

# Bestimmung von Schwefel- und Chlor-Spuren in organischen Substanzen

Von Dr. R. WICKBOLD

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A. G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die die Verbrennung organischer Flüssigkeiten und Gase in sehr kurzen Zeiten ermöglicht. Anschließend wird auf die Bestimmung der in den Vorlagen anfallenden geringen Sulfat- bzw. Chlorid-Mengen eingegangen. Leistungsfähigkeit der Arbeitsweise und ihre Grenzen werden aufgezeigt.

An organische Substanzen, die katalytischen Prozessen unterworfen werden, müssen häufig hohe Reinheitsanforderungen gestellt werden. Vor allem können schwefel- und chlorhaltige Beimengungen erheblich stören und müssen daher laufend analytisch kontrolliert werden. Hierzu werden ganz allgemein größere Substanzmengen mit Luft oder Sauerstoff verbrannt und die Reaktionsgase durch geeignete Vorlagelösungen geleitet, in denen sich die gebildeten Sulfat- bzw. Chlorid-Spuren sammeln. Man bestimmt sie anschließend nach besonderen, den kleinen Mengen angepaßten Verfahren.

Mit den bisher gebräuchlichen Verbrennungsapparaten, von denen hier das Gerät nach *Grote und Krekeler*<sup>1)</sup> und die ASTM-Lampe<sup>2)</sup> genannt seien, ist die Verbrennung der großen Einwaagen so zeitraubend, daß man mit ihnen nur wenig Proben je Tag bearbeiten kann. In unserem Laboratorium wurde daher ein neuartiges Verbrennungsgerät hoher Leistung entwickelt.

## Die neue Apparatur

Wir ergänzten die von uns entwickelte Halogen-Verbrennungsapparatur<sup>3)</sup> durch einen Zusatzbrenner, der die Funktion hat, das flüssige Probegut anzusaugen und fein zerstäubt einer Hilfsflamme zuzuführen (Bild 1).

Die Apparatur entspricht in den Teilen 2–5 der Halogen-Verbrennungsapparatur und besteht wie diese in den thermisch beanspruchten Teilen aus Quarz. Teil 1 ist der neue Brenner, den wir seiner Aufgabe gemäß als Saugbrenner bezeichnen. Er ist durch Schliff mit dem Gerät verbunden und kann wahlweise gegen den normalen Brenner ausgetauscht werden. Der Saugbrenner besteht aus vier konzentrisch ineinander steckenden Röhren mit ihren Zuführungen. Das innerste Rohr, eine Kapillare, führt einen Teil des benötigten Sauerstoffs in die Flamme. Es wird vom Substanzrohr umschlossen, das am Brennerkopf eng anliegt, so daß nur ein kapillarer Ring verbleibt. Das Substanzrohr ist außerhalb des konzentrischen Teils rechtwinklig nach unten abgelenkt und taucht während des Betriebs in die aufzusaugende Flüssigkeit. Das nächste umschließende Rohr mit einer Zuführung von unten führt der Flamme das brennbare Gas zu. Da dieses schwefel-frei sein muß, verwendet man Wasserstoff. Das vierte und äußere Rohr, das ebenfalls von unten seine Gaszuführung hat, liefert den zur Verbrennung benötigten großen Sauerstoff-Überschuß. Beide Sauerstoff-Röhren werden über ein T-Stück aus einer Flasche gespeist. In den Teilstrom, der zu dem äußeren Sauerstoff-Rohr führt, legt man einen Regelhahn. Auf seine Funktion wird weiter unten noch näher eingegangen. Teil 2 ist das Flammenrohr, das in einen rechtwinklig nach unten abgelenkten Schlangenkühler übergeht. Das Flammenrohr ist von einem Kühlmantel umgeben. Während des Betriebes fließt ein kräftiger Kühlwasserstrom. Ohne diese Maßnahme würde das Flammenrohr sofort schmelzen. Die Kühlung verhindert außerdem den Angriff der häufig vorhandenen Alkali-Spuren auf das Quarzglas. Der Schlangenkühler endet in einem Schliff, an den die Vorlage 4 anschließt. Sie ist aus Jenaer Glas hergestellt und trägt zunächst einen Dreivegehahn 3, durch den die Vorlagelösung abgelassen werden kann. Im glatten senkrechten Teil ist eine Glasfritte G 1 eingeschmolzen. Das Volumen der Vorlage ist mit etwa 500 ml so groß gehalten, daß darin das reichlich anfallende Verbrennungswasser Platz hat. Der Reitmeyeraufsatz 5 fängt Flüssigkeitsspritzer ab. Sein unteres Zuführungsrohr ist angebohrt, damit das Spritzwasser zurücklaufen kann.

