

Hierfür sind zwei Deutungen vorgeschlagen worden. R. Schlögl<sup>17)</sup> betrachtet das Innere des Austauschers als ein Feld von Potentialtöpfen, in dem sich die Gegenionen bewegen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Gegenionen ist in den Töpfen, d. h. in der Nähe der Fest-Ionen, größer als zwischen den Töpfen. Mit Erhöhung der Konzentration der Lösung dringen zusätzliche Gegenionen und Coionen in den Austauscher ein; die Coionen wirken als Potentialtöpfe hoher Beweglichkeit und erhöhen daher die Übertrittswahrscheinlichkeit der Gegenionen von Fest-Ion zu Fest-Ion. Für Austauscher inhomogener Struktur, in denen Inseln hoher Fest-Ionenkonzentration in Bereiche niedriger Fest-Ionenkonzentration eingebettet liegen, ist nach K. S. Spiegler<sup>28)</sup> eine andere Deutung möglich: mit dem Eindringen zusätzlicher Gegenionen und Coionen wächst die Konzentration beweglicher Ionen in den Bereichen niedriger Fest-Ionenkonzentration relativ rasch an, und damit erhöht sich die Übertrittswahrscheinlichkeit für Gegenionen zwischen den Inseln hoher Fest-Ionenkonzentration.

Über die gegenseitige Beeinflussung der Beweglichkeit von Ionen in Austauschern liegt bisher verhältnismäßig wenig Material vor. Ergebnisse von B. A. Soldano<sup>22)</sup> deuten darauf hin, daß i. a. die Anwesenheit eines langsameren Ions den Selbstdiffusionskoeffizienten erniedrigt und die Anwesenheit eines schnelleren Ions den Selbstkoeffizienten erhöht. Es ist allerdings möglich, daß diese Erscheinung nur auf einer Änderung des Quellungsstands beruht. Betrachten wir als Beispiel die gegenseitige Beeinflussung von Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup>. Das in hydratisiertem Zustand kleinere Ion K<sup>+</sup> ist im Austauscher das schnellere. Ein mit K<sup>+</sup> beladener Austauscher weist zwar einen geringeren Wassergehalt als ein mit Na<sup>+</sup> beladener auf, er enthält jedoch mehr „freies“ Wasser (Hydratwasser nicht eingerechnet). Es ist daher naheliegend, daß der Selbstdiffusionskoeffizient von Na<sup>+</sup> mit wachsendem Gehalt des

Austauschers an K<sup>+</sup> und folglich wachsendem Gehalt an freiem Wasser zunimmt.

Wenn auch bisher noch keine zuverlässige Methode existiert, die Größe der Selbstdiffusionskoeffizienten im Austauscher vorauszuberechnen, so gestattet doch — falls es sich nicht gerade um einen ausgefallenen Austauschertyp handelt — das vorliegende experimentelle Material ziemlich sichere Analogieschlüsse. Für eine grobe Näherung kann als Interdiffusionskoeffizient das geometrische Mittel der Selbstdiffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen angenommen werden. Einsetzen dieses Interdiffusionskoeffizienten in (1) gibt Aufschluß darüber, ob Film-Kinetik oder Gel-Kinetik zu erwarten ist. Mit Hilfe von (5), (7) bzw. (8) kann dann die Reaktionsdauer größenordnungsmäßig vorausgesagt werden. Angesichts der Unvollkommenheit der Theorie erscheint die Benutzung komplizierterer Formeln in den meisten Fällen kaum gerechtfertigt.

Zeichenerklärung:

C	Konzentration (Mol/l)	V	Volumen der Lösung
D <sub>i</sub>	Diffusionskoeffizient der Ionensorte i	$\bar{V}$	Volumen des Austauschers
D	Interdiffusionskoeffizient	x	Ortskoordinate (radialer Abstand vom Kornmittelpunkt)
F	Faraday-Zahl	X	Fest-Ionenkonzentration (Mol/l gequollenen Austauschers)
Q	Menge eines Ions im Austauscher (Mol)	$z_i$	Wertigkeit des Ions i
r	Kornradius	$\rho$	Filmdicke
R	Gaskonstante	$\varphi$	elektrisches Potential
t	Zeit	$\varnothing_i$	Fluß der Ionensorte (Mol cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> )
T	absolute Temperatur		

Indices A und B beziehen sich auf Gegenionen, i auf ein beliebiges Ion. Quergestrichene Größen beziehen sich auf das Innere des Austauschers. Konzentrationsangaben  $\bar{C}$  beziehen sich auf die Volumeneinheit gequollenen Austauschers.

