

Analytisch-technische Untersuchungen

Die chemische Analyse der organischen Kunst- und Lackrohstoffe*)

Von Dr. G. BANDEL

I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt(Main)-Höchst

Eing.-g. 30. Mai 1938

Für den Hersteller und Verbraucher von organischen Kunst- und Lackrohstoffen stehen die physikalischen Eigenschaften, und zwar die mechanischen, optischen und elektrischen, im Vordergrund des Interesses. Für ihre Bestimmung und Beurteilung sind schon gute Methoden vorhanden. Zum Teil sind es Anwendungen bekannter Materialprüfungsvorschriften, zum Teil wurden den neuen Stoffen angepaßte Methoden entwickelt. Die chemische Analyse der organischen Kunst- und Lackrohstoffe ist bisher noch nicht in diesem Maße ausgebaut. Mit der dauernd zunehmenden Bedeutung, die dieses Gebiet besonders durch die Aufgaben des Vierjahresplanes erhält, mit der intensiven Bearbeitung durch die Synthetiker und der ausgedehnten Verwendung der Kunststoffe in fast allen Bereichen des täglichen Lebens wächst auch das Bedürfnis nach zuverlässigen chemischen Nachweis- und Bestimmungsmethoden. Hersteller und Verbraucher sind in gleichem Maße daran interessiert. Auch für patentrechtliche und zollamtliche Fragen und für zahlreiche neue Untersuchungen in privaten und öffentlichen Laboratorien ist die Analyse nicht zu entbehren.

Manche Fragen auf diesem Gebiet lassen sich mit den bekannten Methoden der organischen Analyse beantworten; in sehr vielen Fällen zeigt sich aber die besondere Eigenart dieser Verbindungen. Wir haben es mit sehr großen Molekülen zu tun, die aus kleineren, verhältnismäßig einfachen Grundmolekülen entweder durch Polymerisation oder Kondensation aufgebaut sind. Bei den Polymerisationsprodukten sind die einzelnen Moleküle kettenförmig aneinander gebunden. Ihre chemische Zusammensetzung entspricht, wenigstens bei Isopolymerisationen, der des Grundmoleküls. So ist zum Beispiel der prozentuale Anteil an Acetyl in Polyvinylacetat gleich dem im Monovinylacetat. Bei Mischpolymerisaten sind Moleküle verschiedener Art aneinandergekettet. Die Zusammensetzung kann in diesen Fällen durch Bestimmung der verschiedenen reaktionsfähigen Gruppen ermittelt werden¹⁾. Der Vorgang der Polymerisation ist oft umkehrbar. In der Hitze zerfallen manche Verbindungen mehr oder weniger quantitativ in ihre Elementarbausteine, welche die Identifizierung ermöglichen. Wegen auftretender Nebenreaktionen führt die Depolymerisation meist nicht zu quantitativen Bestimmungen.

Die Aufklärung des Aufbaues und der Zusammensetzung von Kondensationsprodukten, die aus den Ausgangsstoffen unter Austritt von Wasser entstehen, ist wesentlich schwieriger. Ihre chemische Zusammensetzung entspricht nicht mehr der der Ausgangsstoffe, durch Wärme werden sie nicht gespalten, und wenn nicht, wie z. B. bei den Dicarbonsäureestern mehrwertiger Alkohole, eine glatte Verseifung möglich ist, führen chemische Eingriffe nicht zum Ziele, z. B. in Phenoplasten und Aminoplasten.

Schon die zu jeder chemischen Umsetzung erforderliche Auflösung bereitet bei den Kunst- und Lackrohstoffen oft große Schwierigkeiten; die erhaltenen „Lösungen“

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938.

¹⁾ Vgl. hierzu Hopff, Über Mischpolymerivate, diese Ztschr. 51, 432 [1938].

sind häufig kolloidal und viscos. Außerdem kommen vielfach Mischungen von Kunst- und Lackrohstoffen mit Lösungsmitteln, Weichmachern, Füllstoffen usw. zur Untersuchung, die zunächst zu trennen sind.

Die sehr lebhafte Entwicklung auf diesem Gebiet spiegelt sich wieder in der großen Anzahl von Namen und Bezeichnungen und in der Vielfalt der chemischen Stoffklassen, denen die einzelnen Stoffe zuzuordnen sind. Im Kunststoffwegweiser 1937 mit Nachtrag sind allein 260 Namen angeführt; ausländische Handelsmarken sind dabei nicht mit aufgenommen; die Systematik in der Einleitung veranschaulicht die Mannigfaltigkeit der chemischen Natur und der Rohstoffgrundlagen der organischen Kunst- und Lackrohstoffe. Als Einteilungsprinzip ist die Rohstoffbasis gewählt worden; neben den verschiedensten hochpolymeren Naturstoffen kommen Steinkohlenteer, Acetylen, Olefine und Produkte der drei wichtigsten großtechnischen Hydrierungsverfahren als Rohstoffquelle in Frage.