## Die Hilfsmittel für den Betrieb des Gerätes

Zum Betreiben der Apparatur benötigt man Sauerstoff, Wasserstoff und eine Saugpumpe. Die Gase entnimmt man über Reduzierventile aus Stahlflaschen, wobei Drucke von etwa 1 at für Sauerstoff und 0,1 at für Wasserstoff in Frage kommen. In die Wasserstoff-Zuführung schaltet man zweckmäßig eine grobporige Glasfritte ein. Sie verhindert ein etwaiges Zurückschlagen der Flamme bei Bedienungsfehlern. Die Saugpumpe, die man an den Reitmeyeraufsatz der Apparatur anschließt, soll eine Leistung von etwa 2000 l/h haben. Der maximal erreichbare Gastransport in der Apparatur liegt ohnehin niedriger, weil der Widerstand der Fritte und der Absorptionslösung überwunden werden muß. Eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe reicht hierfür nicht aus. Wohl aber lassen sich mehrere derartige Pumpen parallel schalten, wobei sich die Förderleistungen addieren. In Laboratorien, die mehrere Verbrennungsapparaturen betreiben müssen, empfiehlt sich die Aufstellung einer Wassertrennpumpe, an die die Geräte über einen Windkessel gemeinsam angeschlossen werden. Von Ölpumpen ist abzuraten, da sie durch die wasserdampfgesättigten Abgase, die aus Sauerstoff und Kohlendioxyd bestehen, korrodiert werden.

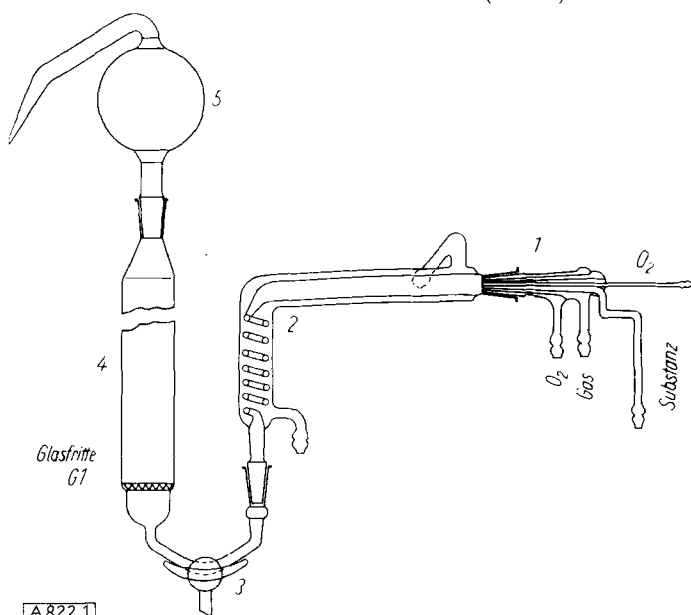


Bild 1

Verbrennungsapparatur zur Bestimmung von Halogen- und Schwefel-Spuren in organischen Substanzen (hergestellt von Heraeus-Quarzschmelze GmbH., Hanau/Main)

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 46, 106 [1933].

<sup>2)</sup> Amer. Soc. Testing Materials „Book of ASTM-Standards“ Method D 90–50 T.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 64, 133 [1952].

