

60. Adelheid Kofler: Zur Kenntnis der Hexachlor-cyclohexane, II. Mitteil.: Zweistoffsysteme

(Eingegangen aus Innsbruck am 19. Januar 1951)

Es wurden die drei zwischen α -, γ - und δ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan möglichen Zweistoff-Diagramme unter dem Heizmikroskop ermittelt und dabei sowohl die Schmelzkurven der stabilen Modifikationen als auch die der instabilen Formen festgestellt. Die Untersuchung von Gemischen mit der β -Verbindung wurden auf den kleinen, das Eutektikum enthaltenden Teil des Diagramms beschränkt. Bei der Untersuchung von Erstarrungsprodukten durchgeschmolzener Mischungen kann das Auftreten polymorpher Modifikationen zu Störungen führen, die die Deutung der Ergebnisse z.Tl. außerordentlich erschweren. Dies gilt insbesondere für das System zwischen δ - und γ -Hexachlor-cyclohexan. Unter dem Heizmikroskop können die Schwierigkeiten erkannt und die vorliegenden Verhältnisse geklärt werden. Für die rasche Ermittlung des Zustandsdiagramms läßt sich mit Vorteil die Heizbank verwenden.

Die Isomeren der Reihe der 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexane (Hex.) bilden untereinander einfache Eutektika, die sich in der Regel an Pulverpräparaten^{1,2)} oder auch an Kontaktpräparaten³⁾ ermitteln lassen. Zu den Untersuchungen in dieser Richtung wurden außer dem α -, β -, γ - und δ -Isomeren auch das ϵ -Isomere und die von O. Bastiansen und O. Hassel⁴⁾ als „ ζ “ bezeichnete Verbindung herangezogen. Diese ist nach R. Riemschneider⁵⁾ nicht als ein Isomeres der Reihe der 1.2.3.4.5.6-Hex., sondern als das α -Isomere der Reihe der 1.1.2.4.4.5-Hex. anzusprechen.

Von den polymorphen Modifikationen⁶⁾ treten nur die Formen II des γ - und des δ -Isomeren in Erscheinung, da nur diese eine genügende Beständigkeit aufweisen.

Tafel. Eutektische Temperaturen

Substanz Schmp.	α 158	β 310	γ I 113.6	γ II 113.5	δ I 139	δ II 138	ϵ 220
ζ 145°	120	144	93.5	97	108	110	135
ϵ 220°	144	212	105.5	108.5	134	134.5	
δ I 139°	110	138.5	81	86.5			
δ II 138°	112	137.5	85	90			
γ I 113.6°	93	113					
γ II 113.5°	98	113					
β 310°	156.5						

¹⁾ L. u. A. Kofler, *Angew. Chem.* **53**, 434 [1940].

²⁾ L. u. A. Kofler, *Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organ. Stoffe und Stoffgemische*, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1948.

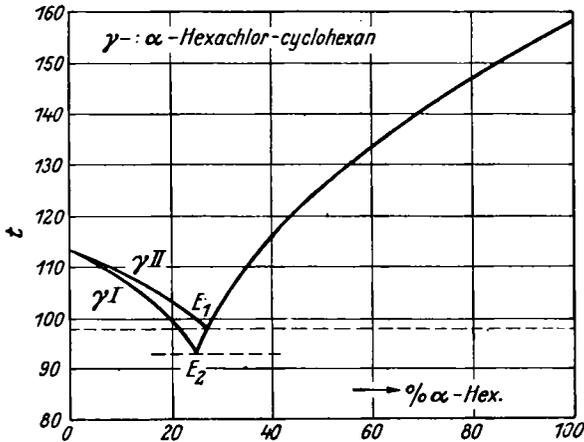
³⁾ A. Kofler, *Ztschr. physik. Chem. [A]* **187**, 363 [1941]; *Ztschr. Elektrochem.* **47**, 810 [1941]; *Naturwiss.* **31**, 535 [1943]. ⁴⁾ *Acta chem. Scand.* **1**, 683 [1947].