Der Analytiker, der vor die Aufgabe gestellt wird, ein beliebiges Muster daraufhin zu untersuchen, ob es sich um einen Kunst- bzw. Lackrohstoff handelt und wie derselbe zusammengesetzt ist, hat das Bedürfnis nach einem systematischen Gang, der mit einfachen Mitteln ein zeitraubendes Herumtasten erspart. Über einen solchen Gang soll hier berichtet werden. Bei der Kompliziertheit des Gebietes und der dauernd fortschreitenden Entwicklung ist es natürlich ausgeschlossen, alle Möglichkeiten zu erfassen. In den meisten Fällen gelingt es aber, unbekannte

Tabelle 1.

| Fluoreszenzfarben von Kunst- und Lackrohstoffen im filtrierten ultravioletten Licht: | |
|--|--|
| 1. Naturharze und deren Ester. | |
| Kolophonium | lebhaft hellviolettblau |
| Kolophonium-Glycerinester | lebhaft hellviolettblau |
| Kolophonium-Phenolaldehydester | lebhaft hellviolettblau, noch leuchtender |
| K.-M.-Harz | graublau |
| 2. Umwandlungsprodukte anderer Naturstoffe. | |
| Hydrocellulose | farblos |
| Alkylcellulose | sehr schwach bläulich |
| Nitrocellulose | gelbbraun |
| Chlorkautschuk | sehr schwach hellblau |
| 3. Kunstarze: a) Kondensationsharze. | |
| Phenol-Formaldehyd-Harz (Novolak, Resol, Resit) | intensiv bläulichviolett, ähnlich wie Kolophonium, nur stärker |
| Cyclohexanonharz | schwach grünlich |
| Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Pollopas) | bläulich weiß |
| b) Polymerisationsprodukte. | |
| Cumaronharz | intensiv dunkelviolettt, in der Durchsicht hellbraun |
| Polyvinylacetat (Mowilith) | hell leuchtend weißblau |
| Polyvinylchlorid | mattes Blaugrün |
| Polystyrol | starkes Blauviolett, aber schwächer leuchtend als Mowilith |
| Polyvinylmethylether | schwach gelb |
| Polyacrylsäure | intensiv blau mit rosa |
| Polyacrylnitril | intensiv hellgelb |
| Polyacrylmethylester | stumpf weißblau |
| Polybutadien (Buna) | stark violett |
| Polyvinylalkohol | weiß |

Kunst- bzw. Lackrohstoffe nach diesem Gang zu identifizieren.

In der Vorprüfung wird äußere Beschaffenheit, Farbe, Durchsichtigkeit und plastischer Zustand beurteilt. Das Verhalten bei der trockenen Destillation, die im Reagensglas oder unter Stickstoffatmosphäre in einem Fraktionierkolben ausgeführt wird, gibt wertvolle Hinweise über die Zusammensetzung. Aus manchen Polymeren können dabei die Monomeren gewonnen und identifiziert werden (Polystyrol, Polyacrylsäureester); andere zersetzen sich unter Bildung bekannter Zersetzungspprodukte. Harnstoff-Formaldehydharze und Proteinoplaste zerfallen unter Entwicklung eines charakteristischen Geruchs nach brennendem Horn und alkalischer Reaktion der Schwaden. Nitrocellulose verpufft heftig und gibt mineralsaure Zersetzungsgase, welche Jodkaliumpapier bläuen. Die chlorhaltigen Stoffe spalten Salzsäure ab. Aus Phthalsäureestern erhält man ein schön kristallisiertes Sublimat. Alkylpolysulfide entwickeln Schwefelwasserstoff.

Wertvolle Aufschlüsse gibt weiter die Beobachtung des Verhaltens der Stoffe im ultravioletten Licht. Dabei ist aber das Vorhandensein von Weichmachern und Lösungsmitteln zu berücksichtigen, die diese Nachweismethode stark beeinflussen können.

Der Nachweis der charakterisierenden Elemente N, S, P und Cl wird durch Schmelzen der Substanz mit metallischem Kalium ausgeführt. Stickstoff ist durch die Berlinerblauprobe der gelösten Schmelze, Schwefel mit Nitroprussidnatrium, Phosphor durch die Molybdatreaktion und Chlor mit Silbernitrat zu erkennen. Zur Feststellung der Verseifungszahl wird die Probe mit n-alkoholischer Kalilauge am Rückflußkübler gekocht und die überschüssige Lauge zurücktitriert. Manchmal

ist es notwendig, mit äthylglykolischer Kalilauge zu verseifen, die infolge ihres höheren Siedepunktes auch schwer verseifbare Stoffe, z. B. K.-M.-Harz, vollständig verseift.

Diese schnell ausführbaren Vorprüfungen erlauben es, den unbekannten Stoff in Gruppen einzuordnen (Siehe Tab. 2). Zur weiteren Kennzeichnung und Identifizierung dienen spezifische Reaktionen, die z. T. sehr empfindlich sind.

Gruppe A. Stoffe ohne N, Cl, S, P.

a) Verseifungszahl unter 20.

Kohlenwasserstoffe.

Die Elementaranalyse zeigt Abwesenheit von Sauerstoff. Naturkautschuk, Buna und Oppanol haben ungesättigten Charakter. Die zwei ersten geben schwerlösliche und zur quantitativen Bestimmung geeignete Bromadditionsprodukte. Oppanol lässt sich leicht zu niedrig siedenden Verbindungen depolymerisieren, die stärker ungesättigt sind.

Polystyrol wird im Vakuum bei 290—320° oder bei gewöhnlichem Druck bei 310—350° zu Styrol depolymerisiert, das durch seinen Geruch erkannt wird. Es ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 143° siedet. Mit Brom bildet es schöne Kristalle von Dibromstyrol, die aus Benzin umkristallisiert, einen Schmelzp. von 74° zeigen. Dünne Salpetersäure oxydiert bei geringer Wärme zu Benzoesäure, die mit Wasserdampf übergetrieben und mikrochemisch oder durch Farbreaktionen (Oxydation zu Salicylsäure und Eisenoxyd) nachgewiesen wird.

Hydroxylverbindungen.