## Die Handhabung der Apparatur

Im folgenden sei eine Verbrennung mit der Apparatur beschrieben. Man füllt zunächst die Absorptionslösung in die Vorlage, wobei deren Hahn zur Apparatur hin geöffnet ist. Der Brenner ist in die Apparatur eingesetzt. Dann setzt man den Reitmeyer auf, schließt die Saugpumpe an und stellt mit Hilfe eines Strömungsmanometers einen Gastransport von 1200 l/h ein. Hierbei ist die Schlauchverbindung zur Sauerstoff-Flasche abgenommen, damit Luft angesaugt werden kann. Man nimmt dann den Brenner aus der Apparatur, stellt die Verbindung zur Sauerstoff-Flasche wieder her, öffnet deren Reduzierventil und regelt den Sauerstoff-Strom, wiederum unter Verwendung des Strömungsmanometers, auf 1000 l/h ein. Der in der Sauerstoff-Zuführung liegende Regelhahn ist dabei voll geöffnet. Zum Zünden der Flamme öffnet man das Wasserstoff-Reduzierventil. Das am Brennerkopf austretende Knallgasgemisch wird nun mit einem Gasanzünder gezündet. Man drosselt den Wasserstoff-Strom, bis die Flamme etwa 2–3 cm lang ist und führt den Brenner in den Schliß der Apparatur ein. Die Flamme brennt dann ruhig und nahezu farblos. Man reduziert sie noch um einiges auf etwa 1–2 cm Länge, schiebt dann die in einem Becherglas oder Erlenmeyerkolben befindliche flüssige Probe unter die Saugkapillare, bis diese auf den Boden des Gefäßes reicht. Die Zufuhr der Substanz läßt sich mittels des Hahnes regeln, der in der Zuführung des Sauerstoffs zum äußeren Rohr des Brenners liegt. Mit ihm läßt sich der Sauerstoff-Strom drosseln, wodurch sich das Vakuum im Flammenraum der Apparatur vergrößert. Es bewirkt, daß mehr Flüssigkeit durch die Substanzkapillare aufsteigt. Man kann so die Flammenlänge immer weiter steigern, bis sie den ganzen Raum des Flammenrohrs einnimmt. Bei Substanzen mit hohem Kohlenstoff-Gehalt (Benzol, Styrol) beobachtet man dabei die Flammenspitze. Sobald sie sich rötlich verfärbt, reicht der gedrosselte Sauerstoff nicht mehr zur restlosen Verbrennung aus und es kann zur Rußbildung kommen. Man öffne in diesem Falle sofort den Sauerstoff-Regelhahn wieder ein wenig. Damit hat man die für derartige Substanzen größtmögliche Verbrennungsgeschwindigkeit eingestellt. Als Anhaltspunkt für die Leistung eines guten Brenners möge dienen, daß er unter den beschriebenen Bedingungen etwa 100 ml Benzol in 20 min verbrennen kann. Sauerstoffhaltige Substanzen wie Alkohole, Ester, Ketone usw. lassen sich noch schneller durchsetzen.

Nachdem die Substanz aufgesaugt ist, spült man das Probengefäß mit einem analysenreinen Lösungsmittel nach und läßt auch dieses aufsaugen. Hierfür haben sich Methanol und Aceton bewährt. Nachdem auch die Spülflüssigkeit aufgesaugt und verbrannt ist, bricht man die Verbrennung ab. Hierzu wird zunächst der Regelhahn in der Sauerstoff-Zuführung wieder voll geöffnet und dann das Wasserstoff-Ventil geschlossen, worauf die Hilfsflamme erlischt. Man zieht den Brenner aus der Apparatur und stellt auch den Sauerstoff-Strom ab. Dann spült man das Flammenrohr mit destilliertem Wasser aus, das mit in die Vorlage gesaugt wird. Danach wird auch die Saugpumpe abgestellt. Man läßt anschließend die Vorlagelösung ab und spült Reitmeyer und Vorlage nach.

## Die Vorlagelösung

Bei der ungewöhnlichen Geschwindigkeit, mit der die Verbrennungsgase durch die Vorlage transportiert werden, war zu prüfen, ob die Oxyde des Schwefels und der Chlorwasserstoff — die Reaktionsprodukte, um die es geht — noch quantitativ absorbiert werden. Als Vorlagelösung für die schwefelhaltigen Gase wählten wir 50 ml destilliertes Wasser und 0,5 ml Wasserstoffperoxyd 30%. In der Apparatur verbrannten wir Styrol-Proben, denen wir steigende Mengen Thiophen zumischten und bestimmten die in der Vorlage zurückgehaltene Schwefelsäure. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse wieder:

mg S/kg		% Fehler
gegeben.	gef.	
11,6	11,7 11,6	+ 1 ± 0
108	106 110	– 2 + 2
1170	1093 1102	– 7 – 6
11300	8960 10120	–21 –10

Tabelle 1

Die Absorption der Schwefeloxyde aus den Verbrennungsgasen

Die Ergebnisse zeigen, daß die Apparatur, derart betrieben, für Makro-Schwefelbestimmungen ungeeignet ist. Mit steigendem  $\text{SO}_2$ - bzw.  $\text{SO}_3$ -Gehalt der Verbrennungsgase wird deren Absorption zunehmend unvollständiger. In dem uns interessierenden Spurengbiet ist die Absorption jedoch sehr befriedigend. Man kann im Bereich von 1–100 mg S/kg, soweit es die Absorption betrifft, eine Genauigkeit von mindestens  $\pm 2\%$  erwarten. Höhere Gehalte kann man genauer bestimmen, wenn man die Probe mit einem schwefel-freien Lösungsmittel hinreichend verdünnt.