⁵⁾ R. Riemschneider u. G. Ottmann, *Ztschr. Naturforsch.* **5b**, 246, 307 [1950].

⁶⁾ A. Kofler, *B.* **84**, 376 [1951].

Das ternäre Eutektikum zwischen α -, γ - und δ -Hex. liegt bei 80° .

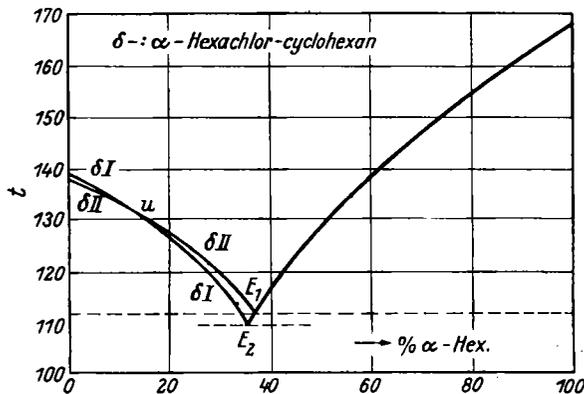
Schmelzdiagramm γ -: α -Hex. (Abbild. 1): Die Modifikationen γ I und γ II verhalten sich bei einer sehr geringen Schmelzpunktsdifferenz (γ I 113.6° , γ II 113.5°) enantiotrop mit einem Umwandlungspunkt bei 112.5°). Die geringen Unterschiede der genannten Temperaturen können im Diagramm nicht zum Ausdruck kommen.



Abbild. 1. Schmelzdiagramm γ -: α -Hexachlor-cyclohexan

Die bei Raumtemperatur beständige Form γ II gibt mit α -Hex. ein Eutektikum bei 98° und 27% α -Gehalt, während das entsprechende Eutektikum von γ I bei 93° und 25% α -Gehalt liegt. Neben dem bei höheren Temperaturen liegenden Kurven-Ast der bei Raumtemperatur beständigen Form γ II läßt sich im Heizmikroskop auch die tiefer liegende Kurve von γ I ermitteln, wenn das Präparat vorher durchgeschmolzen wird. Bei dem darauf folgenden Erstarren kristallisiert das γ -Isomere in der Regel als Modifikation I. Es muß allerdings rasch gearbeitet werden, da nach kurzer Zeit Keime von γ II auftreten, die während des Erwärmens die Umwandlung herbeiführen.

Schmelzdiagramm δ -: α -Hex. (Abbild. 2): Die beiden Modifikationen δ I und δ II verhalten sich bei einer Schmelzpunktsdifferenz von 1° (δ I 139° , δ II 138°) enantiotrop mit einem Umwandlungspunkt bei 132° . Die Eutektika der beiden Modifikationen mit α -Hex. unterscheiden sich um 2° ($E_1 = 112^\circ$, $E_2 = 110^\circ$). Auch hier entsteht aus einer geschmolzenen Mischung bei spontanem Erstarren fast ausschließlich die bei Raumtemperatur unbeständige Form δ I, in der manchmal ver-



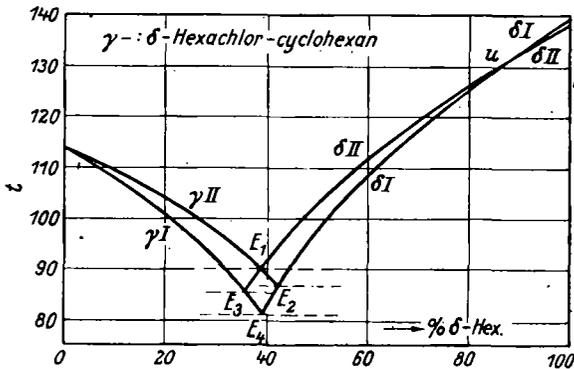
Abbild. 2. Schmelzdiagramm δ -: α -Hexachlor-cyclohexan

