

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Hydrierung von Milligramm- und Centigramm-Mengen

Von C. Weygand und A. Werner

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 6. Oktober 1937)

A. Methode

Unter den Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse ist die Hydrierung ihrem Wesen nach eine der aller-einfachsten, in der Durchführung jedoch bisher eine der um-ständlichsten. Gelänge es, eine bequemere Ausführungsform zu finden, die wenig Zeit in Anspruch nimmt, so ließe sich das Verfahren allgemeiner zur Charakterisierung gerade solcher Substanzen verwenden, die keine Kenn-Elemente wie Stickstoff, Schwefel, Halogen oder auch keine typischen Gruppen wie Carboxyl, Methoxyl, Acetyl enthalten, und die daher sonst nur durch die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung zu erfassen sind. Im Verlauf der Untersuchung unbekannter Produkte erlaubt die Kenntnis der Wasserstoffaufnahme oft einen sehr erwünschten Einblick in die vermutliche Konstitution.

Im folgenden wird ein im hiesigen Laboratorium entwickeltes Verfahren beschrieben, das einfacher ist als die bisher be-kannten, mit der gleichen Genauigkeit arbeitet und sich sehr schnell durchführen läßt.

Mikrohydrierungsmethoden arbeiten entweder manometrisch oder volumetrisch. Unter den manometrischen¹⁾ ist die von

¹⁾ R. Kuhn u. E. F. Möller, Ztschr. angew. Chem. 47, 145 (1934); Pregl-Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. S. 259 (1935).

R. Kuhn und E. F. Möller angegebene die modernste. Sie bietet viele Vorteile, verlangt aber 4 Wägungen für jede Bestimmung: eine für die Substanz, eine für die Vergleichssubstanz und je eine grobe Wägung für die Katalysatormengen. Eine wesentliche Vereinfachung der weitgehend durchgebildeten Methode erscheint kaum möglich.

Die vorgeschlagenen volumetrischen Verfahren sind apparativ umständlicher: während sich bei den manometrischen das ganze Aggregat schütteln läßt, kann hier nur das Hydriersystem geschüttelt werden, das bedingt sperrige Zuleitungen und eine zerbrechliche Glasfeder. Das Schütteln ist aber an sich für die erwünschten kleinen Flüssigkeitsmengen keineswegs ein besonders wirksames Verfahren, weil die Trägheit gering und daher der Effekt nicht besonders gut ist. Viel einfacher erreicht man das Nötige durch elektromagnetische Rührung. Eine besondere Führung des Rührelements erübrigt sich dabei; der hart unter dem Hydrierkölbchen rotierende Elektromagnet nimmt einen am Boden liegenden kleinen, in Glas eingeschmolzenen oder nach der Methode von K. Hertel¹⁾ verchromten Eisenstift ohne weiteres mit. Es ist nicht einmal nötig, daß dieser — was an sich leicht erreicht werden kann — regelrecht ins Rotieren kommt, es genügt, wenn er ruckweise Bewegungen ausführt. Jedes Verspritzen von Lösungsmittel und Katalysator ist vermieden.

Die vorgeschlagenen volumetrischen Hydriermethoden²⁾ arbeiten mit einem Kompensationskolben, der über ein Differentialmanometer mit dem Hydrierkolben in Verbindung steht. Das eine organische Flüssigkeit von niederem Dampfdruck enthaltende Manometer soll die Einstellung erleichtern, weil es empfindlicher ist als das mit Quecksilber gefüllte System Meßbürette-Niveaubirne. Es schien jedoch lohnend zu prüfen, ob diese die Apparatur verteuernde und komplizierende Einrichtung nicht entbehrlich wäre. Diese Vermutung hat sich bestätigt.

¹⁾ G. Becker, E. Hertel u. C. Kaster, Ztschr. phys. Chem. A, 177, 213 (1936).

²⁾ Zum Beispiel K. H. Slotta und E. Blancke, dies. Journ. [2] 143, 3 (1935); H. Bretschneider u. G. Burger, Chem. Fabrik 10, 124 (1937).

Wenn der Kompensationskolben und damit das Differentialmanometer wegfallen, ist weiter die Möglichkeit gegeben, unter einem Überdruck von etwa 1 Atm. zu arbeiten, was die zur Sättigung des Katalysators mit Wasserstoff nötige Zeitdauer auf einen Bruchteil herabsetzt, die eigentliche Hydrierperiode verkürzt und ein sicheres Durchhydrieren erlaubt.

