

164. Die Titration anionogenaktiver Kolloidelektrolyte mit p-Toluidin

von H. Stüpel und A. v. Segesser.

(15. V. 51.)

Anionogenaktive Kolloidelektrolyte.

In der Waschmittelindustrie haben folgende anionogenaktive Kolloidelektrolyte Bedeutung: Alkylcarbonsaure Alkalosalze, Alkylarylsulfonate, primäre Alkylsulfate, sekundäre Alkylsulfate, sekundäre Alkylsulfonate, Fettsäurekondensationsprodukte.

Dabei handelt es sich um technische Produkte, deren Alkylreste aus einer Reihe von 10—18 Kohlenstoffatomen bestehen und deren Variation komplizierte Gemische darstellt.

Extraktionsmethode.

Die quantitative analytische Bestimmung bezieht sich bei synthetischen Produkten auf das Aktivmaterial (AM), bei Carboxylalkaliseifen auf die Fettsäure. Die übliche Analysenmethode besteht in der Extraktion der organischen Verbindung mit Alkohol oder Alkohol-Trichloräthylengemisch. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,5\%$ abs. Die Methode ist für Serienanalysen nicht geeignet, da manche Fertigprodukte bis 72 Stunden Extraktionsdauer benötigen.

Titrimethoden.

Die quantitative Reaktion von Aminen mit Arylsulfosäuren ist durch *Norton*¹⁾ und *Suter*²⁾ bekannt und deren Anwendung für Alkylarylsulfonate von *Marron & Schifferli*³⁾ quantitativ ausgearbeitet worden. Die Komplexbildung von kationogenaktiven und anionogenaktiven Kolloidelektrolyten und die darauf beruhenden Bestimmungsmethoden für einzelne Körperklassen sind durch die Arbeiten von *Salton* et al.⁴⁾ mit Pinacyanolbromid als Indikator, von *Epton*⁵⁾ mit Cetylpyridiniumbromid und Methylenblau als Indikator, von *Hartley* et al.⁶⁾ mit Cetylpyridiniumbromid oder Cetyltrimethylammoniumbromid untersucht worden.

¹⁾ *T. H. Norton & J. W. Westenhoff*, Am. Chem. J. **10**, 1929 (1888).

²⁾ *C. M. Suter*, „Organic Chemistry of Sulfur“, S. 384, John Wiley & Sons, New York 1944.

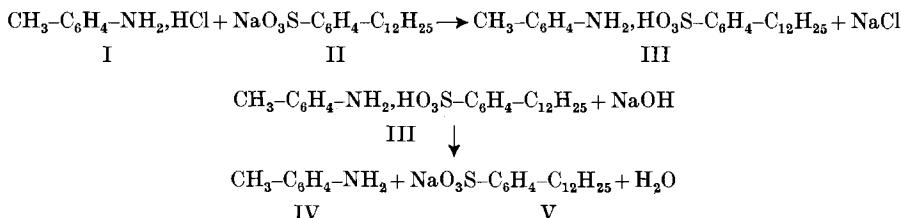
³⁾ *T. U. Marron & Schifferli*, Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **18**, 49 (1946).

⁴⁾ *Salton & Alexander*, Research **2**, 247 (1949).

⁵⁾ *S. R. Epton*, Trans. Faraday Soc. **44**, 226 (1948).

⁶⁾ *Hartley & Runnicles*, Proc. Roy. Soc. A, **168**, 424 (1938).

Unsere Aufgabe war, eine Methode für die technisch wichtigsten anionogenaktiven Kolloidelektrolyte auszuarbeiten und deren Genauigkeit festzulegen. Die Reaktion mit p-Toluidin schien uns hiezu besonders geeignet; sie lässt sich an dodecylbenzolsulfosaurem Natrium folgendermassen darstellen:

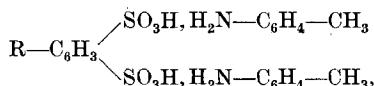


p-Toluidinhydrochlorid (I) reagiert mit der Sulfogruppe von dodecylbenzolsulfosaurem Natrium (II) unter Bildung eines Ammonium-Sulfokomplexes (III), der sich mit geeigneten Lösungsmitteln aus der wässerigen Phase quantitativ extrahieren und unter Verwendung von o-Kresolsulfophthalein als Indikator mit Natronlauge titrieren lässt, wobei er in p-Toluidin (IV) und Dodecylbenzolsulfonat (V) gespalten wird.

