

Nicht im Handel

Sonderabdruck aus Band XXXVIII, Heft 1—2, 1951, der  
**MIKROCHEMIE** vereinigt mit **MIKROCHIMICA ACTA**

Schriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

---

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium  
der Universität Graz.

**Die mikroanalytische Bestimmung der Doppelbindungen  
unter Verwendung des Apparates zur Bestimmung des  
aktiven Wasserstoffes nach A. Soltys.**

Von  
**W. Schöniger.**

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 9. Dezember 1950.)

Die Bestimmung der Doppelbindungen ungesättigter organischer Verbindungen kann nach zwei Prinzipien erfolgen: Erstens kann bei *konstantem Druck* der verbrauchte Wasserstoff *volumetrisch* in einer Gasbürette bestimmt werden und zweitens kann die durch den bei der Hydrierung stattfindenden Wasserstoffverbrauch bedingte *Druckverminderung* eines *konstanten Volumens* bestimmt werden.

Für die Durchführung quantitativer Mikrobestimmungen wurden verschiedene Apparate<sup>1-7</sup> beschrieben, die nach einer der beiden Methoden arbeiten. Für genaue Bestimmungen wird man im allgemeinen mit manometrischen Methoden arbeiten, mit denen man eine Genauigkeit unter  $\pm 0,5\%$  erreichen kann. Volumetrische Methoden arbeiten schneller und benötigen einen geringeren apparativen Aufwand, sind jedoch auch etwas ungenauer ( $\pm 0,5$  bis  $\pm 1\%$ ).

Im Sinne einer Vereinfachung der Einrichtung mikroanalytischer Laboratorien wurde versucht, mit einer schon gegebenen Apparatur durch ganz kleine Änderungen Mikrohydrierungen durchzuführen.

A. Soltys beschrieb eine Apparatur zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerewitinoff-Tschugaeff*<sup>8</sup>, die nach einmaliger Beschickung mit *Grignard*-Reagens für etwa 50 Bestimmungen bereit und jederzeit gebrauchsfertig ist.

Der Apparat gestattet ferner in einem Arbeitsgang sowohl die durch die aktiven Wasserstoffatome der Substanz gebildete Menge Methan zu bestimmen als auch durch Rückbestimmung des unverbrauchten Anteiles die Menge des von der Substanz verbrauchten Reagens zu ermitteln, ein Vorteil, welchen

keiner der anderen Apparate bietet. Man wird dadurch auf Atomgruppen, welche wohl Reagens verbrauchen, aber dabei kein Methan entwickeln (z. B. Nitrile, Nitroverbindungen, Carbonylgruppe von Estern) aufmerksam gemacht bzw. kann diese quantitativ bestimmen. Das *Grignard*-Reagens steht im Apparat unter Stickstoff und ist so monatelang haltbar. Die genaue Beschreibung der Apparatur sowie die Durchführung der Bestimmung ist aus der Originalarbeit zu entnehmen.

Durch Verwendung eines besonderen Gefäßchens ist man nun in der Lage, mit Hilfe dieses Apparates auch Mikrohydrierungen quantitativ durchzuführen, bei denen der verbrauchte Wasserstoff volumetrisch gemessen wird. Es erübrigt sich also die Aufstellung einer eigenen Apparatur für Mikrohydrierungen. Dieses Hydriergefäß (Abb. 1) ist unten erweitert und weist darüber eine Einschnürung auf. Der erweiterte Teil ist so dimensioniert, daß bei Verwendung von 2 ml Lösungsmittel dieses ungefähr 2 mm hoch im Gefäß steht. Ein seitlicher Ansatz, in welchem ein Hahn mit einem Nöpfchen drehbar angebracht ist, ermöglicht die Zugabe der zu hydrierenden Substanz. Das Nöpfchen soll so weit in das Gefäß hineinragen, daß das Schälchen mit der Substanz beim Drehen des Hahnes auf den Boden des Gefäßes fällt und nicht etwa an der Einschnürung hängen bleibt.