Polyvinylalkohol ist durch seine Löslichkeit in Wasser von allen anderen Gliedern dieser Gruppe zu unterscheiden. In Alkohol ist er unlöslich. In angesäuerten Lösungen gibt er mit wässriger Jodlösung Blaufärbung, ähnlich der Jodstärkefärbung. Eine wässrige Lösung von Polyvinylalkohol wird auf

Tabelle 2.
Analytische Gruppen von Kunst- und Lackrohstoffen.
I. Vorprüfung durch trockene Destillation. Beobachtung des Verhaltens

| Flüchtige Monomere | Zersetzung. Schwaden reagieren | | | Kristallinisches Sublimat | Schwefelwasserstoff-Geruch |
|-------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | alkalisch | sauer | mineralsauer | | |
| Polystyrol | Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte | Polyvinylester | Nitrocellulose (verpufft auch) | Phthalsäureester | Alkylpolysulfide |
| Polyacrylsäureester | | Cellulose- und andere Ester | Chlorkautschuk | | |
| Polymethacrylsäureester | Proteinoplaste | | Polyvinylchlorid | | |
| Oppanol | | | | | |

II. Qualitative Prüfung auf N, S, P und Cl und Bestimmung der Verseifungszahl.

A. N, S, P und Cl nicht nachweisbar.

| Unverseifbar (Verseifungszahl unter 20) | Verseifungszahl unter 200 | Verseifungszahl über 200 |
|--|---|--|
| Polymere Kohlenwasserstoffe: Kautschuk, Zahnenbuna, Buna S, Oppanol; Polystyrol, Trolitul, Ronilla S, Victron; Polyindenhärze Hydroxylverbindungen: Polyvinylalkohol, Polyviol; Bakelite, Cellophan, Transparit, Cuprophan Äther: Celluloseäther, Tylose, Colloresin, Glutolin, Benzylcellulose; Polyvinyläther, Lutonal, Plastomoll, Cumaronharze Acetale: Mowital, Pioloform Ketone: AW2-Harz | Phenolformaldehyd-Kolophonium-Ester: Leukopale, Albertol 111 L Phenolformaldehyd-Kolophonium-Glycerin-Ester: Albertole Kolophonium-Glycerin-Ester: Harzester | Celluloseacetate: Cellit, Cellon, Trolit Polyvinylacetate: Mowith, Vinnapas, Vinnith Polyacrylsäureester: Acronal, Plexigum, Plexot Polymethacrylsäureester: Metacral Phthalsäureglyceride: Glyptal Phthalsäure-Fettsäure-Glyceride: Alkydal Kolophonium-Maleinsäure-Glycerin-Ester: K.-M.-Harz |

B. Nachweisbar ist (außer C, H und O):

| Nur Stickstoff | Nur Schwefel | Nur Chlor |
|--|--|---|
| Cellulose-Salpetersäure-Ester: Nitrocellulose, Celluloid, Zellhorn | Alkylpolysulfid: Thiokol Vulkanis. Kautschuk, Hartgummi | Chlorkautschuk: Pergut, Tornesit, Dartex, Tegofan, Protex, Allopren |
| Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte: Plastopal, Polopas, Resopal, Kaurit | Nur Stickstoff und Schwefel | Polyvinylchlorid und Mischpolymerisate: Igelit PCU, Mipolam, Astralon, Igelit PC, Igelit MP, Vinoflex |
| Polyacrylsäurenitril und Mischpolymerisate: Buna N | Thioharnstoff, Sulfamidharze | |
| N-haltige Polyvinylverbindungen: Luvican | Stickstoff, Schwefel u. Phosphor | |
| Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte: Cibanit | Proteinoplaste: Galalith, Kunsthorn | |

Zusatz von wenig Borax wesentlich viscoser. Seine Löslichkeit in Wasser und Fällbarkeit mit Alkohol ermöglicht auf einfache Weise die Bestimmung im Gemischen.

Phenol- (Kresol-, Xylenol-) Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Charakteristisch für diese Produkte ist ihre Fähigkeit, nach geeigneter Vorbehandlung mit Diazokomponenten unter Farbstoffbildung zu kuppeln. Zu diesem Nachweis wird die Probe mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natronkalk erhitzt und mit einer Lösung von diazotiertem 4-Nitranilin oder von Echtrotsalz 3 GL (feste, haltbare Diazo-verbbindung von 2-Nitro-4-chloranilin) versetzt. Bildung von rotem Farbstoff zeigt das Vorhandensein von Phenolaldehydharz an. Die Reaktionen der Phenolharz-Kolophonium-Ester und der Phenolharz-Kolophonium-Glycerin-Ester werden später erwähnt. Diese unterscheiden sich durch ihre Verseifungsanzahl und durch die Storch-Morawskische Reaktion (Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure, $d = 1,53$) von den nicht modifizierten Phenolharzen oder Edelharzen. Bei Novolaken und Bakelite-Vorprodukten ist eine Isolierung durch Lösen in Ätzalkalien oder Alkohol möglich. Gehärtete Produkte im C-Zustand sind durch kein Lösungsmittel mehr in Lösung zu bringen. Zur Trennung von Bakeliteprodukten im B-Zustande von Füllstoffen kann die Extraktion mit Cyclohexanon oder eine Phenolschmelze angewandt werden. Alle Produkte im A- und B-Zustand zeigen beträchtliche Gehalte an Hydroxylgruppen. Durch Acetylierung wurden in einer großen Anzahl von Novolaken und Bakeliten 11–13% OH ermittelt. Da über die Konstitution der Phenolaldehydharze noch keine völlige Klarheit herrscht und überdies die Zusammensetzung von der Alkalität bzw. Acidität bei der Kondensation abhängt, läßt sich die Bestimmung des Hydroxylgehaltes bisher nicht zur quantitativen Ermittlung der Produkte verwenden. Phenol- und Kresol-Kondensationsprodukte lassen sich unterscheiden durch oxydativen Abbau der letzteren mit Chromischwefelsäure zu Essigsäure; Phenol-Kondensationsprodukte werden dabei zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Cellulose. Außer dem Aussehen werden die typischen Reaktionen der Hydrocellulose zur Identifizierung herangezogen: Löslichkeit in Kupferoxydanumoniak, Blauschwarzfärbung mit Jodjodkalium, Reduktion von Fehlingscher Lösung und andere.