Eingegangen am 17. August 1956 [A 754]

#### Analytisch-technische Untersuchungen

## Papierchromatographische Analyse von Carbonsäureester-Gemischen sowie deren Anwendung zur Untersuchung von Aromastoffen

### 2. Mitteilung über Eisen(III)-Hydroxamsäure-Komplexe

Von Dr. ERNST BAYER und K. H. REUTHER

Forschungs-Institut für Rebenzüchtung, Abteilung Biochemie und Physiologie, Geilweilerhof über Landau

Carbonsäureester werden zu den entsprechenden Hydroxamsäuren umgesetzt und als Eisen(III)-hydroxamsäure-Komplexe auf Eisen(III)-chlorid-imprägniertem Papier getrennt. Durch photometrische Gehaltsmessung der eluierten violetten Komplexverbindungen lassen sich die Carbonsäureester mit Hilfe von Eichkurven quantitativ im Mikromaßstab bestimmen. Anwendungen des Verfahrens zur Bestimmung und Trennung der Ester in Fruchtaromen, Fetten und Weinbukettstoffen werden beschrieben.

In vielen künstlichen und natürlichen Aromen sind Ester aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren wichtige Bestandteile. Meist treten Ester-Gemische auf, deren qualitative und quantitative Zusammensetzung für Duft und Geschmack mitverantwortlich sind. Da diese Verbindungen in geringer Konzentration vorliegen, ist eine quantitative Trennung und Bestimmung im Mikromaßstab notwendig.

Carbonsäureester lassen sich nach Feigl<sup>1)</sup> durch Überführung in Hydroxamsäuren und Bildung rotbrauner bis rotvioletter Eisen(III)-hydroxamsäure-Komplexe auf der Tüpfelplatte qualitativ nachweisen. Wir haben die Komplexbildung zwischen Eisen(III)-Salzen und Hydroxamsäuren eingehend untersucht und drei definierte

<sup>1)</sup> F. Feigl: Qualitative Analysis by Spot Tests, Elsevier, New York 1946.

Typen von Eisen(III)-Komplexen erkannt<sup>2)</sup>: einen rotbraunen in Wasser schwer löslichen Komplex (λ<sub>max</sub> = 435 mμ) mit drei Hydroxamsäure-Resten je Eisen-Atom, wie er schon von R. F. Weinland und G. F. Baier<sup>3)</sup> als Struktur für die Eisen(III)-hydroxamate vorgeschlagen worden war und darüber hinaus einen roten (λ<sub>max</sub> = 495 mμ) und einen violetten Komplex (λ<sub>max</sub> = 530 mμ). Von diesen Studien ausgehend, wurde eine photometrische Mikrobestimmung von Acyl-Gruppen ausgearbeitet<sup>4)</sup>, die für Ester aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren allgemein anwendbar ist. Das Verfahren beruht auf der Spaltung der Ester mittels Hydroxylamin zu den Hydroxamsäuren der Säurekomponente und der spektrophotometrischen Messung der mit Eisen(III)-Salz gebildeten violetten Hydroxamsäure-Komplexe.

K. und R. M. Fink<sup>5)</sup> haben freie, niedere Carbonsäuren als Hydroxamsäuren papierchromatographisch getrennt und deren Lage durch Besprühen mit Eisen(III)-salz-Lösung kenntlich gemacht. Monocarbonsäuren mit mehr als vier C-Atomen und aromatische Carbonsäuren sind nach unseren Erfahrungen auf diese Weise schwer trennbar. Die von F. Micheel und H. Schweppe<sup>6)</sup> zur Analyse höherer Fettsäuren empfohlene Auftrennung der Hydroxamsäuren auf acetyliertem Papier liefert nur ab C<sub>5</sub>-Carbonsäuren gute Resultate. Über die quantitative Bestimmung der auf dem Papier getrennten Hydroxamsäuren ist bisher nichts bekannt. — Gute Trennung der aus den C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Carbonsäureestern hergestellten Hydroxamsäuren werden nun erzielt, wenn man diese als Eisen(III)-Komplexe chromatographiert. Zur quantitativen Messung werden die Eisen(III)-Komplexe eluiert und deren Konzentration photometrisch bestimmt. Das hier beschriebene Verfahren läßt sich zur Bestimmung der Carbonsäureester in künstlichen und natürlichen Fruchtaromen, Fetten, Weinbukettstoffen und dgl. anwenden.

