärmen mit Petroläther digeriert, wobei man über H₁ und H₂ Stickstoff einleitet. Nach einer Zeit wird H₆ geöffnet und der gelbe Petroläther von N₂ aus mit Stickstoff durch G' nach B gedrückt. Dies wird so oft wiederholt, bis der Petroläther farblos bleibt. Dann wechselt man Kolben B gegen einen sauberen aus, spült bei geöffnetem H₆ von H₁ aus mit Stickstoff durch, gibt durch H₇ Petroläther zu dem vorgereinigten Produkt, schließt H₂ und H₆ und bringt den Petroläther in A zum Sieden. Dann unterbricht man den Stickstoff-Strom bei H₁, öffnet H₄ und drückt die heiße Petroläther-Lösung der Leukobase, die nur noch schwach gelblich sein soll, mittels Stickstoff rasch von N₂ aus durch G' nach der gekühlten

⁶⁾ P. Landauer u. H. Weil, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 198 [1910].

Vorlage B, wo die Leukobase möglichst rasch und feinkristallin ausfallen soll. Nun wird von H_1 aus bei geöffnetem H_2 ein kräftiger Stickstoff-Strom durch B geleitet. Nach dem Erkalten schließt man alle Hähne, löst bei H_1 die Verbindung zur Stickstoff-Bombe, drückt bei geöffnetem H_1 und H_2 eine entsprechende Menge der Leukobasen-Suspension von B nach G, schließt H_1 und H_2 , öffnet H_3 und H_4 und filtriert so unter Stickstoff-Überdruck die Leukobase ab. Durch H_5 gibt man frischen Petroläther zum Auswaschen zu dem Niederschlag. Nachdem man noch etwa 1 h Stickstoff durch den Filterkuchen geleitet hat, wird die Glasfritte von der Apparatur gelöst und einige Tage bei 60°C im Vakuum aufbewahrt. Die so dargestellte Leukobase bildet blaßgelbe, seidig glänzende Nadelchen, die sich an trockener Luft nicht oxydieren.

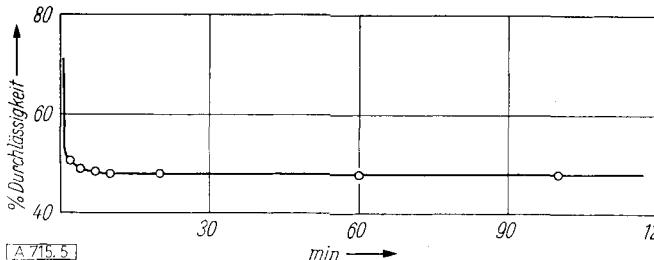
0,5 g trockene Leuko-Verbindung wurden in 1500 cm^3 reinstem Benzol in Stickstoff-Atmosphäre gelöst. Die Lösung wurde in einer automatischen Bürette (vgl. Bild 1) aufbewahrt. Die Vorratsflasche der Bürette wurde vor Licht geschützt.

Eine solche Lösung der Leukobase hat sich bereits sechs Monate unverändert gehalten. In sauren Lösungsmitteln, etwa bei Zugabe von Eisessig zur Benzol-Lösung, wird die Leuko-Base durch Luftsauerstoff rasch oxydiert, in alkalischer und in neutraler Lösung ist sie selbst bei höheren Temperaturen luftbeständig. Dies teilen bereits *Landauer* und *Weil*⁶⁾ mit. Säuert man die Benzol-Lösung der Base nicht mit Essigsäure, sondern mit Trichloressigsäure an, dann bleibt sie gegen Luftsauerstoff beständig, wenigstens soweit, daß die kolorimetrischen Peroxyd-Bestimmungen nicht gestört werden.

Zur Peroxyd-Bestimmung wird jeweils $1,00 \text{ cm}^3$ der Leukomethylenblau-Lösung mit ca. 10 cm^3 einer 0,5proz. Lösung von Trichloressigsäure in Benzol verdünnt, mit der Peroxyd-Lösung versetzt und mit 0,5proz. benzolischer Trichloressigsäure-Lösung auf $20,00 \text{ cm}^3$ aufgefüllt. Ebenso wird — ohne Peroxyd-Zusatz — eine Vergleichslösung bereitet.

Die Extinktionen wurden dann im Monochromator bei $\lambda = 645 \text{ m}\mu$ (dem Extinktionsmaximum) gemessen. Ein Sekundärelektronenvervielfacher diente als Strahlungsempfänger, um insbes. bei länger dauernden Versuchsreihen mit sehr geringen Lichtintensitäten (Größenordnung 10^{-12} W) arbeiten zu können und dadurch eine Photozerstörung der Meßlösungen zu vermeiden. Für kurzzeitige Messungen, wie sie hier fast ausschließlich in Frage kommen, kann man statt des Multipliers ein Selen-Photoelement, statt des Monochromators ein gutes Kolorimeter verwenden. Für alle in dieser Arbeit verwendeten Messungen wurden Quarzglas-Küvetten von 10 mm Schichtdicke benutzt.