Ather.

a) Celluloseäther.

1. Methylcellulose ist wasserlöslich und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Jodwasserstoff wird der Methoxylgehalt nach Zeisel ermittelt. Methylcellulose gibt die Reaktion auf Kohlenhydrate nach Mohlisch (α -Naphthol-Schwefelsäure).

2. Äthylcellulose ist in Wasser unlöslich, in organischen Mitteln löslich. Die Bestimmung nach Zeisel verläuft quantitativ.

3. Benzylcellulose. Der Benzylrest läßt sich mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure als Benzylacetat abspalten und isolieren. Auf diesem Wege läßt sich der Benzylrest auch quantitativ erfassen. Nach Verseifen des überdestillierten Benzylacetats und Oxydation des Benzylalkohols mit Kaliumpermanganat ist Benzoësäure nach den üblichen Methoden nachweisbar.

b) Polyvinyläther.

Die Polyvinyläther geben mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure Farbreaktionen (blau bis grün), ähnlich wie Polyvinylacetat.

c) Cumaronharze.

Beim Erhitzen auf über 300° werden sie z. T. zu monomiertem Cumaron depolymerisiert, das bei 172° siedet und durch sein Dibromid (Fp. 88–89°) und Pikrat (Fp. 102–103°) identifiziert werden kann. Die flüchtigen Produkte der Depolymerisation geben mit Storch-Morawskischem Reagens Orangefärbung.

Polyvinylacetale.

Während die Acetale gegen Lauge beständig sind und keine Verseifungsanzahl aufweisen, lassen sie sich durch Kochen mit 25%iger Schwefelsäure in Polyvinylalkohol und Aldehyd abspalten. Dieser wird mit Wasserdämpfen übergetrieben und

mit fuchsinschwefliger Säure oder Methan nachgewiesen. Im Destillationsrückstand wird der Polyvinylalkohol, wie schon beschrieben, identifiziert. Bei Mischacetalen wird das Gemisch der überdestillierten Aldehyde vorteilhaft mit Silberoxyd zu den Säuren oxydiert, die nach der Verteilungsmethode zwischen Äther und Wasser nebeneinander bestimmt werden. Die quantitative Bestimmung der Acetale bereitet keine Schwierigkeit. Der Aldehyd wird nach Destillation jodometrisch ermittelt, der im Rückstand befindliche Polyvinylalkohol kann nach Isolierung gewogen werden. Durch Bestimmung der Säure im Destillat wird u. U. vorhandener Ester ermittelt. Sehr gut lassen sich die Acetale auch durch Oximierung mit Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme erfassen, wobei die dem Acetal äquivalente Menge Salzsäure frei gemacht und titriert wird.

Cyclohexanon-Formaldehydharze.

Diese sind wie die echten Phenolharze unverseifbar, geben aber die Reaktion von Storch-Morawski, jedoch im Gegensatz zu Kolophonium als Dauerfärbung.

b) Verseifungsanzahl bis 200.

Phenol-Formaldehyd-Kolophonium-Ester und Phenol-Formaldehyd-Kolophonium-Glycerin-Ester (Albertole, Beckacite) lassen sich verhältnismäßig schwer verseifen. Manchmal ist zur vollständigen Verseifung 24stündiges Erhitzen notwendig. Die Verseifungsanzahlen liegen bei 140–160. Sie geben die Kupplungsreaktion auf Phenol und die Harzreaktion nach Storch-Morawski. In den Glycerinestern kann Glycerin festgestellt werden. Zur Beurteilung dient die Säurezahl, zur Bestimmung die Verseifungsanzahl und die Ermittlung des Glyceringehaltes nach Willstätter-Madinaveitia. Die ebenfalls hierher gehörenden Kolophonium-Glycerin-Ester (Harzester) unterscheiden sich durch den negativen Ausfall der Reaktion auf Phenole.

c) Verseifungsanzahl über 200.

Die artenreichste Untergruppe bilden die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen mit Verseifungsanzahlen über 200.

Für die Geschwindigkeit der Verseifung ist die Stellung der reaktionsfähigen Gruppe von Bedeutung. Steht die Carbonylgruppe (oder eine andere saure Gruppe, z. B. das Chlor im Polyvinylchlorid) direkt an der polymeren Kette, wie in den Polyacrylsäureestern, dann ist der Ester schwer verseifbar. Bei den Methacrylsäureestern tritt außerdem noch eine offenbar räumliche Hinderung durch das alpha-ständige Methyl hinzu, so daß diese nur als Monomere verseifbar sind. Befindet sich jedoch die Carbonylgruppe nicht direkt an der Kette, dann bereitet die Verseifung keine Schwierigkeit. So werden Celluloseacetate und Polyvinylacetat leicht verseift²⁾. Die Beobachtung der verschiedenen leichten Verseifbarkeit kann somit auch Hinweise auf die Natur der Stoffe geben.

Acetylcellulose. Qualitativ läßt sich nach Verseifung mit Lauge oder Säure Essigsäure nachweisen. Vorteilhaft wendet man dazu die Farbreaktion mit Lanthanitrat, Jod und Ammoniak an, die bei Gegenwart von Essigsäure eine Blaufärbung ergibt. Zur Isolierung von anderen Begleitstoffen kann sie aus ihren Lösungen mit Benzol ausgefällt und bestimmt werden. Ihr Acetylgehalt wird durch Messung des Alkaliverbrauchs bei alkalischer Verseifung oder durch Verseifung mit Phosphorsäure und Titration der abdestillierten Essigsäure ermittelt.

Polyvinylacetat gibt eine sehr typische Reaktion mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Dabei tritt Grün- bis Blaugrünfärbung auf. Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge verläuft leicht und quantitativ und kann zur Ermittlung im Gemischen verwandt werden. Der in Alkohol schwer lösliche Polyvinylalkohol fällt während der Verseifung aus und wird wie vorstehend beschrieben identifiziert. Für den Nachweis der Essigsäure gilt das bei Acetylcellulose Gesagte.