### Umsetzung der Ester mit Hydroxylamin und papierchromatographische Trennung

Da die Reaktion der Carbonsäureester mit Hydroxylamin zu Hydroxamsäuren nicht vollständig verläuft, müssen, insbes. bei der quantitativen Bestimmung, konstante Spaltungsbedingungen gewählt werden<sup>4)</sup>. In ätherischer Lösung erreicht der Umsatz bei 25 ± 1 °C nach längstens 20 min seinen Gleichgewichtszustand. Zur Darstellung der Hydroxamsäuren gibt man zu der ätherischen Ester-Lösung, die bei quantitativen Bestimmungen

mindestens 3·10<sup>-6</sup> Mol Ester enthalten soll, das unmittelbar vor jeder Reaktion gemäß der Beschreibung im Versuchsteil dargestellte Hydroxylamin-Reagens. — Um Verdampfungsverluste zu vermeiden, ist es bei den zum Teil sehr leicht flüchtigen Carbonsäureestern notwendig, das Reaktionsgefäß sofort nach Zugabe des Reagens dicht zu verschließen. Es bedarf der besonderen Aufmerksamkeit des Experimentators mit solchen niedrigsiedenden Substanzen im Mikromaßstab quantitativ zu arbeiten. Die nach der Umsetzung durch sofortige Neutralisation erhaltenen Hydroxamsäuren sind nicht mehr flüchtig und können durch Verdampfen des Äthers angereichert werden. Von den so erhaltenen Lösungen verwendet man aliquote Anteile zur Papierchromatographie, die bei quantitativen Bestimmungen 100–2000 γ und bei qualitativen Analysen 2–20 γ Ester entsprechen sollen.

Am besten bewährt hat sich die papierchromatographische Auftrennung der aus den aliphatischen und aromatischen Carbonsäureestern hergestellten Eisen(III)-hydroxamate. Wegen der geringen Stabilität dieser Komplexe kommen Säure- und Alkali-haltige Steigflüssigkeiten nicht in Betracht. Als Lösungsmittelgemisch wird deshalb Butanol/Dimethylformamid<sup>7)</sup>/Wasser verwendet. Zudem werden die Komplexe auf mit Eisen(III)-chlorid präpariertem Papier getrennt, das wir unseres Wissens erstmals für chromatographische Zwecke empfehlen (Herstellung im Versuchsteil beschrieben). Die chromatographische Trennung der intensiv gefärbten Hydroxamsäure-eisen(III)-Verbindungen kann bei dieser Methode laufend verfolgt werden. Es lassen sich noch bis zu 2 γ Ester qualitativ erkennen. Nach maximal 20-stündiger Laufzeit sind die Eisen(III)-hydroxamate aus aliphatischen C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Carbonsäureestern und aus den aromatischen Carbonsäureestern gut getrennt, wie aus den R<sub>F</sub>-Werten (Tabelle 1) und aus Bild 1a ersichtlich ist. — Höhere Fettsäureester sind nach unserer Methode nicht mehr zu unterscheiden. Die Eisen(III)-Komplexe der Salicylhydroxamsäure und der Zimthydroxamsäure, deren R<sub>F</sub>-Werte mit den entsprechenden violettroten Isovaleriansäure- bzw. Capronsäure-Derivaten zusammenfallen, sind an ihrer blauen Farbe erkennbar.

Bei einer Trennung der Hydroxamsäuren selbst werden, insbes. bei den aromatischen und höheren aliphatischen Carbonsäure-Abkömmlingen, wesentlich ungünstigere Resultate erzielt, wie die Zusammenstellung der R<sub>F</sub>-Werte für verschiedene Lösungsmittelgemische in Tabelle 1 und Bild 1b zeigt. Auch mit Butanol/Dimethylformamid/Wasser konnten wir keine besseren Ergebnisse erzielen, als sie

<sup>2)</sup> Ernst Bayer, unveröffentl.

<sup>3)</sup> R. F. Weinland u. G. F. Baier, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 685 [1920].

<sup>4)</sup> Ernst Bayer u. K. H. Reuther, Chem. Ber., im Druck.