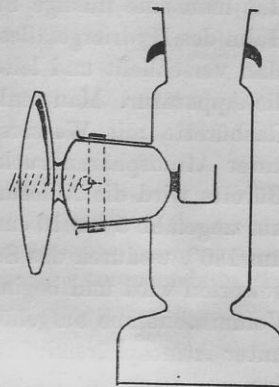


Abb. 1.

Feste Substanzen und Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck werden in einer Menge von 2 bis 5 mg in kleinen Glasschälchen wie üblich eingewogen.

Zur Ausführung der Bestimmung wird das mit Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser gereinigte und getrocknete Hydriergefäß mit 2 ml des Lösungsmittels (z. B. Methylalkohol, Dioxan) beschickt und der zur Verwendung gelangende Katalysator (Pt-, Pd-Mohr, *Raney*-Nickel oder andere) zugegeben. In das Nöpfchen des Hahnes gibt man das Glasschälchen mit der eingewogenen festen Substanz, fettet die Schliche und bringt die Sicherungsfedern an. Flüssige Substanzen werden vorteilhaft erst nach Sättigung des Katalysators mit Wasserstoff zugegeben. Man leitet sodann, nachdem man das Gefäßchen mit dem Apparat verbunden hat, bei entsprechender Hahnstellung 5 Minuten lang einen Wasserstoffstrom durch. (Der Teil des Apparates, in welchem sich das *Grignard*-Reagens für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes befindet, steht nach wie vor unter Stickstoff und bleibt vom übrigen Teil des Apparates abgeschlossen.) Die Niveaubirne der Gasbürette ist dabei hochgestellt. Nachdem man sämtliche Luft verdrängt hat, senkt man die Niveaubirne um ungefähr 15 bis 20 cm, schließt den Winkelhahn und wartet, bis sich ein Wasserstoffüberdruck von ungefähr 6 cm eingestellt hat, was am Ent-

weichen von Wasserstoff aus der Ventilflasche zu erkennen ist. Durch Drehen des Hahnes, der sich unmittelbar über der Gasbürette befindet, unterbricht man die Gaszufuhr und stellt gleichzeitig die Verbindung mit dem übrigen Teil des Apparates her. Man setzt nun den Schüttelmotor in Gang — auf den Vakuummotor von *A. Soltys*, der mit einer Wasserstrahlpumpe betrieben wird, sei an dieser Stelle verwiesen — oder man rührt elektromagnetisch. Von 10 zu 10 Minuten liest man den Bürettenstand ab. Hat sich innerhalb von 10 Minuten das Quecksilberniveau nicht verändert, so ist der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt. Hat man eine flüssige Substanz zu hydrieren, so nimmt man jetzt den Hahn des Hydriergefäßes heraus und gibt die Einwaage in das Nöpfchen. Man verschließt und leitet wiederum 5 Minuten lang Wasserstoff durch die Apparatur. Man senkt die Niveaubirne so weit, daß zwei Drittel der Gasbürette mit Wasserstoff gefüllt sind und liest den Bürettenstand unter Atmosphärendruck ab. Durch den zweiten offenen Schenkel der Bürette wird die Ablesung erleichtert. Jetzt hebt man die Niveaubirne um ungefähr 5 bis 10 cm, dreht den seitlichen Hahn des Hydriergefäßes um  $180^\circ$ , wodurch das Schälchen mit der Substanz in das Lösungsmittel geworfen wird und beginnt zu schütteln. Man schüttelt so lange, bis die Volumsabnahme aufgehört hat. Nun wird wiederum der Bürettenstand unter Atmosphärendruck abgelesen. Die Differenz des Bürettenstandes vor und nach der Umsetzung ergibt die aufgenommene Menge Wasserstoff in Milliliter. Die Umrechnung des Gasvolumens auf Normalbedingungen erfolgt in der bekannten Weise.