Es war nun zu prüfen, ob auch der aus Chlor-Spuren gebildete Chlorwasserstoff quantitativ durch Wasser absorbiert wird. Normalerweise würde man eine natronalkalische Lösung vorlegen. Diese ist aber nicht geeignet, wenn Schwefel- und Chlor-Spuren nach einer Verbrennung gleichzeitig aus der Vorlagelösung bestimmt werden sollen, da vorgelegtes Alkali die Sulfat-Bestimmung stören würde. Glücklicherweise zeigte sich, daß die Absorption kleiner Mengen Salzsäure aus den Verbrennungsgasen auch in reinem Wasser quantitativ gelingt. Erst bei Gehalten oberhalb 1% Cl in den Substanzen empfiehlt es sich, der Vorlage 10 ml 1n-Natronlauge zuzufügen. Dieser Bereich interessiert hier aber nicht. Belegzahlen werden in Tabelle 2 mitgeteilt.

An dieser Stelle sei ein kurzer Hinweis gestattet, welche Reaktionsprodukte die Verbindungen der anderen Halogene nach dem Passieren der Knallgasflamme ergeben. Fluor-Verbindungen geben analog Fluorwasserstoff, der zweckmäßig in einer alkalischen Vorlage absorbiert wird. Brom-Verbindungen liefern teils Bromwasserstoff, teils freies Brom, so daß hier eine alkalische Vorlage angezeigt ist, die gleichzeitig Wasserstoffperoxyd zur Reduktion enthält. Jod-haltige Verbindungen gehen bevorzugt in Jodpentoxyd über, das sich bereits im Flammenrohr ablagert. Es wird zweckmäßig mit Thiosulfat-Lösung herausgelöst. Da auch etwas freies Jod entsteht, wird man ebenfalls Thiosulfat-Lösung in die Vorlage geben. Dieses unterschiedliche Verhalten der Halogene ist also zu beachten, wenn die Methode auch auf sie ausgedehnt werden soll.

## Die photometrische Bestimmung des Sulfats

Wie schon erwähnt, befindet sich der Schwefel der Probe nach der Verbrennung als Schwefelsäure in der Vorlage. Ihre alkalimetrische Bestimmung ist jedoch nicht möglich, da die chlor-haltigen Verunreinigungen Salzsäure ergeben, die sich ebenfalls in der Vorlage sammelt. Schließlich entstehen in der Knallgasflamme aus stickstoff-haltigen Verunreinigungen — selbst aus geringen Beimengungen von Stickstoff im verwendeten Sauerstoff — Stickoxyde, die durch das plötzliche Abkühlen der Verbrennungsgase weitgehend erhalten bleiben und in der Vorlage als Salpetersäure erscheinen. Es kommt daher nur eine spezifische Reaktion des Sulfat-Ions in Frage. Wir entwickelten hierfür die schon früher ausführlich beschriebene photometrische Trübungstitration<sup>4)</sup> mit Bariumchlorid: In etwa 90proz. Methanol reagieren Sulfat- und Barium-Ionen miteinander unter momentaner Ausfällung von Bariumsulfat. Die Form des Niederschlags und damit seine Lichtabsorption läßt sich durch bestimmte Neutralsalze erheblich beeinflussen. So wirkt eine Kombination von Magnesium- und Ammoniumchlorid verstärkend auf die Trübung. Man titriert die mit diesen Zusätzen versehene methanolische Lösung mit sehr verdünnter Bariumchlorid-Lösung und beobachtet dabei die Zunahme der Bariumsulfat-Trübung. Trägt man die jeweils gemessene Extinktion gegen

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 65, 159 [1953].

den Reagensverbrauch auf, so erhält man Kurven, die im Äquivalenzpunkt einen gut auswertbaren Knick zeigen (Bild 2).

