

Cymol: Sdp. 168–177°; d^{20} 0.849; $\alpha_D + 6.7^\circ$. Das Reaktionsprodukt wurde durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure von ungesättigten Terpen-Kohlenwasserstoffen befreit. Die mit Wasserdampf abgeblasenen, indifferenten Anteile (Sdp. 160–175°; d^{20} 0.852; $\alpha_D \pm 0^\circ$) wurden mit rauchender Schwefelsäure oder mit Nitriersäure²¹⁾ behandelt, bis alles Cymol entfernt war. Es blieb ein gesättigter Kohlenwasserstoff übrig, dessen Konstanten und Analysen-Werte auf Menthan stimmten: Sdp. 161–169°; d^{20} 0.801; $\alpha_D \pm 0^\circ$.

Die Destillation von α -Phellandren aus Eucalyptusöl Dives (Sdp. 175–176°; d^{20} 0.8442; $\alpha_D - 84^\circ$) über Nickel führte zu einem ganz analogen Resultat.

Aus α -Pinen (Sdp. 154–156°; d^{20} 0.860; $\alpha_D + 38^\circ$) entstand ein Destillat mit: Sdp. 154–174°; d^{20} 0.859; $\alpha_D + 8^\circ$. Nach Zerstörung von ungesättigten hydro-aromatischen Anteilen mit konz. Schwefelsäure veränderten sich die Konstanten in: Sdp. 168–176°; d^{20} 0.854; $\alpha_D \pm 0^\circ$. Das durch rauchende Schwefelsäure vom Benzol-Kohlenwasserstoff befreite, gesättigte Öl war seinen Konstanten nach Pinan: Sdp. 167–169°; d^{20} 0.840; $\alpha_D \pm 0^\circ$.

412. H. Ley und F. Vanheiden: Über die spektroskopische Ermittlung sehr kleiner Benzol-Mengen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster¹⁾.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1927.)

Für absorptions-spektroskopische Zwecke wurde schon vor einer Reihe von Jahren der als Lösungsmittel dienende absol. Alkohol von einer chemischen Fabrik bezogen, und es fiel auf, daß der sonst nur im äußersten Ultraviolett absorbierende Stoff von der Wellenlänge $\lambda = 0.27 \mu$ an deutliche Banden aufwies, die sich bei näherer Prüfung als Benzol-Banden erwiesen. Auf Anfrage teilte die Fabrik mit, daß der bezogene Alkohol nach dem Verfahren von Young²⁾ entwässert sei, welches bekanntlich darin besteht, daß man dem wasser-haltigen Alkohol, etwa dem kongruent siedenden Gemisch von ungefähr 96 % Alkohol, eine gewisse Menge Benzol zusetzt und das ternäre Gemisch fraktioniert, wobei schließlich ein wasser- und benzol-freier Alkohol übergehen soll.

Die in dem von uns untersuchten Präparat verbliebenen Benzol-Mengen waren äußerst gering, denn sie ließen sich durch chemische Reaktionen nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Tatsache bestimmte uns, die quantitative Ermittlung derartig kleiner Benzol-Mengen zu versuchen, was sich mit Hilfe der Absorptions-Photometrie im Ultraviolett ohne weiteres bewerkstelligen lassen mußte.

Die Grundlage der Absorptions-Photometrie bildet bekanntlich das Gesetz von Lambert-Beer, nach dem die sog. Extinktion $\log (J_0/J)$ dem

²¹⁾ vergl. O. Aschan, C. 1919, I 227.

¹⁾ Der wesentliche Inhalt dieser Mitteilung wurde gelegentlich einer Sitzung des Bezirksvereins Rheinland-Westfalen des Vereins Deutscher Chemiker in Münster 1924 vorgetragen. — Auf Messungen im hiesigen Institut bezieht sich auch die Angabe in Henle: „Anleitung für das organ.-chemische Praktikum“ (3. Aufl., S. 58), die Hr. Kollege E. Ott dem Autor der Anleitung mitgeteilt hat. Ley.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 81, 707, 717 [1902].