## Berechnung:

ml  $H_2$  pro Milli-Mol (für eine Doppelbindung) bei  $T^\circ C$  und p mm Hg:  
 $v = v_0 \cdot \frac{T \cdot 760}{273 \cdot p}$ , bezogen auf Einwaage ist mit  $\frac{\text{mg Subst.}}{\text{Mol-Gew.}}$  zu multiplizieren, d. h.:

$$\text{ml } H_2 \text{ pro 1 Doppelbindg.} = \frac{v_0 \cdot T \cdot 760 \cdot \text{mg Subst.}}{273 \cdot p \cdot \text{Mol-Gew.}} = K \cdot \frac{T \cdot \text{mg Subst.}}{p \cdot \text{Mol-Gew.}}$$

Beispiel:

4,406 mg Zimtsäure in 2 ml Amylalkohol—*Raney-Nickel*

( $17,5^\circ C$ , 741 mg Hg):

ml  $H_2$ : ber. 0,728,

gef. 0,800.

Zahl der Doppelbindungen gef.: 1,09.

Es ist zu beachten, daß während der Durchführung der Bestimmung die Glasteile des Apparates nicht mit den Händen berührt werden sollen, um eine Erwärmung zu vermeiden. Da sämtliche Hähne mit Sicherungsfedern versehen sind, brauchen sie nur an ihren Griffen angefaßt zu werden.

Die mit dieser Anordnung erhaltenen Werte entsprechen durchaus den geforderten Bedingungen.

Die *Soltys*-Apparatur kann auch noch für quantitative Bestimmungen funktioneller Gruppen mit Lithiumaluminiumhydrid verwendet werden<sup>9</sup>.

Die Arbeit wurde durch ein *Van 't Hoff*-Stipendium ermöglicht, wofür an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei.

#### Zusammenfassung.

Es wird eine Anordnung beschrieben, welche gestattet, mit Hilfe des Apparates zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerewitinoff-Soltys* auch Mikrohydrierungen zur Bestimmung von Doppelbindungen organischer Verbindungen nach dem volumetrischen Prinzip durchzuführen. Dadurch wird erreicht, daß mit diesem Apparat jederzeit zwei verschiedene Bestimmungen ausgeführt werden können, da das *Grignard*-Reagens für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes während der Durchführung der Hydrierung im Apparat bleiben kann.

#### Summary.

An arrangement is described which, with the aid of the apparatus for the determination of active hydrogen after *Zerewitinoff-Soltys*, also permits microhydrogenations for determining double bonds of organic compounds by the volumetric method. It is thus possible at all times to carry out two different determinations, since the *Grignard* reagent for the determination of the active hydrogen can remain in the apparatus during the hydrogenation.

#### Résumé.

On décrit un dispositif qui permet aussi, au moyen de l'appareil pour le dosage de l'hydrogène actif après *Zerewitinoff-Soltys*, la microhydrogénation des composés organiques à double liaison, d'après la méthode volumétrique. Grâce à cela, deux dosages différents peuvent être effectués à tout moment, du fait que le réactif de *Grignard* pour le dosage de l'hydrogène actif, reste dans l'appareil pendant que s'effectue l'hydrogénation.

#### Literatur.

- <sup>1</sup> K. Slotta und E. Blanke, J. prakt. Chem. **143**, 3 (1935).
- <sup>2</sup> H. Bretschneider und G. Burger, Chem. Fabrik, **10**, 124 (1937).
- <sup>3</sup> C. Weygand und A. Werner, J. prakt. Chem. **149**, 330 (1937).
- <sup>4</sup> H. Willstaedt, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 333 (1935).
- <sup>5</sup> R. Kuhn und E. F. Möller, Z. angew. Chem. **47**, 145 (1934).
- <sup>6</sup> A. N. Prater und A. J. Haagen-Smit, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 705 (1940).
- <sup>7</sup> S. Siggia, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, John Wiley & Sons, New York 1949, S. 37.
- <sup>8</sup> A. Soltys, Mikrochem. **20**, 107 (1936).
- <sup>9</sup> H. Lieb und W. Schöniger, Mikrochem. **35**, 400 (1950).