Der einzige Vorzug der manometrischen Methode, der nach diesen Vereinfachungen noch übrig zu bleiben scheint, liegt in der Möglichkeit, das ganze Aggregat bequem in einem Thermostaten unterzubringen. H. Bretschneider und G. Burger¹⁾ haben zwar auch diese Schwierigkeit gelöst und eine anscheinend sehr präzise, aber leider auch sehr mühevoll Methode geschaffen; doch spielt in solchen Laboratorien, die moderne mikroanalytische Methoden pflegen, dieser Umstand keine so besondere Rolle, weil im mikrochemischen Wägezimmer ein bei weitem ausreichend temperatur-konstanter Raum zur Verfügung steht. In diesem findet die Hydrierapparatur bequem und ohne im mindesten zu stören ihren besten Platz. Aber auch dort, wo diese Möglichkeit fehlt, macht die kurze Zeitspanne, welche normalerweise zwischen den beiden Ablesungen liegt, den Temperaturfehler klein.

B. Beschreibung der Apparatur, Fig. 1²⁾

1. Das Hydrierkölbchen *H* trägt 3 Schliffstutzen (Normalschliff Nr. 7). Der Capillarhahn *E* dient zum Durchspülen und Evakuieren, der freie Raum bei eingesetzten Kernschliffen beträgt 14 ccm. Der Vollschliffstopfen *S* trägt, während der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt wird, ein Glasschälchen *G* mit der Einwaage, das bei einer Drehung um 180° herabfällt. Diese sehr praktische Einrichtung wurde von Herrn Kollegen Carlsohn schon früher benutzt.

2. Die Meßbürette *B* ist durch den Schwanzhahn *M* einerseits mit dem Hydrierkölbchen, andererseits mit dem Reinigungsstrakt für den Wasserstoff verbunden. Die Bürette faßt im oberen, grob in ganze Kubikzentimeter geteilten Raum 25 ccm, die kalibrierte Meßstrecke ist 30 cm hoch, faßt 5 ccm

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 331.

²⁾ Die Apparatur wird von R. Goetze, Leipziger Glasinstrumentenfabrik, hergestellt.

und ist in $\frac{1}{100}$ ccm geteilt. Der obere Raum ermöglicht die Herstellung eines Überdrucks bis zu 1 Atm. Die Bürette ist vom Wassermantel *W* umgeben.

3. Der Reinigungsstrakt *T* besteht aus dem mit Magnesiumperchlorat-trihydrat¹⁾ gefüllten U-Röhrchen *U* und dem Supremax-Glasrohr *V*, das mit Kupferdrahtnetzrollen gefüllt ist und elektrisch beheizt wird.

4. Die Röhreinrichtung besteht aus dem auf der Schnurscheibe fest montierten Elektromagneten *EM*, dessen Wick-

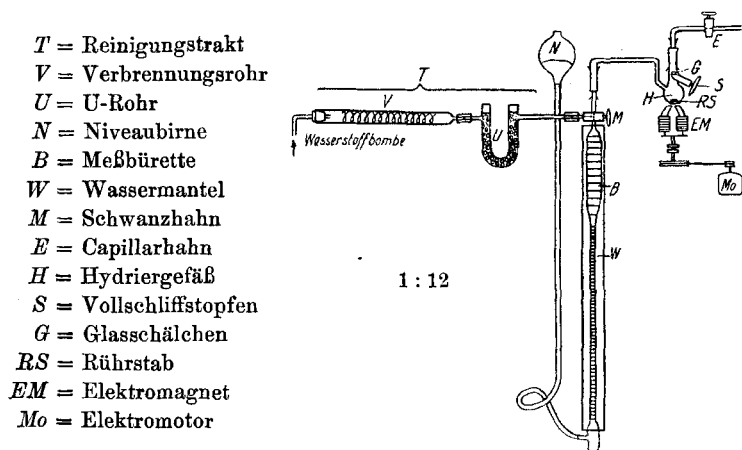


Fig. 1. Hydrierapparatur

lung bei einer Klemmenspannung von 4 Volt 1,2 Amp. aufnimmt, und aus dem Rührstift *RS*. Dessen Eisenkern hat einen Durchmesser von 0,3 cm, eine Länge von 1 cm und wiegt etwa 0,5 g. Die Hülle ist aus Jenaer Glas gefertigt. Bei einer Tourenzahl von 200—250 Min. folgt der Rührstift am besten dem rotierenden Magneten. Wie oben schon erwähnt, verwenden wir verchromte Stifte von der gleichen Größe.

