

Die gravimetrischen Bestimmungen erfaßten durch einen Schmelzaufschluß mit Soda und Natriumsuperoxyd im Eisentiegel den gesamten Schwefel-Gehalt der Proben. Nach dem Lösen der Schmelze und Filtrieren wurde ein aliquoter Teil mit BaCl_2 gefällt, das BaSO_4 wie üblich über ein Papierfilter abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen.

Bei dem Schmelzaufschluß wird auch ein mehr oder weniger großer Teil der anwesenden Kiesel säure mit aufgeslossen, so daß die Gefahr ihres Mitfallens zusammen mit dem BaSO_4 besteht. Bei genügender Erfahrung und schnellem Arbeiten läßt sich dies im allgemeinen vermeiden. Gegebenenfalls muß die Kiesel säure nachträglich durch Abrauchen mit HF und H_2SO_4 entfernt werden. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß es bei der Untersuchung von Bauhilfsstoffen vielfach üblich ist, nur den in Säure löslichen Teil zu ermitteln, wodurch u. U. niedrigere Werte für den Schwefel-Gehalt gefunden werden. Die Werte der gravimetrischen Bestimmung sind fast ausnahmslos höher als die des Schnellverfahrens. Im Hinblick darauf, daß die Möglichkeit einer Verunreinigung des Bariumsulfats durch Kiesel säure nicht ausgeschlossen ist und die Werte des säurelöslichen Schwefels möglicherweise tiefer liegen, andererseits die Abweichungen nur in einem Fall die wünschenswerte und erreichte Genauigkeit nicht erreicht, wurde auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichtet.

Der Anwendungsbereich der Methode liegt bei Gehalten von 0,05 bis 5% S. Die untere Grenze ließe sich – falls ein Bedarf dafür vorliege – unschwer hinausschieben. Für höhere Gehalte reicht die Genauigkeit des Verfahrens im allgemeinen nicht mehr aus. Zahlreiche Versuche mit Gips, Bariumsulfat und Brandgips, die bezweckten, die Genauigkeit zu steigern, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es wurde stets zu wenig Schwefel gefunden. Durch Zugabe verschiedener Zuschläge wurde versucht, das vollständige Austreiben des Schwefels zu erleichtern. Ein geringer Schwefelgehalt vieler an sich in Frage kommenden Substanzen verhindert dabei deren Anwendung. Als wirksame Zuschlagstoffe haben sich vor allem Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxyd und fein zerriebener Seesand erwiesen. Ein Einfluß der Basizität des Zuschlags oder des Schuttes

– insbesondere eine Erleichterung der SO_2 -Austreibung durch SiO_2 – war nicht festzustellen.

Ein Feuchtigkeitsgehalt des Stickstoffs verringerte ebenso wie Sauerstoff-Gehalt die Austreibgeschwindigkeit des Schwefels, so daß man zu Versuchsdauern kam, die das Verfahren uninteressant machten. Entsprechendes gilt von der Erhitzungs-temperatur. Ihre Herabsetzung, die im Interesse der Lebensdauer der Silitheizstäbe und Ofenrohre sehr erwünscht gewesen wäre, führte zu untragbar langen Analysenzeiten.

Für orientierende Bestimmungen ist das Verfahren natürlich auch bei höherem S-Gehalt brauchbar. Zweckmäßigerweise wird dann – um nicht zu geringe Mengen einzuwegen zu müssen – die Analysensubstanz mit Seesand im bekannten Verhältnis verdünnt, ihre Erhitzung auf einer Unterlage von Magnesiumcarbonat ausgeführt und der Faktor der Lauge empirisch ermittelt.

Das beschriebene Schnellverfahren hat sich bei der Untersuchung einer großen Zahl von Trümmerschuttproben bestens bewährt. Es verdient in allen Fällen, in denen laufend eine größere Zahl von Schwefel-Bestimmungen durchzuführen sind, vor der gravimetrischen Methode den Vorzug.

