

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.

**Mikrobestimmung von Carbonyl-Gruppen mit
2,4-Dinitrophenylhydrazin.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

W. Schöniger und H. Lieb.

(Eingelangt am 19. Februar 1951.)

Für die Bestimmung von Carbonylgruppen ist eine Reihe von Methoden angegeben worden. *F. v. Falkenhausen*^{1, 2} verwendet das Verfahren von *Strache*³, indem er den zu untersuchenden Stoff mit Phenylhydrazinchlorhydrat umsetzt und das überschüssige Phenylhydrazin, nachdem es mit *Fehlingscher* Lösung oxydiert wurde, durch die Menge des bei der Oxydation entbundenen Stickstoffes quantitativ erfaßt. Andere Autoren setzen die Carbonylverbindung mit Hydroxylaminsalzen um und bestimmen die freiwerdende Säure maßanalytisch. *Parkinson* und *Wagner*⁴ verwenden die Eigenschaft der Aldehyde und einiger Ketone, Natriumbisulfit zu addieren. Sie bestimmen den Überschuß an Bisulfit maßanalytisch. *Seyewetz* und *Bardin*⁵ bestimmen die bei der Addition von Bisulfit freiwerdende Menge Natriumhydroxyd acidimetrisch. *Simon* und *Neuberg*⁶ setzen die zu untersuchende Substanz mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin um, isolieren das entstandene Dinitrophenylhydrazon und bringen dieses zur Wägung. *Veibel*⁷ wiederum verwendet die Semicarbazonebildung für eine quantitative Bestimmung.

Von den verschiedensten Autoren⁸ wird nun 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Reagens für Carbonylverbindungen empfohlen, da es den Vorteil hat, quantitativ Hydrazone von sehr geringer Löslichkeit zu bilden. Es lag daher nahe, eine Methodik auszuarbeiten, bei der von dieser Eigenschaft des 2,4-Dinitrophenylhydrazins Gebrauch gemacht wird. Im folgenden wird die Bestimmung von Carbonylgruppen unter Verwendung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin kurz beschrieben.

Das Prinzip der Methodik ist folgendes: Die zu untersuchende Substanz wird mit einem Überschuß einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung bekannten Gehaltes zur Reaktion gebracht. Nach quantitativer Abtrennung des entstandenen Dinitrophenylhydrazons wird das überschüssige 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Titantrichlorid zu der entsprechenden Diaminoverbindung reduziert und das nicht oxydierte Titantrichlorid mit einer Eisen-III-ammoniumsulfatlösung quantitativ erfaßt. Zur vollständigen Reduktion werden für 1 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin 12 Äquivalente Titantrichlorid verbraucht.

Ausführung der Bestimmung: Die zu untersuchende Substanz wird in einer Menge von 2 bis 5 mg in ein 50-ml-Erlenmeyerkölbehen eingewogen. Man setzt nun eine entsprechende Menge mit Wasser mischbaren Lösungsmittels und 5 ml einer salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung bekannten Gehaltes zu. Nach der vollständigen Hydrazonbildung, die je nach der Art der Substanz natürlich verschieden lang dauern kann, wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und das Filtrat und die Waschwässer in einem 100-ml-Titrationskolben gesammelt. (Zum Waschen wird 2-n-Salzsäure verwendet.) Durch die Flüssigkeit wird Stickstoff geleitet, 1 ml einer Titantrichloridlösung bekannten Gehaltes und 2 ml konz. Salzsäure zugegeben, welcher etwas Flußsäure zugesetzt wurde. Unter ständigem Durchleiten von Stickstoff wird zum Sieden erhitzt, um das überschüssige 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu reduzieren. Anschließend kühlt man durch Einstellen in Eis und titriert nach Zugabe von Ammoniumrhodanid das nicht oxydierte Titantrichlorid mit Eisen-III-ammoniumsulfat.

Auf die gleiche Weise wird der Gehalt von 5 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung bestimmt. Die Differenz der beiden Titrationsen entspricht der Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin, welche zur Hydrazonbildung verbraucht wurde. Durch eine einfache Rechnung kann nun die Zahl der mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Reaktion getretenen Carbonylgruppen ermittelt werden.

Die bisher mit einfachen Aldehyden und Ketonen erzielten Ergebnisse bestätigten die gestellten Erwartungen vollkommen. Die genaue Arbeitsvorschrift sowie die mit dieser Methode erhaltenen Resultate werden später in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Zusammenfassung.

Es wird das Prinzip einer Carbonylgruppenbestimmung beschrieben, wonach die zu untersuchende Substanz mit einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung bekannten Gehaltes umgesetzt wird. Das nicht zur Hydrazonbildung verbrauchte 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird mit Titantrichlorid reduziert und das überschüssige Titantrichlorid mit Eisen-III-ammoniumsulfat maßanalytisch erfaßt.

Summary.

The principle of a carbonyl group determination is described in which the material being examined is brought into reaction with a solution containing a known concentration of 2,4-dinitrophenylhydrazine. That portion of the latter which is not consumed in the formation of hydrazone is reduced with titanous chloride and the excess of the latter is determined titrimetrically by means of ferric ammonium sulfate.

Résumé.

On décrit le principe du dosage du groupe carbonyle dans lequel on traite la substance à doser par une solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine de teneur connue. On réduit le réactif en excès par le trichlorure de titane et dose volumétriquement l'excès de ce dernier par une solution titrée d'alun ferrique ammoniacal.

Literatur.

- ¹ *F. v. Falkenhausen*, Z. analyt. Chem. **99**, 241 (1936).
- ² *H. Lieb* und *W. Schöniger*, Mikrochem. **35**, 407 (1950).
- ³ *H. Strache*, Z. analyt. Chem. **31**, 573 (1892).
- ⁴ *A. Parkinson* und *E. Wagner*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 433 (1934).
- ⁵ *A. Seyewetz* und *N. Bardin*, Bull. soc. chim. France [3], **33**, 1000 (1905).
- ⁶ *E. Simon* und *C. Neuberg*, Biochem. Z. **232**, 479 (1931).
- ⁷ *St. Veibel*, Bull. soc. chim. France [4] **41**, 1410 (1927).
- ⁸ *H. A. Iddles* und *C. E. Jackson*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 454 (1934) (hier auch weitere Literatur).