Polyacrylsäureester. Auf ihre Gegenwart wird man schon in der Vorprüfung bei der trockenen Destillation aufmerksam. Sie werden durch Erwärmung auf 280–300° leicht

²⁾ S. a. H. Standinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. 1932, Seite 97.

depolymerisiert. Der monomere Ester destilliert über und kann an seinem charakteristischen Geruch erkannt werden. Die Polymerisationsprodukte und die monomeren Ester geben annähernd theoretische Verseifungszahlen und Alkoxylwerte nach Zeisel.

Polymethacrylsäureester geben bei diesen beiden Bestimmungen wesentlich zu niedrige Zahlen. Um annähernd richtige Werte zu erhalten, muß man das Depolymerisationsprodukt untersuchen. Die Reduktion von Methacrylsäure zu Isobuttersäure mit Natriumamalgam oder Zinkstaub in saurer Lösung kann als spezifische Reaktion auf Methacrylsäureester Verwendung finden. Die aus dem Reduktionsgemisch abdestillierte Isobuttersäure wird an ihrem Geruch erkannt.

Phthalsäure-Glycerin-Ester und Phthalsäure-Fettsäure-Glycerin-Ester. Über Nachweis und Bestimmung der als Lackrohstoffe so wichtigen Alkydale und Glyptale sind verhältnismäßig zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, während sonst über die Analyse der Kunst- und Lackrohstoffe (mit Ausnahme der Acetyl- und Nitrocellulose) nur sehr spärliche und zerstreute Angaben zu finden sind. Die Identifizierung gelingt meist schon in der Vorprüfung durch das Auftreten des typischen Sublimats von Phthalsäurekristallen. Der Nachweis durch die Fluoresceinbildung (Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure) wird am einwandfreisten ausgeführt, wenn dazu die bei der Verseifung mit alkoholischer Kallauge ausfallenden Kristalle von Kaliumphthalat verwendet werden. Der mehrwertige Alkohol wird aus dem Sauerwasser der Verseifung isoliert und kann durch Farbreaktionen oder Kennzahlen nachgewiesen werden. Bei positivem Ausfall der Phthalsäurereaktion ist zu beachten, daß manche Phthalsäureester als Weichmacher verwendet werden. Diese sind vor Ausführung der Reaktion gegebenenfalls durch Extraktion mit Äther oder Petroläther zu entfernen. Für die Beurteilung der Glyptale und Alkydale ist die Säurezahl wichtig, die nach der üblichen Methode bestimmt wird.

Quantitativ läßt sich die Phthalsäure auf verschiedene Weise erfassen. Sehr oft ist die Methode von Kappelmeier anwendbar, nach welcher das bei der Verseifung erhaltene alkoholunlösliche Kaliumsalz gewogen wird. Falls durch Gegenwart anderer Mischungsbestandteile dieses Salz nicht rein abgeschieden wird, kann die Phthalsäure aus der sauren Verseifungslösung mit Äther ausgeschüttelt und titriert werden.

In Phthalsäure-Fettsäure-Glyceriden (Alkydale) wird nach der Verseifung die Fettsäure mit Benzol extrahiert, in welchem Phthalsäure sehr schwer löslich ist. Die Fettsäure wird durch Kennzahlen identifiziert. Aus der wäßrigen Lösung wird die Phthalsäure mit Äther ausgezogen und wie oben bestimmt. Zur quantitativen Erfassung des Glycerins wird die schon erwähnte Methode von Willstätter-Madinaveitia angewandt.

K.-M.-Harz (Kolophonium-Maleinsäure-Glycerin-Ester). K.-M.-Harz gibt die Reaktion nach Storch-Morawski schwach. Von den gewöhnlichen Fichtenharzsäureestern unterscheidet es sich durch das niedrigere Äquivalentgewicht bzw. die höhere Säurezahl der frei gemachten Harzsäure.

Gruppe B, stickstoffhaltige Stoffe (kein S, P, Cl).

Eine Unterteilung dieser Gruppe ergibt sich schon aus dem Verhalten bei der trocknen Destillation in der Vorprüfung. Salpetersäureester der Cellulose verpuffen dabei heftig unter Entwicklung von mineralsäuren, Jodkalistarkepapier bläuernden Schwaden. Stickstoffhaltige Vinylpolymerate, wie Luvican, geben ebenfalls bei der trocknen Destillation saure Dämpfe. Harnstoff-Formaldehyd-Harze entwickeln alkalisch reagierende Dämpfe und verbrennen unter Auftreten des Geruchs von verbrennendem Horn.

Zur Identifizierung der Nitrocellulose dient der Nachweis von Salpetersäure mit Diphenylamin-Schwefelsäure im Verseifungsgemisch. Für die quantitative Bestimmung sind schon seit langem erprobte Methoden in Gebrauch⁴⁾.

Ebenso wie Acetylcellulose wird Nitrocellulose aus ihren Lösungen mit Benzol ausgefällt.

Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte spalten beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure Formaldehyd ab. Dieser kann durch fuchsinisch-schwarze Säure oder als Methon-

verbindung nachgewiesen werden. Durch Kochen mit starker Natronlauge wird Ammoniak und Methylamin entwickelt. Quantitativ werden diese Aminoplaste durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erfaßt.

Polyacrylnitril wird durch Erhitzen depolymerisiert, wobei geringe Mengen Cyanwasserstoff auftreten. In Buna N, welches ein Mischpolymerat von Butadien mit Acrylnitril ist, wird der Anteil des letzteren durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl festgestellt.

Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte entwickeln bei der trocknen Destillation nach Anilin riechende Dämpfe. Durch Kochen mit 20%iger Schwefelsäure werden sie teilweise gespalten. Die schwefelsaure Lösung wird diazotiert und auf sodaalkalische R-Salzlösung gekuppelt. Das Auftreten eines leuchtend roten Farbstoffes zeigt das Vorhandensein von Anilinharz an.

Nur Schwefel vorhanden (außer C und H).

Die hierher gehörenden Thiokole sind Alkylpolysulfidharze. Sie sind am Geruch und am Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der trocknen Destillation zu erkennen. Auch die Vulkanisate von natürlichem und künstlichem Kautschuk gehören hierher. Sie sind an den Löslichkeitseigenschaften (Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chorkohlenwasserstoffen, Petroleum und Nitrobenzol) und durch Fällung als Nitrosat bzw. Bromadditionsprodukt zu erkennen und zu bestimmen.

Nur Stickstoff und Schwefel nachweisbar.

Kondensationsprodukte von Thioharnstoff mit Formaldehyd geben eine sehr empfindliche und spezifische Reaktion mit Kupfersalzen und Kaliumferricyanid⁵⁾.

Die Kondensationsprodukte von Sulfamiden mit Formaldehyd lassen sich zu den Sulfosäuren verseifen, die nach üblichen Methoden, z.B. Alkalischmelze, nachweisbar sind.

Stickstoff, Schwefel und Phosphor sind nachweisbar.

Bei Beurteilung der Reaktion auf Phosphor ist an die Möglichkeit des Vorhandenseins von Phosphorsäureestern, z. B. Trikresylphosphat, zu denken, da solche Ester oft als Weichmacher verwendet werden. Durch Extraktion der fein zerteilten Probe mit Petroläther können sie entfernt werden. Die Eiweiß-Kondensationsprodukte Galalith und Kunsthorn geben sich schon in der Vorprüfung bei der trocknen Destillation durch ihren Geruch zu erkennen. Zu ihrer Unterscheidung von natürlichem Horn dient die Feststellung des Permanganatverbrauchs eines Extraktes mit Schwefelsäure. Galalith zeigt wesentlich höheren Permanganatverbrauch als Horn. Quantitativ ermittelt man die Proteinoplaste aus der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Nur Chlor nachweisbar (außer C und H).

Diese sehr wichtigen und vielseitig verwendbaren Kunst- und Lackrohstoffe geben sich durch die positive Chlorreaktion, den Geruch bei der trocknen Destillation und die dabei auftretenden mineralsauren Zersetzungsgase zu erkennen. Im Handel befindliche Produkte sind die Chlorkautschukarten (Pergut, Tornesit, Tegofan, Dartex, Protex, Alloprene, Elektrogomme, Irgonit) und die Polymerisations- und Mischpolymerisationsprodukte von Vinylchlorid (Igelit PCU, Mipolam, Astralon, Igelit PC, Igelit MP, Vinoflex). Der Chlorkautschuk unterscheidet sich von den Polyvinylchlorid-präparaten durch den eigenartig dumpfen Geruch bei der trocknen Destillation, der besonders deutlich wahrnehmbar wird, wenn man die Zersetzungsgase erst durch Wasser leitet, um den abgespaltenen Chlorwasserstoff zu absorbieren. Aus der zur Verseifung erforderlichen Menge Alkali und aus dem Chlorgehalt der verseiften Lösung kann die Gegenwart von anderen chlorfreien verseifbaren Stoffen festgestellt werden.

Zur quantitativen Bestimmung aus dem Gesamtchlorgehalt wird die Substanz vorteilhaft nach Burgeß-Parr in der Bombe aufgeschlossen⁶⁾. Chlorkautschuk enthält im Durchschnitt 63% Chlor.

Polyvinylchlorid verhält sich als solches und in Mischpolymeraten wie Chlorkautschuk. Die Bestimmungsmethoden

⁴⁾ S. die Zusammenstellung von Weihe in Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 5, S. 772 ff.

⁵⁾ E. Storfer, Mikrochimica Acta 1, 260 [1937].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 30, 764 [1908].

sind dieselben. Das Chlor ist wesentlich schwerer abspaltbar als beim Chlorkautschuk. Reines Polyvinylchlorid enthält 53—55% Chlor, das nachchlorierte Produkt 64—66% Chlor und das Mischpolymerisat mit Acrylsäureester 45—46,5% Chlor.

Man muß sich bei Benutzung dieses Schemas natürlich im klaren darüber sein, daß bei neuen Stoffen und bei Gemischen von Kunst- und Lackrohstoffen untereinander oder mit Lösungsmitteln, Weichmachern, Füllstoffen und Verunreinigungen mannigfache Komplikationen eintreten können. Die Lösungsmittel wird man in den meisten Fällen durch Destillation entfernen können. Die Weichmacher werden mit Äther oder Petroläther extrahiert oder man fällt aus einer Lösung des Gemisches das Kunsthärz mit Petroläther aus, wobei die Weichmacher in Lösung bleiben. Durch ein geeignetes Lösungsmittel wird das Kunsthärz

extrahiert, die zurückbleibenden Füllstoffe werden nach bekannten Methoden, vor allem auch unter dem Mikroskop, geprüft. Anorganische Füllstoffe werden durch Veraschung ermittelt.

Es ist wohl noch lange nicht möglich, eine einigermaßen vollständige Anleitung zur analytischen Auflösung von derartigen Gemischen zu geben. Der Beobachtung und Kombination des Analytikers ist es anheimgestellt, in solchen Fällen die geeignete Methode anzuwenden. Jede weitere Bestimmung einer Eigenschaft der neuen Stoffe wird ein Mittel, um künftige Identifizierungen rascher und sicherer zu machen. Dieser Satz nennt die Aufgabe und den Weg, auf dem wir Analytiker unseren Anteil zum Gelingen auf diesem so wichtigen und aussichtsreichen Gebiet beisteuern können.