einzelte Herde von δ II eingebettet sind. Im letztgenannten Fall beginnt zwar beim Erwärmen die Umwandlung von δ I in δ II; sie geht aber wegen der sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit vor Erreichen der Schmelztem-

peratur nicht zu Ende. Infolgedessen tritt der Schmelzbeginn eines solchen Erstarrungsproduktes (auch im Capillarröhrchen) immer bei dem niedrigeren Eutektikum (110°) ein, während das Ende des Schmelzens von dem Vorhandensein von δ II-Keimen abhängig ist. Im mikroskopischen Präparat können die beiden Modifikationen sehr leicht an ihren Interferenzfarben unterschieden werden, und zwar erscheint δ I in niedrigen, meist grauen Interferenzfarben, während δ II bunte Farben höherer Ordnung zeigt. Aus diesem Grund kann man, begünstigt durch die geringe Umwandlungsgeschwindigkeit, an verschiedenen Stellen ein und desselben Präparates hintereinander das Verhalten der beiden Modifikationen beobachten und die jeweiligen Endschmelzpunkte feststellen.

Schmelzdiagramm γ - δ -Hex. (Abbild. 3): Das Auftreten der instabilen Modifikation verursacht bei der Aufstellung des Zustandsdiagramms ohne

Kenntnis der Sachlage große Schwierigkeiten, wenn, wie es bei der Capillarröhrchen-Methode üblich ist, die Untersuchungen an Kristallisaten aus vorher durchgeschmolzenen Mischungen durchgeführt werden. Im Heizmikroskop lassen sich alle vier in der Abbild. 3 gezeichneten Teilkurven experimentell bestimmen. Die dar-



Abbild. 3. Schmelzdiagramm γ - δ -Hexachlor-cyclohexan

aus sich ergebenden eutektischen Temperaturen sind 81° für γ I: δ I (39% δ), 86,5° für γ II: δ I (42% δ), 85° für γ I: δ II (36% δ) und 90° für γ II: δ II (39% δ). Die Umwandlung der Form I in II erfolgt auch in diesem Zweistoffgemisch bei γ -Hex. sehr viel rascher als bei δ -Hex. Die Folge davon ist, daß auf der linken Seite des Diagramms beim Erwärmen einer Mischung zwar ein zu niedriges Eutektikum bei 86,5° (d.i. E₂ zwischen γ II und δ I) auftritt, als Schmelz-Ende aber die Punkte der oberen Schmelzkurve γ II der Abbild. 3 beobachtet werden. In dem Konzentrationsintervall um den eutektischen Punkt besteht die Möglichkeit verschiedener Ergebnisse. Bei diesen Konzentrationen bleibt nicht selten auch die Umwandlung in γ II aus; daher kann auch ein eutektisches Schmelzen bei 81°, d.i. E₄ zwischen γ I und δ I, beobachtet werden. Das Ende des Schmelzens ist aber davon abhängig, ob sich nach dem eutektischen Schmelzbeginn noch Umwandlungen eingestellt haben oder nicht. Erst von 50% δ -Gehalt an ist das Verhalten der Mischungen weniger von der Polymorphie gestört. Von dieser Konzentration aufwärts gegen die reine δ -Verbindung treten beim Erstarren geschmolzener Mischungen meist beide Modifikationen nebeneinander auf. Es kommt dann (wegen der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit) zwar ein zu niedriges Eutektikum

(81° oder 86.5°) zur Beobachtung, das Ende des Schmelzens entspricht aber Punkten der oberen Kurve δ II.

Die Schmelzdiagramme mit dem β -Isomeren sind dadurch ausgezeichnet, daß im Zusammenhang mit dem hohen Schmp. des β -Hex. (310°) die eutektischen Punkte bei sehr niedrigem β -Gehalt liegen, und zwar im System mit α -Hex. bei 2.5%, mit γ -Hex. bei 1%, mit δ -Hex. bei 2%. Aus diesem Grund kann eine unerwünschte Verunreinigung mit der β -Verbindung, die größer als die jeweilige eutektische Konzentration ist, beim Erwärmen sofort an den nach dem eutektischen Schmelzbeginn zurückbleibenden, optisch isotropen β -Kriställchen erkannt werden.