Die praktische Durchführung.

2—3,5 g aktive Substanz werden eingewogen, in 75 cm³ destilliertem Wasser unter eventuellem Erwärmen gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und in einen 250 cm³-Scheidetrichter gegeben. Darauf werden 25 cm³ p-Toluidinreagens (68 g p-Toluidinhydrochlorid in 500 cm³ Wasser) zupipettiert und 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff beigegeben. Es tritt Fällung bzw. Ammoniumkomplex-Bildung ein. Der Scheidetrichter wird kräftig geschüttelt (ca. 10 Minuten), bis die intermedial entstandene feste Phase von der Tetrachlorkohlenstoffschicht aufgenommen ist. Nach kurzem Stehen tritt Schichttrennung ein und die Tetrachlorkohlenstoffschicht wird in einen *Erlenmeyer*-Kolben abgelassen. In diesem Kolben werden 100 cm³ Alkohol vorgelegt, der mit 0,1-n. Natronlauge gegen Kresolrot (ca. 7 Tropfen) auf schwaches Rosa neutralisiert wurde. Die im Scheidetrichter verbleibende wässrige Lösung wird kurz mit weiteren 25 cm³ Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und dieser ebenfalls in den *Erlenmeyer*-Kolben abgelassen. Die erhaltene Lösung wird mit 0,1-n. Natronlauge titriert, bis die bei heftigem Schütteln entstandene Emulsion rosa bleibt (pH 8,1).

Alkylarylsulfonate. Wir haben 43 verschiedene technische Alkylarylsulfonate (dodecylbenzolsulfosaures Natrium, tetradecylbenzolsulfosaures Natrium, polyalkylnaphthalinsulfosaures Natrium, alkyltoluolsulfosaures Natrium und Mischprodukte) auf diese Weise bestimmt und die Faktoren festgelegt. Die als Dodecylbenzolsulfonate bezeichneten Produkte wiesen grosse Schwankungen im Faktor, also auch im Molekulargewicht, auf. Auf Grund des Reaktionsschemas sollten streng stöchiometrische Verhältnisse herrschen, d.h. ein Mol Sulfonat ein Mol Natronlauge verbrauchen. Disulfonate führen zur zweifachen Ammoniumkomplexbildung, verbrauchen zwei Mol Natronlauge zur Spaltung und führen zu niedrigeren Faktoren als es dem Molekulargewicht entspricht.



Die Konzentrationsabhängigkeit wurde an einem dodecylbenzolsulfosauren Natrium mit Faktor 345 (Mol.-Gew. 348) untersucht. Eine Einwaage von 3 g entspricht 0,0086 Mol dodecylbenzolsulfosaurem Natrium und 0,024 Mol p-Toluidinhydrochlorid (Mol.-Gew. 143), d.h. es wird praktisch mit einem dreifach molaren Überschuss an Amin

gearbeitet. Die Faktorenabweichungen im Verhältnis der molaren Konzentration stellt Diagramm 1 dar. Die Aminkonzentration von 0,024 Mol wurde beibehalten, die des dodecylbenzolsulfosäuren Natrium variiert.

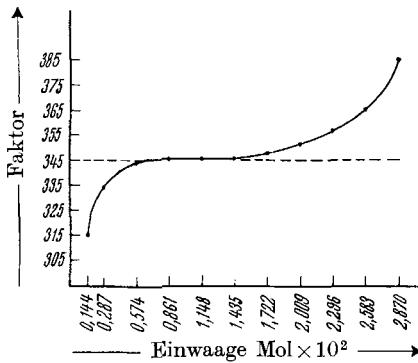


Diagramm 1.

Dodecylbenzolsulfosäures Natrium.

Abhängigkeit des Faktors von der Konzentration (Faktor 345, Mol.-Gew. 348).

Im Bereich der Einwaagen von 2—5 g AM dodecylbenzolsulfosäurem Natrium ist der Faktor so weit konstant, dass er die analytische Genauigkeit gewährleistet.