5. Die Schliffe werden mit Apiezonfett *N* (E. Leybold, Köln) gedichtet.

C. Beschreibung des Verfahrens

In das reine, trockne Hydriergefäß gibt man die abgewogene Menge Katalysator und das Rührstäbchen, setzt auf

¹⁾ C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabrik 9, 8 (1936).

die Bürette auf, läßt je nach den Löslichkeitsverhältnissen 2—3 ccm Lösungsmittel zufließen, setzt den Stopfen *S* ein und bringt auf dessen Standfläche das Glasschälchen mit der gewogenen Substanzprobe (2—5 mg). Dann setzt man das Winkelstück mit dem Hahn *E* ein und befestigt die Stahlfedern zur Sicherung der Schiffe.

Danach öffnet man Hahn *E*, läßt mit mäßiger Geschwindigkeit (Blasenzähler 2—3 Blasen je Sekunde) Wasserstoff durchströmen und heizt zugleich das Rohr *V* an. Nach 2 Minuten beginnt man zu rühren. Nach 10 Minuten schließt man durch Drehung des Hahnes *M* das Hydriergefäß gegen den Reinigungstrakt ab, evakuiert bei *E*, wozu Wasserstrahlvakuum genügt, schließt ab, füllt von neuem mit Wasserstoff und wiederholt die Operation noch 2-mal. Zuletzt läßt man in die bisher mit Quecksilber völlig gefüllte Bürette Wasserstoff eintreten, schließt sie wieder ab und beendet bei einem mit der Bombe hergestellten Druck von etwa 1 Atü die Wasserstoffsättigung des Katalysators nun in wenigen Minuten. Bei Verwendung von Platinoxid beobachtet man das Klarwerden des Lösungsmittels und das Zusammenballen des Platins. Jetzt unterbricht man die Verbindung mit dem Reinigungstrakt, stellt die Verbindung zwischen Bürette und Hydriergefäß her, hebt durch kurzes Öffnen von *E* den Überdruck auf, stellt mit der Niveaubirne Atmosphärendruck her und läßt 15 Minuten lang stehen.

Natürlich steigt die Temperatur im Hydrierkölbchen über dem rotierenden Magneten um einige Grade, und zwar um etwa 3° in der Flüssigkeit und um etwa $0,5^{\circ}$ im Gasraum. Man kann vor den beiden entscheidenden Bürettenablesungen den Magneten nach der Seite schwenken und das Kölbchen im Wasserbad temperieren; verzichtet man auf diese Maßregel, so erhält man keine merklich schlechteren Resultate, da die Temperatur, wie durch Versuche festgestellt wurde, bei rotierendem Magneten genügend konstant bleibt und die Volumabnahme auf die Temperatur der Meßstrecke bezogen wird.

Hat sich nach 15 Minuten nichts geändert, so liest man die Stellung des Meniskus auf 0,001 ccm und die Temperatur auf $0,1^{\circ}$ ab, läßt die Substanz in das Lösungsmittel fallen und hebt die Niveaubirne, bis der gewünschte Überdruck vorhanden ist. Steigt das Quecksilber nicht mehr, was meistens

schon nach wenigen Minuten der Fall ist, so geht man wieder auf Atmosphärendruck zurück, wartet 15 Minuten, ob sich der Stand des Meniskus noch ändert, und liest wieder Volum und Temperatur ab.

Will man das Hydriergefäß mit Wasser temperieren, so unterbricht man natürlich während der Wartezeit das Rühren, anderenfalls liest man bei rotierendem Magneten ab.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten wird das Gläschälchen mit der Substanzprobe erst dann in den Kolben gebracht, wenn der Katalysator völlig durchhydriert und die Meßbürette gefüllt ist. Unter dauerndem Durchleiten eines mäßigen Wasserstoffstroms entfernt man das Winkelstück mit dem Hahn *E*, bringt das Schälchen ein, setzt wieder zusammen, stellt die Verbindung mit der Bürette her, bringt auf Atmosphärendruck und verfährt im übrigen wie oben.