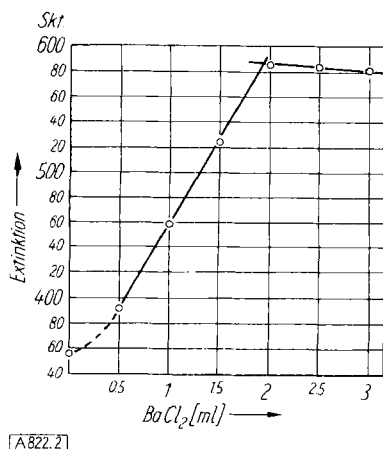


Bild 2  
Trübungstitration von 300 γ SO<sub>4</sub> bzw. 100 γ S

Der Übergang von wäßriger auf vorwiegend methanolische Lösung erfordert, daß man die Vorlagelösung zuvor eindampft. Hierbei fügt man etwas Natriumchlorid zu, um die freie Schwefelsäure als Natriumsulfat zu fixieren. Der günstigste Arbeitsbereich der Titration liegt zwischen 100 bis 600 γ S in absoluter Menge. Kleinere Mengen bis etwa 10 γ S lassen sich noch hinreichend genau titrieren, wenn man 100 γ S vorgibt und hernach rechnerisch berücksichtigt. Der methodische Fehler der Titration liegt unter  $\pm 2\%$ .

#### Die photometrische Messung des Chlorids

Im Gegensatz zur Sulfat-Bestimmung, bei der wir die mit Reagensüberschuß erzielte Trübung nicht direkt messen können, lassen sich Silberchlorid-Trübungen so gut reproduzieren, daß die Chlorid-Bestimmung als einfache Extinktionsmessung gelingt. Störungen durch Fremdelektrolyte — im vorliegenden Falle kommen nur Schwefelsäure und Salpetersäure in Betracht — lassen sich sehr einfach durch Zugabe größerer Mengen Neutralsalze ausschalten. Sie verstärken außerdem die Silberchlorid-Trübung beträchtlich. Das Reagens, das wir zur Erzeugung der Trübung verwenden, enthält neben Silbernitrat und Salpetersäure die Nitrate von Natrium, Magnesium und Aluminium. Im Bereich von 0–200 γ Cl pro 50 ml Volumen ist die im Photometer gemessene Extinktion dem Chlorid-Gehalt proportional, sofern man die Messung eine Stunde nach dem Ansetzen vornimmt. Die in der Vorlage befindlichen kleinen Mengen Wasserstoffperoxyd beeinträchtigen die Messung nicht. Tabelle 2 zeigt Ergebnisse von Testverbrennungen, an die die obige Trübungsmessung angeschlossen wurde. Es

Lösung	Cl ber. mg/kg	Cl gef. mg/kg	% Fehler	Meß- verfahren
1 = reines Aceton	0	0,5	Blindwert	photo- metrisch
2	2,2	2,0 2,3	- 10 + 5	
3	19,3	18,8 18,4	- 2,6 - 4,7	
4	145	147 143	+ 1,4 - 1,4	
5	1260	1260 1247	$\pm 0$ - 1,0	maßana- lytisch
6	9740	9750 9764	+ 0,1 + 0,2	

Tabelle 2  
Chlor-Bestimmung in Testmischungen

wurden Aceton-Proben verbrannt, denen steigende Mengen Chlorparaffin zugesetzt worden waren. Zur Ermittlung des Blindwertes wurde das reine Aceton verbrannt.

Die errechneten Fehler entsprechen unseren mehrjährigen Erfahrungen, nach der Gehalte bis 10 mg Cl/kg mit  $\pm 10\%$ , Gehalte von 10–100 mg Cl/kg mit höchstens  $\pm 5\%$  und Gehalte zwischen 100–250 mg Cl/kg mit etwa  $\pm 2\%$  Fehler bestimmt werden können. Die photometrische Chlorid-Bestimmung wurde in ihren Einzelheiten bisher noch nicht beschrieben. Es wird daher eine kurze Vorschrift angefügt.

#### Photometrische Bestimmung geringer Chlorid-Mengen

##### I. Benötigte Hilfsmittel:

1. Geräte: Lichtelektr. Kolorimeter mit Schottfilter BG 12 und 30 mm Küvetten.

2. Reagentien:

Nitrat-Gemisch:

850 g NaNO<sub>3</sub> p. a.; 320 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O p. a.; 315 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O; 85 g AgNO<sub>3</sub> p. a. werden gemeinsam in etwa 3 l dest. oder entsalztem Wasser gelöst. Eine durch Chlorid-Spuren bedingte Trübung entfernt man durch Zugabe von etwa 10 g Aktivkohle. Nach gutem Schütteln filtriert man durch ein gründlich gewaschenes Faltenfilter. Zum klaren Filtrat gibt man 1250 ml Salpetersäure p. a. (d = 1,4) und füllt das Ganze mit dest. Wasser auf 5 l auf. Die Lösung bewahrt man in brauner Flasche auf.