Die SO_3 -Gehalte des Trümmerschutts schwanken von Stadt zu Stadt je nach der vorherrschenden Bauweise innerhalb beträchtlicher Grenzen. Sie betragen für fünf süddeutsche Städte der Amerikanischen Besatzungszone:

- A. 1–3% SO_3
- B. 4–8% „
- C. unter 2% „
- D. 4–6% „
- E. 4–6% „

Herrn J. Geyer danke ich für die sorgfältige Ausführung der zahlreichen Analysen.

Eingeg. am 5. März 1949. [A 210]

Zuschriften

Zur photometrischen Phosphorbestimmung

Von Dr. M. ZIMMERMANN, Leverkusen, Bayerwerk

Unter dem Titel „Beitrag zur Phosphat-Bestimmung in Kühlwässern“ ist in dieser Zeitschrift eine Arbeit von H. Rudy und K. R. Müller erschienen¹⁾, in welcher am Schluß auf eine andere Veröffentlichung dieser Zeitschrift²⁾ in einer Form Bezug genommen wird, die bei einem Außenstehenden den Eindruck erwecken kann, daß die Methode durch die jetzt beschriebene überholt sei. Ich sehe mich daher veranlaßt, hierzu einige ergänzende Anmerkungen zu machen.

Die damals veröffentlichte Methode war in erster Linie für Verhältnisse vorgesehen wie sie beim Kesselspeisewasser vorliegen, also auch nicht für die Untersuchung von Kühlwässern speziell mit einem Gehalt von Metaphosphat gedacht, obwohl sich auch dieses nach Umwandlung in Orthophosphat damit bestimmen läßt. Was nun die Bestimmung des P_2O_5 in Gegenwart von Kiesel säure betrifft, ist in der Arbeitsvorschrift angegeben, daß bei einem Zusatz von 5 cm^3 Bisulfatlösung bis zu 0,2 mg SiO_2 in 50 cm^3 entsprechend 4 mg $\text{SiO}_2/\text{l H}_2\text{O}$ getarnt werden können. Dies reicht durchaus aus, um in einem normalen Kesselspeisewasser den P_2O_5 -Gehalt ohne Störung durch SiO_2 bestimmen zu können.

Genügt so die Methode für den damals gestellten Zweck, so besitzt sie für eine allgem. Anwendbarkeit natürlich verschiedene Nachteile. Als deren größter wurde schon damals die Störung durch Eisen, wie überhaupt durch größere Metallmengen, empfunden und erst in zweiter Linie die Störung durch größere SiO_2 -Mengen. Dies war die Veranlassung, daß schon vor Jahren die Methode abgeändert wurde, wobei es gelang, alle diese Nachteile der ersten zu vermeiden. Mit ihr gelingt es auch, den Einfluß der Kiesel säure praktisch vollkommen auszuschalten, und sie steht damit in einem gewissen Gegensatz zu der eingangs erwähnten Arbeit von H. Rudy und K. E. Müller. Die Veranlassung zu einer Überprüfung der photometrischen Phosphorsäure-Bestimmung ergab – wie oben erwähnt – die Unzulänglichkeit der Methode in Gegenwart von Eisen, und damit die Unmöglichkeit der Bestimmung von P_2O_5 in Kesselstein, Vanadinschlacken u. dgl. Das nächstliegende dabei war die Reduktion des Phosphormolybdänsäure-Komplexes nicht in alkalischer, sondern in saurer Lösung vorzunehmen: Man muß dann aber an Stelle von Hydrochinon Metol als Reduktionsmittel verwenden. Damit ist zwar eine etwas geringere Empfindlichkeit verbunden, aber andererseits sind die Färbungen nach etwa einer halben Stunde über lange Zeit konstant und brauchen auch nicht vor der Messung einer Belichtung durch die Photometerlampe ausgesetzt zu werden. Es werden gebraucht:

- 1) Bisulfit-Lösung (35 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ zu 100 cm^3)
- 2) Ammoniummolybdat-Lösung (50 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 50 cm^3 conc. H_2SO_4 , aufgefüllt auf 1000 cm^3)
- 3) Metol-Lösung (20 g und 1 cm^3 H_2SO_4 auf 1000 cm^3).