Produkt aus Konzentration c und Schichtdicke d proportional ist: $\log(J_0/J) = \epsilon \cdot c \cdot d$; $\epsilon = k/c$ ist die sog. Molarextinktion, k wird als Extinktionskoeffizient (Bunsenscher oder dekadischer Extinktionskoeffizient) bezeichnet.

Für quantitative Zwecke muß zunächst eine Prüfung voraufgehen, ob die ϵ -Werte des betreffenden Stoffs tatsächlich von der Konzentration unabhängig sind; für verd. Lösungen organischer Stoffe ist diese Bedingung (Beers Gesetz) in der Regel weitgehend erfüllt. Innerhalb der Genauigkeit der verwendeten Methode konnten wir für die Lösungen des Benzols in Alkohol keine Abweichungen vom Gesetz von Beer beobachten. Wir benutzten Lösungen von der Konzentration c (g Mole pro l), denen ungefähr die folgenden Prozente p an Benzol entsprachen:

c:	0.009	0.0045	0.0022	0.0009	0.00045
p:	0.089	0.044	0.022	0.0089	0.0044.

Unsere Messungen, die sich aus gleich zu erörternden Gründen auf das zweite und dritte langwellige Benzol-Band (bei $\lambda = 2607$ und 2544 \AA) erstreckten, stimmen mit den Messungen von V. Henri³⁾ gut überein.

Die Methode wird in allen Fällen in der Anwendung besonders einfach, wenn der zu bestimmende, in kleiner Menge vorhandene Stoff stark, die andere Komponente aber schwach absorbiert, so daß deren Absorption für geeignete Wellenlängen völlig zu vernachlässigen ist; diese Bedingung ist für die Benzol-Alkohol-Lösung erfüllt.

Der eigentlichen Messung des Youngschen Alkohols auf seinen Benzol-Gehalt hat erst die qualitative Prüfung vorauszugehen, bei welchen Schichtdicken die charakteristischen Benzol-Bänder erscheinen, uns standen dazu Cuvetten von 200 mm bis solchen mit sehr kleinen Schichtdicken zur Verfügung.

Zur Messung werden bei geeigneten Schichtdicken die Extinktionen k für ein passendes Stück der Absorptionskurve ermittelt; unter Umständen genügen wenige Punkte derselben. Wir benutzten dazu die Methode von V. Henri⁴⁾ in der früher beschriebenen Ausführung⁵⁾.

Zur Berechnung⁶⁾ kann man zweckmäßig die Logarithmen der k -Werte als Ordinaten in Abhängigkeit zur Wellenlänge auftragen. Bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes müssen, wie leicht einzusehen, die für die verschiedenen Konzentrationen geltenden Kurven $f(\lambda, \log k)$ durch Parallelverschiebung in der Vertikalen zur Deckung zu bringen sein. Aus der Beziehung $k = \epsilon \cdot c$ folgt für zwei verschiedene Konzentrationen:

$$\log k = \log \epsilon + \log c \quad \text{und} \quad \log k_1 = \log \epsilon + \log c_1$$

woraus:

$$\log k - \log k_1 = \log c - \log c_1.$$

Gleichen Differenzen in den Logarithmen der k -Werte entsprechen somit gleiche Differenzen der Logarithmen der Konzentrationen. Ist nun c_1 die zu ermittelnde Konzentration aus dem experimentell ermittelten k_1 -Wert für eine gegebene Wellenlänge, k der Extinktionskoeffizient bei gleicher Wellenlänge für eine bekannte Konzentration c (aus der Bezugskurve) so ist:

$$\log c_1 = \log k_1 - \log k + \log c.$$

³⁾ Photochimie, Paris 1919.

⁴⁾ Physikal. Ztschr. **14**, 516 [1913].

⁵⁾ Ley und Volbert, Ztschr. wiss. Photogr. **23**, 41 [1924].