Sekundäre Alkylsulfonate. In Weiterverfolgung der Versuche von *Marron & Schifferli*¹⁾ haben wir die Gruppe der sek. Alkylsulfonate auf die Bestimmungsmöglichkeit mit der p-Toluidinmethode untersucht. Die Sulfogruppe ist über die Hauptvalenzkette statistisch verteilt und reagiert unter Ammonium-Sulfokomplexbildung mit p-Toluidinhydrochlorid wie Alkylarylsulfonat. Sieben Handelsprodukte wurden untersucht, die Faktoren von 346—410 ergaben. Unter Annahme von heptadecylsulfosäurem Natrium (Mol.-Gew. 342) wurde folgende Konzentrationsabhängigkeit gefunden:

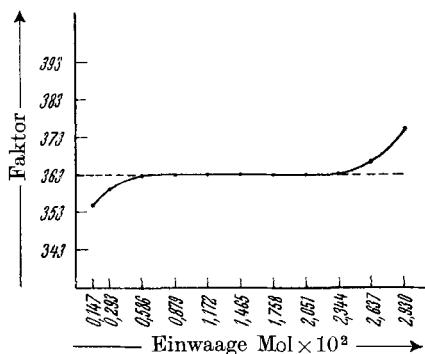


Diagramm 2.

Sek. Heptadecylsulfosäures Natrium.

Abhängigkeit des Faktors von der Konzentration (Faktor 363, Mol.-Gew. 342).

Sekundäres Alkylsulfat. Sek. Alkylsulfat mit der Bruttoformel $C_{13}H_{27}SO_4Na$ (Mol.-Gew. 302), für das *Epton's Methylenblaumethode*²⁾ ausgearbeitet wurde, liess sich

¹⁾ *T. U. Marron und Schifferli*, Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **18**, 49 (1946).

²⁾ *S. R. Epton*, Trans. Faraday Soc. **44**, 226 (1948).

mit p-Toluidinhydrochlorid quantitativ in den Ammoniumkomplex überführen und titrieren. Es wurde ein Faktor von 307 gefunden. Damit war nachgewiesen, dass die Sulfatgruppe auch zur Amin-Sulfatbildung befähigt ist, wie die Sulfogruppe. Die Konzentrationsabhängigkeit ist im folgenden Diagramm dargestellt.

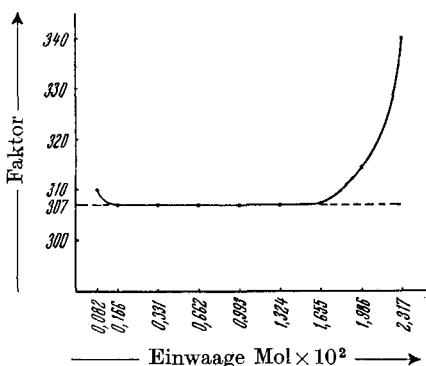


Diagramm 3.

Sek. Natriumtridecylsulfat.

Abhängigkeit des Faktors von der Konzentration (Faktor 307, Mol.-Gew. 302).

Primäres Alkylsulfat. Primäre Alkylsulfate stellen technische «Fettalkoholsulfonate» dar. Auf Grund der Versuche an sek. Alkylsulfat war die Möglichkeit der Ausdehnung der p-Toluidinmethode auf primäre Alkylsulfate zu erwarten.

Bei der Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff entstanden stabile Emulsionen, welche die Bestimmung verunmöglichen. Es konnte nachgewiesen werden, dass primäre Alkylsulfate verschiedener Hauptvalenzkettenlänge mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel nicht quantitativ mit p-Toluidinhydrochlorid reagieren und dass das unumgesetzte Sulfat Emulsionen bildet.

Zwei Versuchsanordnungen vermeiden diese Schwierigkeit:

1. Man kann dem Fettalkoholsulfonat eine bestimmte Menge eines anderen anionogenaktiven Kolloidelektrolyten zusetzen, der das nicht umgesetzte p-Toluidin verbraucht und die Emulsionsbildung verhindert. Die Methode wird dadurch kompliziert und ihre analytische Genauigkeit leidet. Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$X = \frac{A_2 \cdot E_2 \cdot 100}{E_1 \cdot A_1 \cdot 100}, \text{ worin bedeuten:}$$

$$L_1 = \frac{E_1 - A_1 \cdot 100}{F}$$

F = Faktor der Hilfssubstanz.

E₁ = Einwaage sek. Alkylsulfat in g.

E₂ = Einwaage Fettalkoholsulfonat in g.

A₁ = Prozentgehalt AM der Hilfssubstanz.