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 280 [1948]. ²⁾ Vgl. diese Ztschr. 55, 28 [1942].

Angewandt für die Bestimmung werden 20 cm^3 der zu untersuchenden Lösung bzw. einer entsprechenden Verdünnung. Dazu fügt man 0,4 cm^3 von 1), darauf 0,8 cm^3 von 2) und direkt anschließend 0,8 cm^3 von 3). Nach 30 min wird in einem Spektralphotometer z. B. Pulfrich-photometer mit Filter S 72 in 50 oder 250 mm-Küvetten die Extinktion gemessen. Aus den abgelesenen Extinktionswerten E_{50} bzw. E_{250} errechnet sich der Gehalt an Phosphorsäure zu:

$$\begin{aligned} \text{mg } \text{P}_2\text{O}_5 &= E_{50} \cdot 0,075 \text{ bzw.} \\ \text{mg } \text{P}_2\text{O}_5 &= E_{250} \cdot 0,015. \end{aligned}$$

Es interessierte nun die Beeinflussung der Reaktion durch Eisen und Kiesel säure.

In Gegenwart von 0,1 mg P_2O_5 und verschiedenen Mengen Eisen wurden nachstehende Extinktionswerte in 50 mm-Schicht gemessen:

mg Fe^{3+}	0,00	0,05	0,10	1,00	10,00
E_{50}	1,36	1,36	1,36	1,36	1,38
mg Fe^{2+}	0,00	0,05	0,10	1,00	10,00
E_{50}	1,36	1,36	1,36	1,36	1,37

Somit stört Eisen in beiden Oxydationsstufen, solange die Eigenfärbung der Eisen-Lösung in dem entsprechenden Spektralgebiet noch nicht meßbar ist, nicht. Dies ist also bei der vorliegenden Arbeitsweise bis zu 10 mg absolut der Fall. Zur Ausführung der P_2O_5 -Bestimmung wird zuerst Bisulfit-Lösung zugegeben. Sie macht den Einfluß kleiner Kiesel säuremengen, wie sie bereits durch die Reagenzien eingeschleppt werden, unwirksam. Darüber hinaus ist die Lösung notwendig und verstärkt die Reduktionswirkung des Metols, denn ohne diesen Zusatz sind die Färbungen viel weniger intensiv. Man kann so etwa 0,1 mg SiO_2 absolut „tarnen“. Es wäre sehr erwünscht, wenn die Messung auch in Gegenwart von mindestens 1–2 mg SiO_2 absolut, entsprechend 50–100 mg SiO_2/l , erfolgen könnte. Erfolg in dieser Hinsicht versprach nach bekannten Reaktionen in erster Linie die Zerstörung des Kiesel säure-Molybdänsäure-Komplexes durch Wein- bzw. Citronensäure. Dafür mußte jedoch zuerst einmal die Beeinflussung des P_2O_5 -Komplexes selbst durch diese Säuren bestimmt werden:

Zugesetzt mg Weinsäure:	0,00	0,50	5,00	10,0	20,0	50,0
Gemessen E_{50} :	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,27
Zugesetzt mg Citronensäure:	0,00	20,0	50,0	100		
Gemessen E_{50} :	0,67	0,67	0,00	0,00		

In 20 cm^3 dürfen somit max 20 mg Wein- bzw. Citronensäure vorhanden sein; bei höherer Konzentration wird auch der Phosphormolybdänsäure-Komplex zerstört. In Gegenwart von SiO_2 wurden folgende Extinktionen bei Zugabe von 20 mg Wein- bzw. Citronensäure gemessen:

mg SiO_2	0,00	0,50	1,00	5,00	10,0	19,0
E_{50} mit Weinsäure:	0,67	0,67	0,69			
E_{50} mit Citronensäure:	0,67	0,67	0,67	0,67	0,69	0,70

Der leichte Anstieg in der Färbung bei höherer SiO_4 -Konzentration ist — wie weitere Versuche zeigten — nicht der zugesetzten SiO_4 -Menge, sondern dem jeweiligen Volumen proportional, so daß anzunehmen ist, daß die geringfügige Erhöhung auf einer eingeschleppten Verunreinigung beruht.