Chlorid-Testlösung:

Die Lösung, die in 20 ml genau 200 γ Cl<sup>-</sup> enthält, wird über eine Zwischenverdünnung bereitet: 165 mg Natriumchlorid p. a. löst man in einem 250 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. 25 ml daraus verdünnt man in einem 1000 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf.

##### II. Arbeitsvorschrift:

1. Vorbereitung: Vorlagelösung und Waschwasser werden in einen 250 ml-Meßkolben abgelassen und zur Marke aufgefüllt. Einen aliquoten Teil, der bis zu 200 γ Cl enthalten soll — jedoch nicht mehr als 45 ml — bringt man in einen 50 ml-Meßkolben, verdünnt, wenn notwendig, auf etwa 40 ml, gibt 5 ml Nitrat-Gemisch hinzu und füllt zur Marke auf. Parallel dazu werden eine Blindwertlösung und ein 200 γ-Test angesetzt. Bei der Blindwertlösung werden 5 ml Nitrat-Gemisch mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Für den 200 γ-Test wendet man 20 ml Chlorid-Testlösung an, verdünnt auf etwa 40 ml, setzt 5 ml Nitrat-Gemisch zu und füllt zur Marke auf. Die Ansätze werden eine Stunde lang im Dunkeln aufbewahrt und dann gemessen.

2. Trübungsmessung: An das lichtelektrische Kolorimeter (z. B. Lange-Kolorimeter oder Kortüm-Photometer) wird ein Multiflexgalvanometer angeschlossen, dessen lineare Skala durch eine Extinktionsskala ersetzt ist. (Die Skalen lassen sich einfach austauschen). In das Kolorimeter wird das Schottfilter BG 12 eingesetzt. Dann füllt man eine 30 mm Küvette mit Blindwertlösung und bringt sie in den Strahlengang. Durch Betätigung der Abgleichvorrichtungen (Blenden, Potentiometer) stellt man am Galvanometer die Extinktion Null ein. Dann füllt man eine zweite 30 mm-Küvette mit der 200 γ-Testlösung, bringt sie in den Strahlengang und regelt deren Extinktionswert auf 0,400 ein. Durch mehrfaches Nachstellen, das im einzelnen aus der Bedienungsanleitung für das betr. Gerät hervorgeht, erreicht man, daß die Blindwertlösung reproduzierbar die Extinktion 0 und die 200 γ-Testlösung die Extinktion 0,400 zeigt. Nachdem das Gerät auf diese Weise geeicht wurde, werden die Ansätze in die Küvette gefüllt und gemessen. Die abgelesenen Extinktionen sollen zwischen 0 und 0,400 liegen.

3. Berechnung: Die Extinktion 0,400 entspricht einer Chlorid-Menge von 200 γ im Meßkolben. Man erhält daher die Chlorid-Menge in γ je Meßkolben, wenn man die gemessene Extinktion mit 500 multipliziert. Der erhaltene Wert muß sodann noch unter Berücksichtigung des angewendeten Volumens und der Einwaage auf mg/kg umgerechnet werden.

#### Verbrennung von Gasen und festen Substanzen

Gasförmige Substanzen bringt man in entsprechend große Probengefäße, von denen man gegebenenfalls auch mehrere hintereinander schalten kann und schließt sie über eine grobporige Fritte an die Substanzkapillare des Brenners an. Über den zweiten Hahn des Probengefäßes läßt man Stickstoff nachströmen, der über eine Tauchung (etwa

200 mm WS) einer Stahlflasche entnommen wird. Das Gas ist durchgesetzt, wenn die vorübergehend leuchtende und vergrößerte Flamme wieder auf ihre ursprüngliche Länge zurückgegangen und farblos geworden ist. Man läßt noch einige Minuten Stickstoff nachströmen und bricht dann die Verbrennung ab. Flüssiggasproben können direkt aus kleinen Probestahlflaschen über ein Reduzierventil angeschlossen werden. Durch Wägen der Flasche vor und nach der Verbrennung erhält man die Einwaage.