[A. 55.]

RUNDSCHEU

Stabile Isotope.

„Atom-Kommission“ der Union Internationale de Chimie.
Dritter Bericht.

Vorsitzender: F. W. Aston.

Mitglieder: N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins, G. Urbain.

Folgende Änderungen werden vorgeschlagen:

Krypton und Xenon. — An Stelle der vor zehn Jahren photometrisch ermittelten Werte für die prozentische Häufigkeit werden Niers elektrische Messungen angenommen. Die Änderungen gegen früher sind klein¹⁾.

Neodym. — Genaue photometrische Messungen stehen jetzt zur Verfügung²⁾.

Wolfram. — Ein neues seltenes Isotop von der Masse 180 wurde aufgefunden³⁾.

¹⁾ A.-O. Nier, Phys. Reviews **52**, 933 [1937].

²⁾ J. Mattauch u. V. Hauk, Naturwiss. **25**, 780 [1937].

³⁾ A.-J. Dempster, Phys. Reviews **52**, 1074 [1937].

Internationale Tabelle der stabilen Isotope für 1938

(Kursiv geschriebene Zahlen geben nur angenäherte oder indirekte Messungen; eingeklammerte Werte sind zweifelhaft. schw. = schwaches Isotop, dessen Beteiligung noch nicht bestimmt ist.)