Die Zweistoffgemische mit ϵ - und ζ -Hex. konnten bisher wegen Mangel an Substanz nicht untersucht werden.

Zur raschen Aufnahme der Zustandsdiagramme läßt sich mit Vorteil die Heizbank⁷⁾ verwenden, auf der der Schmelzpunkt einer Mischung an der Klarschmelzgrenze⁸⁾ sehr rasch festgestellt werden kann. Die Mischungen dürfen, um die Störungen durch das Auftreten polymorpher Modifikationen auszuschalten, auch hier, wie bei der Anwendung der Capillarröhrchen-Methode, vorher nicht durchgeschmolzen werden.

Gehaltsbestimmung in Isomerengemischen: Die Schmelzdiagramme der in Abbild. 1, 2 und 3 dargestellten Zweistoffgemische lassen sich ohne weiteres zur Gehaltsbestimmung heranziehen, vorausgesetzt, daß die Untersuchungen an vorher nicht durchgeschmolzenen Mischungen durchgeführt werden. Wenn der Klarschmelzpunkt der Probe über dem Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente liegt, ist das Ergebnis eindeutig. Bei Klarschmelzpunkten unterhalb des Schmelzpunktes der niedriger schmelzenden Komponente kann es sich jeweils um zwei verschiedene Konzentrationen handeln, nämlich links oder rechts vom Eutektikum. Die Entscheidung wird durch Mischen mit einer Kontrollmischung getroffen.

Eine zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung der Lichtbrechung der Schmelzen. Bei der Prüfung der Lichtbrechung mittels der Glaspulvermethode^{9,2)} zeigte sich, daß die Schmelzen der Isomeren keine großen Unterschiede aufweisen. Daher ist es möglich, die Bestimmungen mit einem einzigen Glaspulver, und zwar mit dem Glaspulver $n_d = 1.5101$ durchzuführen. Beim Erwärmen der Isomeren tritt Gleichheit der Lichtbrechung der Schmelze mit dem Glaspulver $n_d = 1.5101$ bei folgenden Temperaturen ein: α -Hex. 151°, γ -Hex. 171°, δ -Hex. 157°. An β -Hex. kann die Lichtbrechung der Schmelze nicht direkt bestimmt werden; aus Versuchen an 5% β -Hex. enthaltenden Mischungen der anderen Isomeren, sowie in Mischungen mit anderen Stoffen, läßt sich bei β -Hex. in Bezug auf das Glaspulver $n_d = 1.5101$ auf eine Gleichheitstemperatur bei $\sim 140^\circ$ schließen (Versuche an Mischungen mit einem höheren Gehalt als 5% β -Hex. führen nicht zu eindeutigen Ergebnissen, weil bei den hohen, dabei notwendigen Schmelztemperaturen bereits ein starkes

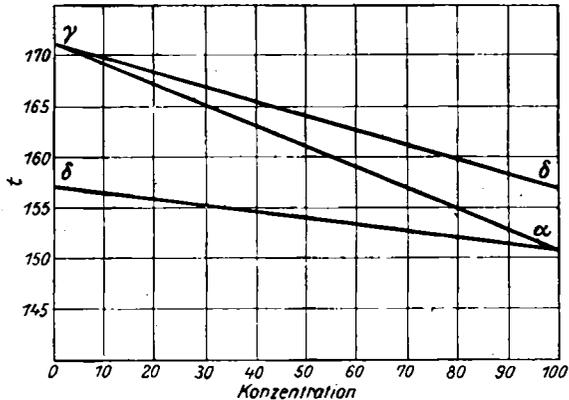
⁷⁾ L. u. W. Kofler, Mikrochem. 34, 374 [1949].