Somit kann gesagt werden, daß die P_2O_5 -Bestimmung auch in Gegenwart von Kieselsäure in praktisch allen vorkommenden Fällen durchgeführt werden kann. Außer den drei oben genannten Reagenzien wird nur noch Citronensäure-Lösung 20proz. benötigt.

Arbeitsweise:

Zu 20 cm³ der zu untersuchenden Lösung gibt man nacheinander 0,1 cm³ Citronensäure-Lösung, 0,4 cm³ Bisulfit-Lösung, anschließend 0,8 cm³ Ammoniummolybdat-Lösung und 0,8 cm³ Metol-Lösung. Als Vergleichslösung nimmt man 20 cm³ dest. Wasser mit denselben Zusätzen. Dann läßt man 30 min stehen. Danach wird im Spektralbereich des Filters S 72 (beim *Pulfrich*-Photometer) mit der Photometerlampe in 50 oder 250 mm-Schicht (letztere in Mikroküvette) gemessen. Aus der am Photometer abgelesenen Extinktion errechnet sich der Gehalt zu:

$$\text{mg } \text{P}_2\text{O}_5 = E_{50} \cdot 0,0770$$

$$\text{und } \text{mg } \text{P}_2\text{O}_5 = E_{50} \cdot 0,0154.$$

Eingeg. am 5. April 1949. [A 211]

Über das Kaffearoma

In dieser Zeitschrift 62, 33 [1950] findet sich die Bemerkung: „ α -Furfuryl-mercaptan, einer der wichtigsten Duftstoffe des gerösteten Kaffees, wird unter der Bezeichnung „*Coffee-Captan*“ von der Cargille Scientific Inc., New York, in den Handel gebracht“...

Diese Verwendung des α -Furfurylmercaptans ist schon lange bekannt, und zwar durch die Arbeiten über das Kaffearoma, die von 1920–30 auf Veranlassung und mit Unterstützung der Internationalen Nahrungs- und Genußmittelgesellschaft, Schaffhausen, von den Unterzeichneten durchgeführt wurden. Das Furfurylmercaptan für sich allein ist selbstverständlich noch kein Kaffearoma, sondern eine der sehr zahlreichen Komponenten desselben. Eine genaue Untersuchung dieser natürlichen Aromastoffe führte zur Herstellung eines künstlichen Kaffearomas, das von der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden unter der Bezeichnung „*Coffarom*“ schon seit Jahren in den Handel gebracht wird. Über dieses Gebiet findet sich eine umfangreiche Patentliteratur; auf einige sei im folgenden hingewiesen:

- 1) Herstellung von Mercaptanen der Furfuryl-Reihe; E. P. 286152 (Chem. Zbl. 1928, II, 2405).

- 2) Gewinnung der Aromastoffe aus geröstetem Kaffee; D.R.P. 457266, Kl. 53d (Chem. Zbl. 1928, I, 2024).
- 3) Gewinnung von künstlichem Kaffearoma; Aust. P. 4448/1926 (Chem. Zbl. 1928, II, 117).
- 4) Herstellung von Furfurylmercaptan. AP 1715795 (Chem. Zbl. 1929, II, 2502).