Feste Substanzen werden zuvor in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Sollte das Lösungsmittel selbst geringe Schwefel- oder Chlor-Mengen enthalten, so bestimmt man diese für sich und setzt sie entsprechend in Rechnung.

Schließlich sollen noch einige Gefahrenquellen für die Apparatur genannt werden. Phosphor-haltige Substanzen sollte man nicht darin verbrennen. Sie ergeben als

Verbrennungsprodukt Phosphorpentoxyd, das sich in unmittelbarer Nähe der Flamme, also auch am Brennerkopf, ablagert. Hier haben wir den einzigen Teil des Gerätes, der beim Betrieb bis auf Rotglut erhitzt wird. Dabei kann sich zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  ein niedrig schmelzendes Eutektikum bilden, wodurch der Brenner zerstört wird. Der heiße Brennerkopf wird ferner auch durch Alkali angegriffen. Die häufig vorhandenen Natrium-Spuren in den Substanzen bewirken bereits einen langsamen Verschleiß. Er ist aber tragbar. Wir rechnen mit rund 2000 Verbrennungen, ehe die Alkali-Korrosion am Brennerkopf merklich wird. Sie äußert sich im Brüchigwerden des Materials. Weniger schwerwiegend sind Ablagerungen von Schwermetalloxyden am Kopf des Brenners. Sie lassen sich durch Eintauchen in Salpetersäure wieder entfernen.

Eingegangen am 30. April 1957 [A 822]

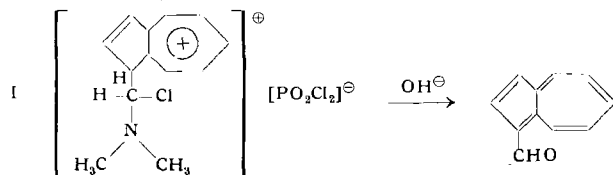
## Zuschriften

### Synthese von Azulen-aldehyden und -ketonen\*)

Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. C. BERNHARD  
Chemisches Institut der Universität Marburg

Die soeben erschienene kurze Mitteilung von W. Treibs und Mitarbeitern<sup>1)</sup> über die Synthese der Aldehyde und Nitrile des Guaj-, Isogua- und Vetic-azulens veranlaßt uns zur vorläufigen Bekanntgabe von Ergebnissen, die wir im Laufe des letzten Jahres erzielen<sup>2)</sup>.

Eine Aldehyd-Gruppe ist in die 1- oder 3-Stellung von Azulenen leicht einzuführen, wenn man zu der Lösung eines Azulens in Dimethylformamid Phosphoroxychlorid gibt (Vilsmeier-Reaktion). In der Kälte entsteht zunächst ein violett bis rotes Azuleniumsalz, welches in einzelnen Fällen isoliert wurde (I). Alkalische Hydrolyse liefert den Azulen-aldehyd-(1 bzw. 3) in 90–95% Ausbeute (ber. auf Azulen).



Verwendet man anstelle von Dimethylformamid z. B. N-Dimethyl-acetamid oder Benzamid, so gelangt man, ebenfalls mit guten Ausbeuten, zu Azulen-ketonen. Phosphoroxychlorid kann durch  $\text{PCl}_5$ , Phosgen, Thionylchlorid und andere saure halogenhaltige Kondensationsmittel ersetzt werden.

So wurde erstmals das Lactarviolin (4-Methyl-7-isopropenyl-azulen-aldehyd-(1)) des echten Reizkers (*Lactarius deliciosus* L.)<sup>3)</sup> aus 4-Methyl-7-isopropenyl-azulen (durch Umsetzung<sup>4)</sup> von Cyclopentadien-Natrium mit N-Methyl-3-isopropenyl-pyridiniumbromid zum 7-Isopropenyl-azulen und Einführung der Methyl-Gruppe in die 4-Stellung<sup>5)</sup> mit Lithium-methyl) synthetisiert. Ferner haben wir dargestellt:

Verbindung	Fp °C	Fp °C Semicarbazon	Absorptions- maxima mμ
Azulen-aldehyd-(1)	violett. Öl	213–214 (Zers.)	647f 586f 540f
1-Methyl-azulen-aldehyd-(1)	72–73	209–210	690m 621m 569f
4,6,8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)	106–107	231–233	610s 517f
Guajazulen-aldehyd-(3)	85–86	194–195	680s 568f
Lactarviolin	57–58	Zers. > 155	633m 577f 538f
1-Acetyl-azulen	violett. Öl	229–230	657f 598f 554f