⁸⁾ L. Kofler, Chem.-Ingen.-Techn. 22, 289 [1950]; L. Kofler u. H. Winkler, Arch. Pharmaz. 283, 176 [1950]; Monatsh. Chem. 81, 746 [1950].

⁹⁾ L. Kofler, Mikrochem. 22, 241 [1937].

Verdampfen des β -Hex. einsetzt). Von den Schmelzen der Isomeren besitzt also β -Hex. die höchste, γ -Hex. die niedrigste Lichtbrechung. Wie aus zahlreichen Versuchen an Mischungen hervorgeht, liegen in den Zweistoffgemischen der Hex. wie bei anderen Stoffgruppen⁹⁾ die Gleichheitstemperaturen für die Lichtbrechung von Schmelze und Glaspulver auf einer geraden Linie. Die Verhältnisse sind in der Abbild. 4 dargestellt. Die Fehlerbreite der Temperaturablesung bei der Glaspulvermethode ist in der Regel $\pm \frac{1}{2}^{\circ}$, maximal $\pm 1^{\circ}$.

Daraus ergibt sich bei der Gehaltsbestimmung von Gemischen entsprechend der Geraden zwischen dem α - und dem γ -Isomeren (Abbild. 4) eine Genauigkeit von ± 3 bis $\pm 5\%$; geringer ist die Genauigkeit bei den Mischungen zwischen δ - und γ -Hex. Im System α -: δ -Hex. ist eine Gehaltsbestimmung mittels der Glaspulverskala wegen der geringen Differenz der Gleichheitstemperaturen (151° und 157°) nicht möglich.



Abbild. 4. Lichtbrechung der Schmelzen von Isomeren gemischen mit dem Glaspulver $n_D = 1.5101$

Für die rasche Gehaltsbestimmung läßt sich mit Vorteil die Kombination der Glaspulvermethode mit der Klarschmelzgrenze verwenden. Wenn z. B. in dem System γ -: δ -Hex. der Abbild. 3 an der zu prüfenden Mischung eine Klarschmelzgrenze bei 102° gefunden wird, so kann es sich entweder um 87% oder um 50% γ -Gehalt handeln. Eine anschließende Brechungsindex-Bestimmung mit dem Glas 1.5101 kann die Frage rasch lösen, denn bei 87% γ muß eine Temperatur um 168° , bei 50% γ um 164° gefunden werden.

Diskussion über die Ergebnisse bei Anwendung anderer Methoden der thermischen Analyse

Bei der Anwendung der Makromethode, die mit Hilfe der Haltepunkte die Punkte der primären Kristallisation bestimmt, treten Schwierigkeiten wegen der verhältnismäßig stark herabgesetzten Kristallisations-Geschwindigkeiten (K.G.) in Mischungen auf. In den beiden Systemen mit der α -Verbindung tritt diese Eigenschaft bei jenen Konzentrationen störend auf, die dem Kurvenast von α entsprechen, in Abbild. 1 und 2 im rechten, d. i. in dem in Bezug auf α -Hex. übereutektischen Anteil. Die sehr langsame Kristallisation von α -Hex. beeinträchtigt wegen der geringen entwickelten Kristallisationswärme nicht nur die Höhe, sondern insbesondere die Schärfe der Haltepunkte. Bei den anderen Komponenten γ - und δ -Hex. ist zwar das Absinken der K.G. nicht so groß wie bei α -Hex., es stellt sich aber hier, insbesondere bei δ -Hex., eine weitere Schwierigkeit durch die Verschiedenheit der K.G. der beiden

Modifikationen ein. Die K.G. von δ II ist wesentlich geringer als die von δ I; es kann daher bei der Abkühlungsmethode folgendes geschehen: eine 60% δ -Hex. enthaltende Mischung im System γ -: δ -Hex. beginnt bei 112° als Modifikation II zu kristallisieren. Da die Kristallisation sehr langsam vor sich geht, wird für den gewöhnlich eingehaltenen Abkühlungsvorgang zu wenig Kristallisationswärme entwickelt, so daß trotz der Kristallisation die Temperatur absinkt. Ist aber die Temperatur um etwa 5° gefallen und damit der untere Kurven-Ast von δ I erreicht, so beginnt δ I zu kristallisieren, und zwar viel rascher als δ II. Es wird daher jetzt ein besserer, aber irreführender Haltepunkt in Erscheinung treten.