Im Chem. Zbl. 1927, I, 2613 findet sich z. B. folgender Auszug aus einem englischen Patent:

„Herstellung von Kaffee-Ersatzmitteln. Die aromat. Bestandteile von geröstetem Kaffee werden künstlich hergestellt, indem man S-Verbindungen, Mercaptane, α -Oxysulfide oder Disulfide, die in geröstetem Kaffee gefunden wurden, für sich allein oder mit in geröstetem Kaffee enthaltenen N- oder O-Verbindungen vermischt. Der Geruch der Mischung kann durch Behandlung mit H_2S verändert werden. Sie dient als Zusatz zu Kaffee-Ersatzmitteln wie Kornkaffee oder zur Aromatisierung von Nahrungsmittelein. (E. P. 260960 vom 22. 9. 1926; Auszug veröff. 31. 12. 1926 Prior. 4. 11. 1925). Internationale Nahrungs- und Genußmittel A.G. Schaffhausen, Schweiz“.

Weiter finden sich in Friedländers „Teerfarbenfabrikation“ Bd. 16, I, S. 547 und 549 die D.R.P. Nr. 484244 und Nr. 485138 vom 17. Dezember 1926 und 3. Juli 1927 der Internationalen Nahrungs- und Genußmittel-A.G., Schaffhausen/Schweiz, im Wortlaut wiedergegeben; dabei wird im letzten Absatz der ersten Patentschrift folgendes angeführt:

„..... Das Furfuryldisulfid hat ebenso wie das Furfurylmercaptan in konzentriertem Zustand einen äußerst unangenehmen Geruch; in sehr verdünntem Zustand erinnert der Geruch an Kaffee. Die Präparate sollen zur Herstellung von synthetischem Kaffearoma verwendet werden, was man durch Zuminzung geeigneter anderer Produkte, vor allem von Aldehyden und α -Diketonen, erreichen kann“.

Als Erfinder sind genannt: Dr. H. Staudinger, Freiburg und Dr. T. Reichstein, Zürich.

In weiteren Patenten ist die Darstellung der Umsetzungsprodukte von Furfuryl-2-mercaptan mit Furfurol, mit Acetylpropionyl und mit Methyläthylacetaldehyd für denselben Zweck geschützt (Internationale Nahrungs- und Genußmittel-A.G. Schaffhausen/Schweiz, Schw. Pat. 130605 (Zus. z. Schw. P. 128720); 130606; 130607, alle vom 16. 9. 1926; (D. Prior v. 4. 11. 1925; ferner die von Oxymethylfurfuryl-2-mercaptan mit Acetylpropionyl (Schw. P. 130608 gleichen Datums). Alle diese Produkte spalten sich wieder leicht in ihre Komponenten, besonders bei Zusatz von Keton- oder Mercaptan-Reagenzien.

T. Reichstein

(Chem. Institut, Basel/Schweiz)

H. Staudinger

(Chem. Institut, Freiburg/Br.)

Eingeg. am 20. März 1950.