Alle diese Aldehyde sind recht beständig, lösen sich leicht in verd. Mineralsäuren und liefern mit Säuren (unter Feuchtigkeitsabschluß) oder Alkylierungsmitteln (z. B. Triäthylloxoniumfluorborat,

Dimethylsulfat) gut kristallisierte, gelb- bis orangefarbige Salze (II)<sup>6)</sup>:

Die Synthese von Azulen-dialdehyden-(1,3) ist in ähnlicher Weise möglich. Auch wurden die Azulen-aldehyde und -ketone durch verschiedene Reaktionen in eine ganze Reihe weiterer Produkte umgewandelt, worüber demnächst im einzelnen berichtet werden soll.

Eingegangen am 10. Juli 1957 [Z 489]

\*) Anm. b. d. Korr.: Vorgetragen auf dem XVI. IUPAC-Kongreß in Paris 1957. <sup>1)</sup> Naturwissenschaften 44, 352 [1957] (vom 4. 7. 1957). – <sup>2)</sup> Zum Patent angemeldet. – <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 333 [1935]. – <sup>4)</sup> K. Hafner, diese Ztschr. 67, 302 [1955]. – <sup>5)</sup> K. Hafner u. H. Weides, diese Ztschr. 67, 302 [1955]; Liebigs Ann. Chem. 606, 90 [1957]. – <sup>6)</sup> Vgl. E. Heilbronner u. R. W. Schmid, Helv. chim. Acta 37, 2018 [1954].

### Cyclopentadienyl-thallium

Von Dr. H. MEISTER\*)

Wissenschaftliches Laboratorium  
der Chemischen Werke Hüls A. G.

Cyclopentadien gibt mit Thalliumhydroxyd oder Thalliumsalzen in Gegenwart von Alkalien in wäßriger Lösung praktisch quantitativ Cyclopentadienylthallium<sup>1)</sup>, das bei 0 °C in farblosen, in der Wärme bei etwa 60 °C in schwach gelben Nadeln kristallisiert (schwache Thermochromie). In Wasser ist es praktisch unlöslich, in warmem Methanol, Aceton, Pyridin u. a. mäßig löslich. Es ist bei 0 °C mehrere Wochen haltbar; durch Erhitzen kann es nicht zum Schmelzen gebracht werden, sublimiert aber bei 10 Torr und 100–110 °C zu 80% über.

Beim Erwärmen mit verd. Säuren tritt Hydrolyse ein unter Rückbildung von Cyclopentadien. Zum Unterschied von den bekannten Metallverbindungen des Cyclopentadiens<sup>2)</sup>, die durch Umsetzung der Metallhalogenide mit der Alkali- oder der Grignard-Verbindung des Cyclopentadiens erhalten werden, reagiert Thalliumhydroxyd in wäßriger Lösung bei 0 bis 20 °C unmittelbar mit Cyclopentadien. Dadurch kann Thallium als Cyclopentadienylthallium-Verbindung von anderen Metallen abgetrennt und durch Spaltung mit verd. Säuren in das Thalliumsalz übergeführt werden. Bei Anwesenheit von Kupfer, Silber oder Quecksilber, die in wäßrig alkalisch-ammoniakalischer Lösung ebenfalls durch Cyclopentadien gefällt werden<sup>3)</sup>, ist der Zusatz einer entsprechenden Menge eines Alkalicyanids notwendig; dadurch werden diese Metalle komplex gebunden und ihre Fällung verhindert. Es können auf diese Weise Thalliumsalze von hoher Reinheit hergestellt werden.

Infolge der sehr geringen Löslichkeit von Cyclopentadienylthallium in Wasser kann Thalliumhydroxyd noch in einer Verdünnung von 1:30000 mit Cyclopentadien gefällt werden. In dieser Verdünnung ist zur vollständigen Ausfällung ein Überschuß von Kaliumhydroxyd, etwa 10 mg KOH auf 1 mg Thalliumhydroxyd, erforderlich.

Die Umsetzung von Cyclopentadien mit Thalliumhydroxyd ist eine spezifische Reaktion, die sowohl zum Nachweis von Cyclopentadien als auch von Thallium sehr gut geeignet ist.

In eine durch Erwärmen hergestellte Lösung von 25 g Thallium(I)-sulfat (Überschuß) und 10 g Kaliumhydroxyd in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gibt man bei Zimmertemperatur 5 g Cyclopentadien und schüttelt