Bei der Capillarröhrchen-Methode treten Störungen dann ein, wenn, wie es wegen guter Durchmischung und zum Erhalt feinsten Korngröße üblich ist, die Mischungen vorher durchgeschmolzen werden; denn beim spontanen Erstarren entstehen immer die Modifikationen γ I und δ I, so daß, je nach der Konzentration und Keimbildung, zu tiefe Eutektika oder auch zu niedrige Endschmelzpunkte gefunden werden. Bei Kenntnis der Sachlage führt aber die Capillarröhrchen-Methode ohne weiteres zu richtigen Ergebnissen, wenn man von einem vorausgehenden Durchschmelzen der Mischungen absieht und durch sorgfältiges Pulvern und Sieben für eine genügend gute Verteilung und Feinheit der Mischung sorgt.

Dem österreich. Bundesministerium für Handel und Wiederaufbau danken wir verbindlichst für die Unterstützung unserer Arbeiten, Hrn. Doz. Dr. R. Riemschneider und der Chem. Fabrik E. Merck für die freundliche Überlassung der Isomeren der Hexachlor-cyclohexane.

Beschreibung der Versuche

Zur Bestimmung der eutektischen Temperaturen werden kleine Mengen der zu prüfenden Mischungen zwischen zwei Objektträgern verrieben und eine Probe davon im Heizmikroskop erwärmt. Für die instabilen Eutektika sind die Kontaktpräparate am geeignetsten, weil sich nur dann mit Sicherheit erkennen läßt, welche Phasen vorliegen.

Für die Mikro-Thermoanalyse wird eine Probe der feingepulverten Mischung zwischen Objektträger und Deckglas rasch durchgeschmolzen und auf einer kalten Unterlage schnell zum Erstarren gebracht. Die dabei entstehenden, bei Raumtemperatur unbeständigen Modifikationen γ I oder δ I lassen sich an ihren grauen Interferenzfarben von den Modifikationen γ II und δ II, die in bunten Farben höherer Ordnung erscheinen, leicht unterscheiden. In Gemischen mit γ -Hex. wandelt sich das primär entstandene γ I insbesondere bei langsamem Erwärmen zu γ II um, das sich aus vielen Keimen zu derben Kristallen entwickelt. Zur Ermittlung des unteren Kurven-Astes γ I der Abbild. 1 und 3 ist zu empfehlen, ein eben frisch hergestelltes Präparat erst auf den entsprechend vorgewärmten Heiztisch zu legen. Bei den Mischungen mit δ -Hex. ist es hingegen meist einfacher, die untere Kurve δ I der Abbild. 2 und 3 zu bestimmen als die obere von δ II, da sich selbst bei Anwesenheit von δ II-Keimen die Umwandlung nur langsam vollzieht.

Bei der Bestimmung der Lichtbrechung der Schmelzen zeigen sich Schwierigkeiten wegen der Flüchtigkeit der Isomeren. Aus diesem Grund werden die zu untersuchenden Präparate der Mischungen eingeschlossen, was mittels einer Salzschnmelze (eutektisches Gemisch NaNO_2 : KNO_3) geschieht⁶⁾. Eine genügende Menge der Salzmischung wird auf einem Objektträger — am besten auf der Heizbank — zum Schmelzen gebracht. Inzwischen hat man ein Häufchen der zu prüfenden, mit dem Glaspulver versetzten Isomerenmischung auf einem Deckglas so weit erhitzt, daß die Masse zu sintern beginnt. Man läßt wieder erstarren und drückt dann das Deckglas mit der Probe nach unten rasch, möglichst

zentral auf die geschmolzene, noch auf der Heizbank liegende Salzmischung auf. Die Schmelze der Isomerenmischung muß vollständig von der Salzmasse umgeben sein, damit während des Erhitzens keine Dämpfe entweichen können. Bei Verwendung der „Salzkammer“ lassen sich die Schmelzen ohne Störung erwärmen.