Die Leuko-Verbindung wird durch Fluorenperoxyd bei Zimmertemperatur in etwa 3 min oxydiert (Bild 5). Die Minimaldurchlässigkeit hält sich dann stundenlang unverändert und ist genau reproduzierbar.



Methylenblau-Verfahren: Zeitabhängigkeit der Durchlässigkeit. Oxydationsmittel: Fluorenperoxyd

In Bild 6 ist die Peroxyd-Konzentration in der Meßküvette gegen die entsprechende Extinktion aufgetragen. Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden. Genaue Ergebnisse werden nur erhalten bei Extinktionen der Meßlösungen zwischen 0,10 und 1,00.

Die Durchlässigkeit-Zeit-Kurve (Bild 5) läßt die Stabilität des blauen Trichloracetat-Methylenblaus (im fol-

genden kurz Methylenblau genannt) gegenüber dem Indamin (Bild 2) erkennen. Solvolysen ist bei Methylenblau nicht möglich. Seine Neigung zur Di- und Polymerisation⁷⁾ sowie das Bestreben zur adsorptiven Anlagerung an

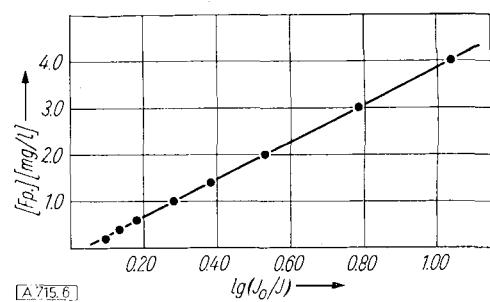


Bild 6
Methylenblau-Verfahren: Eichkurve für Fluorenperoxyd. Schichtdicke der Küvetten = 10 mm, Wellenlänge $\lambda = 645 \text{ m}\mu$

feste Grenzflächen treten fast ausschließlich in wässriger Lösung auf. In Benzol-Lösungen gilt jedoch das *Lambert-Beersche* Gesetz streng, wenigstens in dem durch die Arbeitsvorschrift festgelegten Konzentrations- und p_H -Bereich.

Wesentlich eingeschränkt wird die Methode dadurch, daß sie vorläufig mit einer Eichkurve arbeitet, also nur Relativ-Messungen erlaubt. Bestimmungen anderer Peroxyde werden z. Z. untersucht und scheinen darauf hinzudeuten, daß die Extinktionen der Menge an aktivem Sauerstoff proportional sind, unabhängig von der Struktur des Peroxyds. Dann ließen sich auch Peroxyde unbekannter Konstitution oder Reinheit mit dieser Methode quantitativ bestimmen. Besonders geeignet wäre das Verfahren dann wegen seiner großen Empfindlichkeit, um hochmolekulare Peroxyde zu bestimmen. Auch hierüber wird gearbeitet.

Nach der beschriebenen Arbeitsweise lassen sich noch $5 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ aktiver Sauerstoff quantitativ bestimmen. Durch Meßküvetten, die etwa bei 10 mm Schichtdicke nur 1 cm^3 Lösung aufnehmen, läßt sich die Empfindlichkeit auf das 20fache steigern. Man könnte somit noch $3 \cdot 10^{-8} \text{ g}$ aktiven Sauerstoff sicher quantitativ bestimmen, also ergibt sich nach der von *F. Feigl*⁸⁾ und *F. L. Hahn*⁹⁾ vorgeschlagenen Nomenklatur¹⁰⁾:

Erfassungsgrenze: $0,03 \gamma$ aktiver Sauerstoff,
Grenzkonzentration: 1:30000000.

Damit gehört das Verfahren zu den empfindlichsten chemischen Analysenmethoden einschließlich der weitaus meisten Tüpfelreaktionen. Die qualitative Erfassungsgrenze dürfte mindestens noch um den Faktor 10 kleiner sein.

Zusammenfassung

Die beiden kolorimetrischen Verfahren füllen eine Lücke unter den Bestimmungs-Methoden für aktiven Sauerstoff aus, da sie in organischen Lösungsmitteln und homogener Phase arbeiten, also speziell für organische Peroxyde geeignet sind. Das sehr empfindliche Methylenblau-Verfahren empfiehlt sich insbes. für hochmolekulare, Benzol-lösliche Peroxyde. Die Messung ist experimentell einfach, der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt bei dem Methylenblau-Verfahren etwa drei, bei dem Indamin-Verfahren bis zu 30 Minuten.

Eingegangen am 5. November 1955 [A 715]

- ⁷⁾ *T. Vickerstaff u. D. R. Lemkin*, *Nature [London]* 157, 373 [1946].
⁸⁾ *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1938, 3. Aufl., S. 3.
⁹⁾ *F. L. Hahn*, Mikrochemie 8, 75 [1930].
¹⁰⁾ Vgl. auch *O. Liebknecht u. W. Katz*, in *W. Fresenius u. G. Jander*: „Handbuch der Analytischen Chemie“, Dritter Teil, Band VIa α , Berlin 1953, S. 322.