<sup>5)</sup> K. Fink u. R. M. Fink, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 70, 654 [1949].

<sup>6)</sup> F. Micheel u. H. Schweppe, diese Ztschr. 66, 136 [1955].

<sup>7)</sup> Der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh., danken wir für die freundliche Überlassung von Dimethylformamid.

Ester der	Hydroxamsäuren				Eisen(III)-hydroxamate
	Butanol/Dimethylf./H <sub>2</sub> O 4,5 : 0,5 : 5,0		Butanol/Essigs./H <sub>2</sub> O 4 : 1 : 5	Benzylalk./Dimethylf./H <sub>2</sub> O 4,5 : 0,5 : 5,0	Butanol/Dimethylf./H <sub>2</sub> O 4,5 : 0,5 : 5,0
	aufsteigend	absteigend	absteigend	aufsteigend	absteigend
Ameisensäure .....	0,43	(0,59)	0,50	0,40	0,24
Essigsäure .....	0,52	(0,65)	0,58	0,48	0,32
Propionsäure .....	0,67	(0,77)	0,68	0,60	0,50
Buttersäure .....	0,78	(0,86)	0,79	0,74	0,68
Isovaleriansäure ...	0,86	(0,92)	0,83	0,83	0,80
Capronsäure .....	0,91	(0,94)	0,92	0,90	0,90
Caprinsäure .....	0,94	(0,96)	0,92	0,91	0,95
Benzoessäure .....	0,82	(0,89)	0,83	0,84	0,83
Zimtsäure .....	0,88	(0,92)	0,96	0,88	0,90 blau
Salicylsäure .....					0,80
Anthranilsäure ....					0,96 gelbbraun

Tabelle 1

R<sub>F</sub>-Werte der aus Estern dargestellten Hydroxamsäuren und Eisen(III)-hydroxamate (Chromatographiepapier Schleicher u. Schüll: 2043 bM).

von K. und R. M. Fink<sup>8)</sup> sowie von A. Thompson<sup>8)</sup> erhalten wurden. Die Hydroxamsäuren werden bei dieser Methode durch Besprühen mit FeCl<sub>3</sub> sichtbar gemacht.

Quantitative Bestimmung

Zur quantitativen Ester-Bestimmung eluiert man die Eisen(III)-hydroxamsäure-Komplexe mit Methanol aus dem Papier und mißt die Extinktion bei 530 mμ (Elko II, Zeiss, Filter S 53). Man schneidet die bei direkter Chromatographie der Eisen(III)-Komplexe oder bei Trennung als Hydroxamsäuren durch Besprühen mit Eisen(III)-chlorid erhaltenen rotviolettten Flecke aus und eluiert sie mit Methanol. Die Auswertung der gemessenen Extinktionen zeigt, daß auch nach der chromatographischen Trennung die gleichen Eichkurven erhalten werden, wie wir sie bei der direkten photometrischen Bestimmung der Esterbindung beschrieben haben<sup>4)</sup>. Es sind bei der chromatographischen Trennung und der anschließenden Elution demgemäß keine Verluste aufgetreten. Nach den im Versuchsteil angegebenen Gleichungen lassen sich aus den gemessenen Extinktionen die Carbonsäureester-Gehalte berechnen.

Praktische Beispiele

Fette: Von natürlich vorkommenden Ester-Gemischen haben wir versucht, die niederen Fettsäureester von Butter zu erkennen. Bild 1c zeigt, daß sich in einer ätherischen Lösung von Molkereibutter chromatographisch Buttersäure-, Valeriansäure-, Capronsäure- und Caprinsäureester nachweisen lassen. Die höheren Fettsäure-Komponenten werden von der Caprinsäure nicht mehr getrennt.

Fruchtsäfte: Sehr geeignet ist unsere Methode zur Bestimmung der flüchtigen aliphatischen und aromatischen Ester in Fruchtsäften, deren Vorkommen schon in geringen Mengen für den Charakter des Geschmacks und Geruchs mit verantwortlich ist. Die Ester werden den Fruchtsäften durch Extrahieren mit Äther entzogen. Nach Trocknen der Äther-Lösungen über ge- glühtem Natriumsulfat werden nach der im Versuchsteil beschriebenen Vorschrift die Hydroxamsäuren dargestellt und als Eisen- (III)-hydroxamate papierchromatographisch getrennt und photo- metrisch bestimmt. Als Bestandteile des Apfelaromas (Cox Orange 1955) wurden auf diesem Weg Ameisensäure-, Essigsäure- und Buttersäureester erkannt, während im Birnensaft (Sorte: Gräfin von Paris 1955) nur höhere Ester wie Buttersäure- und Valeriansäureester vorliegen. In Orangensaft lassen sich neben sehr wenig Ameisensäure- und Essigsäureestern vor allem Valerian-