Bei Verwendung der Heizbank gestaltet sich die Aufnahme eines Schmelzdiagramms sehr einfach. Die Mischungen müssen gepulvert und womöglich gesiebt werden; es empfiehlt sich, während des Pulverns ab und zu einige Tropfen Äther zuzusetzen, um das starke Verstäuben zu verhindern, das sich als Folge der entstehenden Reibungselektrizität einstellt. Bei Verwendung von Metallmörsern läßt sich diese störende Erscheinung vermeiden. Die Mischung wird auf die Heizbank, am besten in einem Längsstreifen, aufgetragen. Dazu verreibt man nochmals eine kleine Menge zwischen zwei Objektträgern und streut sie der Länge nach auf die Heizbank auf. Die Klarschmelzgrenze läßt sich sehr gut ablesen; die Flüchtigkeit ruft keine Störungen hervor.

61. Wilhelm Treibs und Helmut Röhnert: Über die Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure und ihre analytische Verwendung zur Herausarbeitung von Ketonen*)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 19. Januar 1951)

Ketone setzen sich mit Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure in gepufferter wäßr.-alkohol. Lösung um. Da diese Kondensationsprodukte sich leicht wieder spalten lassen, und da die Ausbeuten zwischen 70 und 100% betragen, ist das Verfahren besonders für die präparative Herausarbeitung von aliphatischen und isocyclischen Ketonen aus natürlichen Gemischen geeignet. Ein Teil der α,β -ungesättigten Ketone, vor allem in der aromatischen Reihe, bildet spontan Pyrazoline.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben wir eine präparative Methode zur Herausarbeitung von Ketonen aus natürlichen Gemischen über die Estersäuren ihrer Oxime. Aus der Klasse der kupplungsfähigen Hydrazin-Derivate mit einer zweiten funktionellen Gruppe wurde *p*-Carboxy-phenylhydrazin durch Stig Veibel²⁾ sehr eingehend und erfolgreich zur Isolierung von Carbonylverbindungen herangezogen. Dagegen wurde die leicht zugängliche analog gebaute Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure anscheinend noch nicht systematisch auf ihre entsprechende analytische Verwendungsmöglichkeit geprüft.

Die Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure wurde als erste primäre aromatische Hydrazinverbindung von A. Strecker u. P. Römer³⁾ erhalten. Ihr chemischer Bau wurde von E. Fischer⁴⁾ im Rahmen seiner Arbeiten über das Phenylhydrazin näher aufgeklärt. A. Pfülf⁵⁾ stellte das bisher einzige Kondensationsprodukt der freien Säure mit einem Monoketon, und zwar mit Aceton, dar. Darüber hinaus wurde die Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure präparativ in der Farbenindustrie und Pharmazie verwendet, fand aber bisher im Gegensatz zu ihrer Muttersubstanz, dem Phenylhydrazin, kein besonderes analytisches Interesse. Lediglich ein Patent⁶⁾ von der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, über die Gewinnung des Corpus luteum-Hormons führt neben anderen Reagenzien auch die Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure an, woraus leider nicht zu ersehen ist, in welchem Umfang und mit welchen Erfolgen die Säure in diesem Spezialfall zur Anwendung gelangte.

*) H. Röhnert, Dissertat., Universität Leipzig 1951. ¹⁾ B. 83, 186 [1950].

²⁾ Acta chem. Scand. 1, 54 [1947]. ³⁾ B. 4, 784 [1871]. ⁴⁾ A. 190, 71 [1878].

⁵⁾ A. 239, 216 [1887]. ⁶⁾ Schweiz. Pat. 170618 v. 6. 9. 1933.