A₂ = Prozentgehalt AM des Fettalkoholsulfonates.

L₁ = cm³ verbrauchte Gesamt-Laugenmenge.

X = Faktor des Fettalkoholsulfonates.

So konnten nach Tabelle 1 verschiedene Konzentrationsverhältnisse untersucht werden, welche eine Relation von primärem zu sekundärem Alkylsulfat von 1:3 ergaben, mit einem Aktivstoffmaximum von 6 g AM.

Tabelle 1.

Nr.	Einwaage in g		Aktivstoff g		Total AM	Total Lauge 0,1-n.	Faktor
	Lauryl-sulfat	Sek. Alkyl-sulfat	Lauryl-sulfat	Sek. Alkyl-sulfat			
1	1,0	7,0	0,3	2,5	2,8	89,0	326,0
2	2,0	8,0	0,6	2,8	3,4	109,0	337,1
3	3,0	7,0	0,9	2,5	3,4	106,7	334,5
4	4,0	7,0	1,2	2,5	3,7	Emulsion	
5	4,0	14,0	1,2	5,0	6,2	184,2	487,8
6	2,0	10,0	0,6	4,1	4,1	131,0	352,9
7	1,0	5,0	0,3	2,1	2,1	66,0	333,3
8	2,0	5,0	0,6	2,4	2,4	75,0	333,3

2. Wird Diäthyläther als Lösungsmittel verwendet, lässt sich die Bestimmung exakt durchführen. An einem 90-proz. Laurylkoholsulfonat konnte folgende Konzentrationsabhängigkeit der Faktoren vom Molverhältnis gefunden werden.

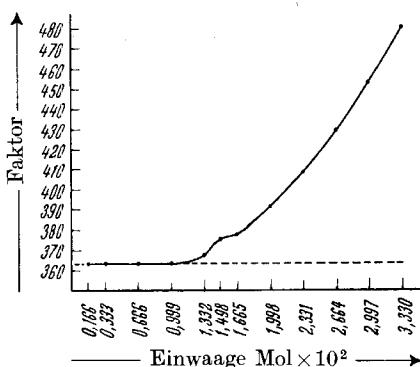


Diagramm 4.

Techn. prim. Natriumdodecylsulfat.

Abhängigkeit des Faktors von der Konzentration (Faktor 363, Mol.-Gew. 301).

Das untersuchte Laurylsulfat wies folgende Zusammensetzung auf:

5% C ₈ H ₁₇ SO ₄ Na	Molekulargewicht 232	11,6
60% C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	„	288
30% C ₁₆ H ₃₃ SO ₄ Na	„	344
5% C ₁₀ H ₂₁ SO ₄ Na	„	260
100% Laurylsulfat techn. Mol.-Gew.		300,6

Gefunden wurde ein Durchschnittsfaktor von 363 in einem Konzentrationsintervall von 0,5—3,5 g AM-Einwaage.

Fettsäurekondensationsprodukte. Die Versuche wurden an IGEPON T, einem technischen N-Oleyl-N-methyltaurin-Natriumsalz, (C₁₇H₃₃CO)(CH₃)N—CH₂CH₂SO₃Na, durchgeführt. Tetrachlorkohlenstoff führte wie bei primärem Alkylsulfat zur Emulsionsbildung. In Diagramm 5 sind die Molkonzentrationen der Einwaage und die gefundenen Faktorenwerte dargestellt.

Im Bereich von 1—2 g AM-Einwaage ist der Faktor konstant. Eine Besonderheit bei der IGEPON-Bestimmung ist die Bildung einer Dreierphase. Als schwerste Schicht

setzt sich die Wasserphase ab, darauf folgt eine Ätherschicht, die den Hauptteil an Ammoniumsulfonatsalz gelöst enthält und darüber ist eine farblose Ätherphase. Variation der Äthermengen konnte diesen eigenartigen Effekt nicht verhindern.

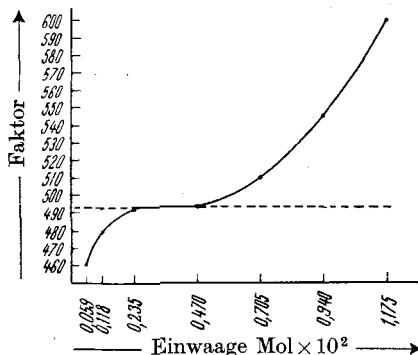


Diagramm 5.