| Symbol | Ordnungs- zahl (Z) | Massen- zahl (M) | Häufig- keit (in %) | Symbol | Ordnungs- zahl (Z) | Massen- zahl (M) | Häufig- keit (in %) | Symbol | Ordnungs- zahl (Z) | Massen- zahl (M) | Häufig- keit (in %) | Symbol | Ordnungs- zahl (Z) | Massen- zahl (M) | Häufig- keit (in %) | Symbol | Ordnungs- zahl (Z) | Massen- zahl (M) | Häufig- keit (in %) | Symbol | Ordnungs- zahl (Z) | Massen- zahl (M) | Häufig- keit (in %) | | | | |
|--------|--------------------------|------------------------|---------------------------|--------|--------------------------|------------------------|---------------------------|--------|--------------------------|------------------------|---------------------------|--------|--------------------------|------------------------|---------------------------|--------|--------------------------|------------------------|---------------------------|--------|--------------------------|------------------------|---------------------------|-------|------|-----|-------|
| H | 1 | 1 | 99,98 | Sc | 21 | 45 | 100 | Br | 35 | 79 | 50,6 | Ci | 48 | 106 | 1,5 | La | 57 | 139 | 100 | Hf | 72 | 176 | 5 | | | | |
| D | 2 | 2 | 0,02 | Ti | 22 | 46 | 8,5 | | | 81 | 49,4 | | | 108 | 1,0 | | | 177 | 177 | 19 | | 178 | 178 | 28 | | | |
| He | 2 | 4 | 100 | | | 47 | 7,8 | Kr | 36 | 78 | 0,35 | | | 110 | 15,6 | Ce | 58 | 136 | schw. | | 179 | 179 | 18 | | | | |
| Li | 3 | 6 | 7,9 | | | 48 | 71,3 | | | 80 | 2,01 | | | 111 | 15,2 | | | 140 | 89 | | | 180 | 180 | 30 | | | |
| | 7 | 92,1 | | | | 49 | 5,5 | | | 82 | 11,53 | | | 113 | 14,7 | | | 142 | 11 | | | | | | | | |
| Be | 4 | 9 | 100 | | | 50 | 6,9 | | | 83 | 11,53 | | | 114 | 24,0 | Pr | 59 | 141 | 100 | Ta | 73 | 181 | 100 | | | | |
| B | 5 | 10 | 20 | V | 23 | 51 | 100 | | | 84 | 57,11 | | | 116 | 6,0 | | | W | 74 | 180 | 0,2 | | 182 | 182 | 22,6 | | |
| | 11 | 89 | | Cr | 24 | 50 | 4,9 | Rb | 37 | 85 | 72,8 | | | 118 | 4,5 | Nd | 60 | 142 | 25,95 | | 183 | 183 | 17,3 | | | | |
| C | 6 | 12 | 99,93 | | | 52 | 81,6 | | | 87 | 27,2 | | | 119 | 95,5 | | | 144 | 22,6 | | | 184 | 184 | 30,1 | | | |
| | 13 | 0,7 | | | | 53 | 10,4 | | | 88 | 3,1 | Sr | 38 | 84 | 0,5 | | | 145 | 9,2 | | | 186 | 186 | 29,8 | | | |
| N | 7 | 14 | 99,62 | | | 54 | 3,1 | | | 89 | 0,5 | | | 122 | 1,1 | | | 146 | 16,5 | Re | 75 | 185 | 38,2 | | 187 | 187 | 61,8 |
| | 15 | 0,38 | | Mn | 25 | 55 | 100 | | | 90 | 7,5 | | | 123 | 0,8 | | | 148 | 6,8 | | | 188 | 188 | 13,3 | | | |
| O | 8 | 16 | 99,76 | Fe | 26 | 54 | 6,5 | | | 91 | 82,4 | | | 124 | 0,4 | Sr | 39 | 80 | 100 | | 149 | 15 | | | | | |
| | 17 | 0,04 | | | | 56 | 90,2 | | | 92 | 22 | | | 125 | 22,5 | | | 150 | 5,95 | Os | 76 | 184 | 0,018 | | 186 | 186 | 1,58 |
| | 18 | 0,20 | | | | 57 | 2,8 | | | 93 | 14,5 | | | 126 | 28,5 | | | 152 | 26 | Pt | 78 | 192 | 0,8 | | 187 | 187 | 1,64 |
| F | 9 | 10 | 100 | | | 58 | 0,5 | Zr | 40 | 90 | 48 | | | 127 | 5,5 | | | 154 | 20 | | | 190 | 190 | 16,2 | | | |
| Ne | 10 | 20 | 99,00 | Co | 27 | 57 | 0,2 | | | 91 | 11,5 | | | 128 | 6,8 | Sb | 51 | 121 | 56 | | 156 | 26 | | | | | |
| | 21 | 0,27 | | | | 59 | 99,8 | | | 92 | 22 | | | 129 | 44 | | | 158 | 20 | | | 192 | 192 | 40,9 | | | |
| Na | 11 | 23 | 100 | Ni | 28 | 58 | 66,4 | | | 93 | 100 | | | 130 | schw. | Eu | 63 | 151 | 50,6 | Ir | 77 | 191 | 38,5 | | 193 | 193 | 61,5 |
| Mg | 12 | 24 | 77,4 | | | 60 | 26,7 | Nb | 41 | 93 | 100 | | | 132 | 2,9 | Gd | 64 | 155 | 21 | Pt | 78 | 192 | 0,8 | | 194 | 194 | 30,2 |
| | 25 | 11,5 | | | | 61 | 1,6 | | | 94 | 14,2 | | | 133 | 1,6 | | | 156 | 23 | | | 195 | 195 | 35,3 | | | |
| | 26 | 11,1 | | | | 62 | 3,7 | | | 95 | 10,0 | | | 124 | 4,5 | | | 157 | 17 | | | 196 | 196 | 26,6 | | | |
| Al | 13 | 27 | 100 | Gu | 29 | 63 | 68 | | | 96 | 15,5 | | | 125 | 6,0 | | | 158 | 23 | Au | 79 | 197 | 100 | | 198 | 198 | 7,2 |
| Si | 14 | 28 | 89,6 | Zn | 30 | 64 | 50,4 | | | 97 | 17,8 | | | 126 | 19,0 | | | 160 | 16 | | | 199 | 199 | 13,3 | | | |
| | 29 | 6,2 | | | | 66 | 27,2 | | | 98 | 23,0 | | | 127 | 32,8 | | | 162 | 26 | | | 200 | 200 | 26,4 | | | |
| | 30 | 4,2 | | | | 67 | 4,2 | | | 99 | 9,8 | | | 128 | 33,1 | Tb | 65 | 159 | 100 | | 201 | 201 | 1,58 | | | | |
| P | 15 | 31 | 100 | | | 68 | 17,8 | Ru | 44 | 96 | 5 | | | 131 | 100 | Dy | 66 | 161 | 22 | Hg | 80 | 196 | 0,15 | | 198 | 198 | 10,11 |
| S | 16 | 32 | 96 | | | 70 | 0,4 | | | 99 | 12 | | | 132 | 0,094 | | | 163 | 25 | | | 199 | 199 | 17,08 | | | |
| | 33 | 1 | | | | | | | | 100 | 14 | | | 133 | 0,088 | | | 164 | 28 | | | 200 | 200 | 23,26 | | | |
| | 34 | 3 | | Gu | 31 | 69 | 61,2 | | | 101 | 22 | | | 134 | 1,00 | | | 165 | 100 | | | 201 | 201 | 13,17 | | | |
| Cl | 17 | 35 | 76 | Ge | 32 | 70 | 21,2 | | | 102 | 30 | | | 135 | 26,23 | Ho | 67 | 165 | 100 | | 202 | 202 | 29,56 | | | | |
| | 37 | 24 | | | | 72 | 27,3 | | | 103 | 99,9 | | | 136 | 4,07 | | | 166 | 36 | | | 204 | 204 | 6,72 | | | |
| A | 18 | 36 | 0,31 | | | 73 | 7,9 | | | 104 | 17 | | | 137 | 21,17 | Er | 68 | 166 | 36 | Tl | 81 | 203 | 29,4 | | 205 | 205 | 70,6 |
| | 38 | 0,06 | | | | 74 | 37,1 | | | 105 | 20,96 | | | 138 | 26,96 | | | 167 | 24 | | | 206 | 206 | 23,5 | | | |
| | 40 | 99,03 | | | | 76 | 6,5 | | | 106 | 10,54 | | | 139 | 26,96 | | | 168 | 30 | | | 207 | 207 | 22,7 | | | |
| K | 19 | 39 | 93,4 | As | 33 | 75 | 100 | | | 107 | 8,95 | | | 140 | 8,95 | | | 169 | 100 | | | 208 | 208 | 52,3 | | | |
| | 40 | 0,01 | | | | | | | | 108 | 10,8 | | | 141 | 10,8 | Tm | 69 | 169 | 100 | | 209 | 209 | 100 | | | | |
| | 41 | 6,6 | | Se | 34 | 74 | 0,9 | | | 109 | 13,5 | | | 142 | 13,5 | Yb | 70 | 171 | 9 | Bi | 83 | 209 | 100 | | 210 | 210 | |
| Ca | 20 | 40 | 96,76 | | | 76 | 8,3 | | | 110 | 13,5 | | | 143 | 5,7 | | | 173 | 17 | Th | 90 | 232 | (100) | | 211 | 211 | |
| | 42 | 0,77 | | | | 78 | 24,0 | | | 111 | 13,5 | | | 144 | 8,5 | | | 174 | 38 | | | 212 | 212 | | | | |
| | 43 | 0,17 | | | | 80 | 48,0 | Ag | 47 | 107 | 52,5 | | | 145 | 73,1 | Cp | 71 | 175 | 100 | | 213 | 213 | < 1 | | | | |
| | 44 | 2,30 | | | | 82 | 9,3 | | | 112 | 47,5 | | | 146 | 100 | | | 175 | 100 | U | 92 | 235 | < 99 | | 214 | 214 | < 99 |