⁶⁾ s. besonders Weigert, B. **49**, 1496 [1916].

Man braucht somit nur die Differenz der Ordinaten zu bilden und zu dieser die für die Bezugskurve gültige Konstante $\log c$ zu addieren, um den Logarithmus der Konzentration zu erhalten⁷⁾.

Im vorliegenden Falle, und wohl allgemein, wird man zweckmäßig die langwelligen Banden zur Messung heranziehen, da hier etwaige Verunreinigungen des Lösungsmittels am wenigsten störend wirken werden.

Bei der schon vor mehreren Jahren erhaltenen Probe des Youngschen Alkohols wurde auf diese Weise eine Molarität an Benzol von 0.00075 erhalten, was einem Gehalt von 0.0074% entspricht⁸⁾.

In einer zu Anfang des Jahres erhaltenen Probe war der Gehalt an Benzol wesentlich höher; auf diese bezieht sich das nebenstehende Diagramm.

Die Bezugskurve A ist aus ϵ - und λ -Werten abgeleitet, die zur Prüfung des Beerschen Gesetzes gedient haben, und wurde für die Konzentration 0.001 = c berechnet. A_1 ist die Kurve des Youngschen Alkohols⁹⁾. In diesem Falle ist $\log c_1 = \log k_1 - \log k - \beta$. Zur Auswertung wird man zweckmäßig k -Werte in der Nähe des Maximums oder Minimums nicht verwenden, da hier erfahrungsgemäß die Versuchsfehler größer sind. Die Ermittlung der c_1 -Werte bei 8 verschiedenen λ -Werten ergab Folgendes:

λ	2625	2620	2595	2575	2570	2565	2560	2555
$[c_1 \times 10^4]$	49	45	45	48	47	48	47	45

$$\text{Mittel: } c_1 = 0.0047.$$

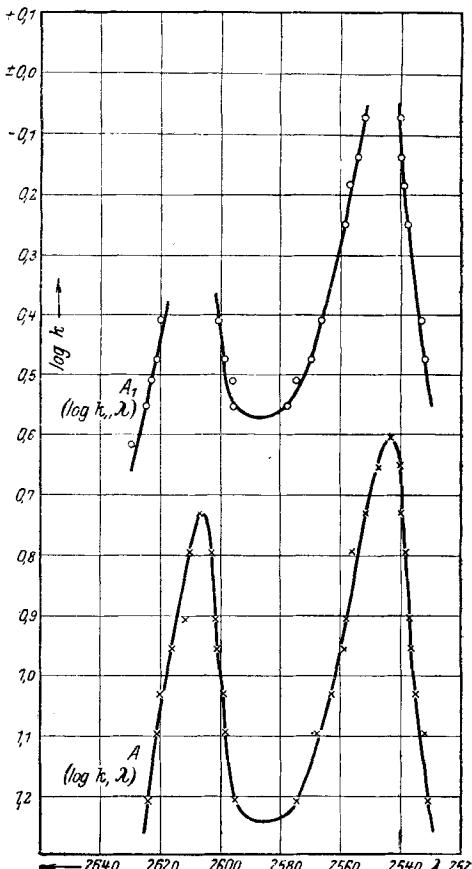
Diesem c_1 -Wert entspricht ein Gehalt von 0.046 Gewichtsprozenten an Benzol.

Für manche Fälle wird es zweckmäßig sein, die k -Werte direkt in Abhängigkeit von λ etwa in einem Netz, auf dem die Ordinaten logarithmisch unterteilt sind, aufzutragen. Man hat dann den Quotienten der Ordinaten mit der Konzentration der Bezugslösung zu multiplizieren. Wir haben in

⁷⁾ Selbstverständlich kann man bei bekannter Molarextinktion ϵ die Konzentration auch mit Hilfe der Beziehung $c_1 = k_1/\epsilon$ direkt ermitteln; wir haben hier das obige, mehr graphische Verfahren bevorzugt, weil es eine bessere Ausgleichung der Fehler ermöglicht.