D. Sonstiges

Bei der Hydrierung der in Tab. 1 aufgeführten Testsubstanzen wurde meist Eisessig, in seltenen Fällen auch Essigester verwendet. Als Katalysator bewährte sich immer das Platinoxid¹⁾ am besten. Trägerkatalysatoren, wie der Platinkontakt Nr. 17 der Membranfilter G. m. b. H., Göttingen, gaben zu hohe Werte, vermutlich wegen Ringsprengungen und sonstiger Nebenreaktionen.

Zu Beginn der Versuche wurde ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem mit einem bekannten Wasserstoffvolum hydriert und der Rest nach Bindung der Lösungsmitteldämpfe im Stickstoffstrom über Kupferoxyd verbrannt wird. Das gebildete Wasser wurde dann wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung von Magnesiumperchlorat aufgefangen und gewogen. Diese umständlichere Methode besitzt keine höhere Genauigkeit als die oben beschriebene. Wir werden später auf einige dabei gesammelte Erfahrungen zurückkommen.

Weiterhin wurden Versuche mit einem Kompensationsgefäß nach Art des von K. H. Slotta und E. Blancke²⁾ angegebenen

¹⁾ R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1397 (1922); 45, 2171 (1923); W. F. Bruce, ebenda 58, 687 (1936).

²⁾ Vgl. Ann. 2, S. 331.

Tabelle 1
Testanalysen

Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Einwaage in mg	Katalysator	Lösungsmittel	v in ccm	t in °	p in mm	Doppelbindungs-zahl gef. ber.	Δ in %
Crotonsäure	$C_4H_6O_2$	86,05	4,468	PtO ₂	Eisessig	1,270	21	749	0,998	1 -0,2
Citraconsäur.	$C_5H_8O_4$	130,05	4,060	"	"	0,772	20	752	1,016	1 +1,6
Sorbinsäure	$C_6H_8O_3$	112,06	2,922	"	"	1,267	19,6	750	2,00	2 ±0
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	338,33	4,249	"	"	0,305	21,7	750	0,99	1 -1,0
Elaidinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282,27	3,800	"	"	0,330	20,6	748	1,00	1 ±0
Stilben	$C_{14}H_{12}$	180,10	3,729	"	"	3,620	21,2	744	7,08	7 +1,1
Zimtsäure	$C_9H_8O_2$	148,06	5,044	"	"	3,360	20,5	744	4,00	4 ±0
Bixin	$C_{35}H_{30}O_4$	394,23	2,906	"	Essigester	1,629	20	747	9,02	9 +0,2
Diphenyl- butadien	$C_{16}H_{14}$	206,11	4,506	"	Eisessig	4,332	23,1	747	8,005	8 +0,06
Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	116,03	4,055	"	"	0,857	22,5	749	0,995	1 -0,5

gemacht, doch waren die Resultate trotz gleicher Bedingungen durch Rühren mit zwei direkt gekuppelten Elektromagneten keineswegs besser, sondern eher etwas weniger gut.

Für das Zentigrammverfahren werden die Dimensionen wie folgt gewählt: Höhe der Meßbürette 100 cm, Fassungsvermögen im in $\frac{1}{20}$ ccm geteilten Meßraum 50 ccm, im in 2 ccm geteilten Vorratsraum 150 ccm. Fassungsvermögen des Reaktionskolbens 70 ccm, Länge des Rührstabes 2 cm. Der Rührmotor ist derselbe wie beim Milligrammverfahren.

Die Einwaage beträgt 30—50 mg, die Lösungsmittelmenge 10 ccm. Zum Sättigen des Katalysators mit Wasserstoff werden etwas längere Zeiten (etwa das Doppelte) gebraucht, die Hydrierung selbst dauert kaum länger.

Wir sind damit beschäftigt, den Einfluß von Zusätzen zu untersuchen, um die Methode spezifischer auszugestalten. Herrn Prof. R. Kuhn, Heidelberg, sind wir für Überlassung von Proben der Polyene, Herrn Prof. E. Hertel, Danzig, für die verchromten Rührstifte zu Dank verpflichtet.