[A 262]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Aachen

am 9. Februar 1950

K. E. SCHULTE, München: Beitrag zur Chemie der verzweigten Monocarbonsäuren.

Zur Charakterisierung verzweigtkettiger aliphatischer Säuren ist die Untersuchung monomolekularer Oberflächenfilme mit Erfolg heran gezogen worden. Die Größe des minimalen Flächenbedarfs gestattet Aussagen über die Konstitution verzweigtkettiger Säuren. Für α -alkylverzweigte Stearinsäuren bestimmte G. Weitze¹⁾ den minimalen Flächenbedarf und fand mit zunehmender C-Zahl der Seitenkette steigende Werte, und zwar nimmt der Flächenbedarf relativ rasch von C_1 bis C_4 , langsamer von C_4 bis C_8 zu und weist ab C_8 einen konstanten Wert auf. Auch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der durch H-Ionen katalysierten Veresterung der verzweigtkettigen Säuren mit Methanol läßt Rückschlüsse auf die Länge und Stellung der Seitenkette zu. Für die k -Werte der α -alkylverzweigten Stearinsäuren wurde verglichen mit der nicht verzweigten Säure eine Abnahme von k gefunden, wenn die Seitenkette bis 2 C-Atome enthält, während eine weitere Verlängerung der Seitenkette keine weitere Abnahme bedingt. Eine Methyl-Gruppe in β -Stellung übt einen größeren Einfluß auf k aus als eine solche in α -Stellung, während der k -Wert durch eine Äthyl-Gruppe in β -Stellung weniger als durch eine solche in α -Stellung beeinflußt wird. Eine Methyl- und Äthyl-Substitution am C_4 oder an einem der Carboxyl-Gruppen weiter entfernten C haben keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung. Es ist also durch die Messung von k möglich, zu entscheiden, ob eine Methyl- oder Äthyl-Gruppe am α - oder β -C-Atom oder an einem von der Carboxyl-Gruppe entfernter liegenden C sitzt und ob die Seitenkette in α - oder β -Stellung aus einem oder mehreren C-Atomen besteht. J. Cason²⁾ fand bei der Untersuchung der Hydrolyse der Säureamide methylsubstituierter Monocarbonsäuren mit 18 und 24 C-Atomen die gleiche Gesetzmäßigkeit. Gleichzeitige Methyl-Substitution am α - und β -C-Atom beeinflußt k stärker als eine Methyl-Gruppe an einem der beiden C alleine. Eine quantitative Bestimmung verzweigtkettiger Fettsäuren in einem Säuregemisch ist mit Hilfe dieser reaktionskinetischen Messungen nicht möglich. Für eine qualitative Deutung des Zusammenhangs von Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution kann außer einem sterischen Effekt die Deformation der Ladungsverteilung bedingt durch den positivierenden Einfluß der Kohlenwasserstoffreste bzw. die von H. A. Smith³⁾ postulierte Chelatringbildung bei aliphatischen Säuren mit mehr als 4 C-Atomen herangezogen werden. Sch. [VB 174]

¹⁾ Nature [London] 163, 406 [1949].

²⁾ J. org. Chemistry 14, 155 [1949].

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 61, 1963 [1939].

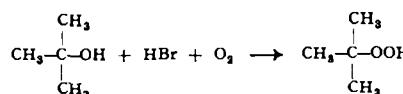
Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 15. Februar 1950

M. S. KHARASCH, Chicago: The Chemistry of Hydroperoxides¹⁾.

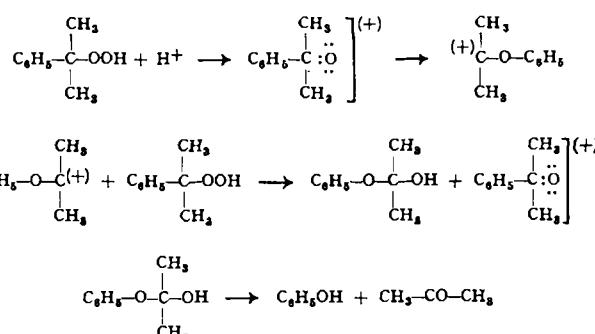
Eine schon längere Zeit bekannte Herstellungsmöglichkeit von Hydroperoxyden besteht in der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Hydroxyl-Verbindungen. Hydroperoxyde können ferner durch Oxidation von Olefinen dargestellt werden. Dabei tritt die -OOH-Gruppe am Kohlenstoffatom neben der Doppelbindung oder an einer durch eine andere Gruppe aktivierte Stelle ein.

Die dritte Gruppe von Reaktionen, die zu Hydroperoxyden führen, ist die in USA großtechn. viel verwendete „induced oxidation“ aliphatischer Kohlenwasserstoffe:



Es bildet sich eine Reaktionskette, die über ein freies Radikal verläuft.

Die Zersetzung der Hydroperoxyde erfolgt entweder nach einem Ionen-Mechanismus, oder durch Reagenzien, die direkt Sauerstoff in Freiheit setzen. So wird z. B. die Zersetzung von Cumylperoxyd durch kleinste Spuren von Säure katalysiert und verläuft wahrscheinlich nach dem Schema:



Diese Spaltung ist für synthetische Zwecke von Interesse, da sie die Herstellung von Verbindungen erlaubt, die sonst schwer zugänglich sind. So

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 391 [1949], 62, 32 [1950].