Heptadecencarboxy-methyltaurin-Na-Salz.
Abhängigkeit des Faktors von der Konzentration (Faktor 483, Mol.-Gew. 425).

Ein anderes Fettsäurekondensationsprodukt, OMYA R (ein Kokossäureaminsulfonat-derivat) wies diesen Effekt nicht auf.

Carboxylalkaliseifen. Auch diese bedeutendste Gruppe der anionogenaktiven Kolloidelektrolyte lässt sich analytisch exakt mit p-Toluidin bestimmen. Die Salzbildung tritt mit der in Freiheit gesetzten Fettsäure auf: $\text{RCOOH}, \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$.

Die normale Methode führt zu schlecht erkennbaren Umschlagspunkten, da sich die alkoholische Komplexsalzlösung stark trübt. Durch Anwendung der fünfachen Menge Alkohol kann das vermieden werden. Für technische Serienanalysen ist der umgekehrte Weg, die Herabsetzung der verwendeten Laugenmenge interessanter, d.h. statt 0,1-n. NaOH wird 1-n. NaOH verwendet.

An Fettsäuren puriss. wurden folgende Werte gefunden (Molekularverhältnisse).

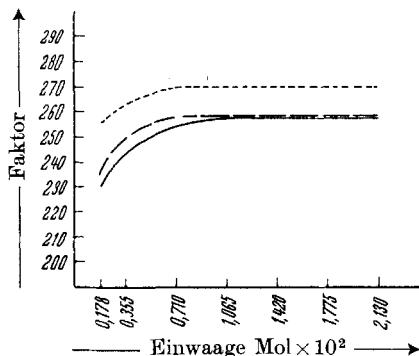


Diagramm 6.

Abhängigkeit des Faktors von der Einwaage und den Molekulargewichten.
verschiedener Alkylcarbonsäuren.

	Faktor	Mol.-Gew.
Heptadecencarboxylic acid	270	282
Pentadecencarboxylic acid	259	256
Heptadecencarboxylic acid	258	284

Zusammenfassung.

Die wichtigsten anionogenaktiven Kolloidelektrolyte, die in der Waschmittelindustrie verwendet werden, lassen sich durch Komplexbildung mit p-Toluidinhydrochlorid, Extraktion und Titration mit Natronlauge gegen o-Kresolsulfophthalein quantitativ bestimmen. Die solvatationsfähige Gruppe, sowie der Bau der Hauptvalenzkette erfordern Modifizierungen der Methode.

Alkylarylsulfonate, sekundäre Alkylsulfonate und sekundäre Alkylsulfate werden mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und 0,1-n. Natronlauge bestimmt.

Primäre Alkylsulfate und Fettsäurekondensationsprodukte benötigen Äther zur Extraktion.

Carboxylalkaliseifen lassen sich mit Tetrachlorkohlenstoff als Phasentrenner und 1-n. Lauge quantitativ titrieren.

Die Methode benötigt einen empirisch bestimmten Faktor, der mit dem Molekulargewicht und der Zahl solvatationsfähiger Gruppen zusammenhängt.

Die p-Toluidinmethode eignet sich besonders für Serienanalysen und stellt eine wertvolle Bereicherung der quantitativen Bestimmung waschaktiver Substanzen dar.

Hochdorf, Laboratorium der *Seifenfabrik Hochdorf AG.*

165. Methode zur Bestimmung der Elektronenformel organischer Verbindungen

von O. Klement.

(19. V. 51.)

I. Einleitung.

Schon verschiedentlich wurden Versuche unternommen, die chemischen Strukturformeln so zu vervollkommen, dass sie neben der Natur, Anzahl und Lage der Atome auch die Elektronenverteilung der Moleküle zum Ausdruck bringen.

Besonders eingehend haben sich mit dieser Frage Daudel & Pullman¹⁾ beschäftigt. Durch Vervollständigung eines von Svartholm²⁾ angegebenen Verfahrens gelangen sie zur angeblichen Elek-

¹⁾ Daudel & Pullman, J. phys. 7, 59, 74, 105 (1946); A. Pullman, Ann. chim. [12] 2, 5 (1947).

²⁾ N. Svartholm, Arkiv Kem. Min. Geol. 15A, N° 13 (1942).