⁸⁾ Es ist uns nicht bekannt, ob dieser Youngsche Alkohol nicht mit reinem absolutem Alkohol versetzt war.

⁹⁾ Es genügt ein wesentlich kleinerer Teil der Kurve, der mit Hilfe einer einzigen Schichtdicke auszumessen ist, bei einer noch empfindlicheren Methode zur Messung der k -Werte die Beobachtung bei einer einzigen Wellenlänge.



dem vorliegenden Falle diese Auswertung für ähnliche Wellenlängen vorgenommen und finden für c_1 : 0.0045. Verfügt man über Cuvetten von genügend großer Schichtdicke, so ist es möglich, weniger als 0.001%¹⁰⁾ Benzol im Alkohol zu bestimmen, eine Empfindlichkeit, die durch keine andere Methode erreicht werden dürfte.

Auch für andere Zwecke dürften absorptions-spektroskopische Methoden in Frage kommen, so für die Bestimmung des Benzols und der Benzol-Kohlenwasserstoffe im Benzin, zur Ermittlung des Pyridins und pyridin-ähnlicher Verbindungen im Ammoniak; auch der Nachweis und die Bestimmung stark absorbierender Stoffe (Benzol u. a.) in Gasgemischen erscheint prinzipiell möglich. Schließlich dürfte auch die Technik derartige spektroskopische Methoden zum schnellen Nachweis bestimmter Stoffe bisweilen mit Vorteil verwenden; auf diese Fragen wird an anderer Stelle noch näher einzugehen sein.

Hrn. Dr. F. Volbert danken wir bestens für die Ausführung einiger Nachprüfungen.

**413. Alexander Schönberg und Otto Schütz:
Über das Verhalten der Mercaptane gegen Phenanthrenchinon, Isatin
und α, β -ungesättigte Ketone (7. Mitteilung über organische Schwefel-
verbindungen¹⁾; experimentell mitbearbeitet von Grete Arend
und Josef Peter).**

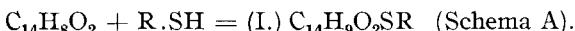
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 20. September 1927.)

I. Die Einwirkung einfacher aliphatischer und aromatischer Mercaptane auf Phenthrenchinon ist wiederholt untersucht worden, so z. B. die des Äthyl-²⁾ und des Phenylmercaptans³⁾. Übereinstimmend wird angegeben, daß diese Mercaptane sich mit Phenanthrenchinon nicht umsetzen.

Wir haben im Zusammenhang mit den Untersuchungen¹⁾ des einen von uns (Schönberg) über wärme-empfindliche organische Verbindungen diese Ergebnisse nachgeprüft in der Annahme, daß Äthyl- und Phenylmercaptan, sowie verwandte Körper auf Phenanthrenchinon unter Bildung wärme-empfindlicher Körper einwirken, die wegen ihrer thermischen Unbeständigkeit bisher der Forschung entgangen sein konnten.

In der Tat fanden wir, daß Phenanthrenchinon auf die bisher von uns untersuchten Mercaptane⁴⁾ leicht und schon bei Zimmer-Temperatur einwirkt; es findet hierbei ein Umsatz nach folgender Gleichung statt:



Die Verbindungen, die hierbei entstehen (I), sind gut krystallisierende, hellgelbe Substanzen, die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Gegen Wärme sind die Verbindungen sehr empfindlich und zerfallen teilweise schon bei Zimmer-Temperatur in Mercaptan und Phenanthrenchinon.

¹⁰⁾ mit einem Fehler von beiläufig 5--6%. ¹⁾ 6. Mitteilung: A. **454**, 47 [1927].

²⁾ Tarbouriech, Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 314; C. **1901**, I 892.

³⁾ vergl. A. **336**, 167.

⁴⁾ Phenyl-, Benzyl-, Äthyl-, n-Butylmercaptan und Thio-glykolsäure.