säureester und höhere Ester nachweisen. In einem käuflichen Orangenkonzentrat konnten z. B. keine Ester mehr gefunden werden, sie sind somit bei dem Eindickungsprozeß verloren gegan- gen. In Traubensäften werden Ameisensäure-, Essigsäure-, Propionsäureester und höhere aromatische Ester angetroffen. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung ist sorten- und lagebedingt. In Tabelle 2 sind die Konzentrationen einiger Ester in Apfelsaft, Traubensäften und Weinen verschiedener Sorten und Lagen zusammengestellt.

Weine: Intensiver bearbeitet wurde der Einfluß der verschie- denen Carbonsäureester auf das Bukett von Weinen. In allen untersuchten Weinen finden sich Ameisensäure- und Essigsäure- ester, deren quantitative Menge und Verhältnisse zueinander stark variieren. Von den in geringeren Mengen vorhandenen Estern der Propionsäure und Buttersäure scheinen die Propionsäureester für einen reintonigen Wein unerwünscht zu sein. In Spitzen- weinen und Neuzüchtungen<sup>9)</sup> treten aromatische Ester auf, oftmals in ganz erheblichen Mengen (bis zu ca. 2,5·10<sup>-5</sup> Mol Ester/l). In einem 1954er Forster Langenbühl<sup>10)</sup>, Riesling, der nach der organoleptischen Prüfung durch fünf geübte Personen als der wohlschmeckendste uns zur Verfügung stehende Wein an- gesehen wurde, fanden sich größere Mengen eines beim R<sub>F</sub>-Wert 0,77 wandernden Hydroxamsäure-eisen(III)-Komplexes von blauer Eigenfärbung mit den gleichen Eigenschaften des aus Salicyl- säureester hergestellten Eisen(III)-hydroxamats. In Bild 1 sind die Chromatogramme dieses Forster Langenbühl (Bild 1d) und eines 1954er Deidesheimer Leinhöhle Riesling (1e) zusammen- gestellt.

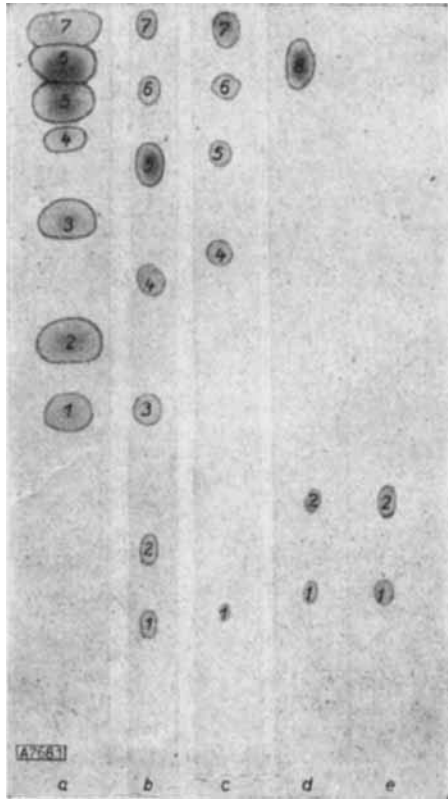


Bild 1

Chromatographische Trennung der aus Ester-Gemischen erhaltenen Hydroxamsäuren und Eisen(III)-hydroxamsäure-Komplexe.

a. Trennung der Hydroxamsäuren mit Butanol/Dimethylformamid/Wasser; b. Trennung der Eisen(III)-hydroxamsäure-Komplexe mit Butanol/Dimethylformamid/Wasser; c. Chromatographische Analyse der Ester von Molkereibutter; d. Chromatographische Analyse der Ester eines 1954er Forster Langenbühl und e. eines 1954er Deidesheimer Leinhöhle.

Die den einzelnen Estern entsprechenden Flecke sind durch folgende Zahlen gekennzeichnet: 1 Ameisensäure-, 2 Essigsäure-, 3 Propionsäure-, 4 Buttersäure-, 5 Valeriansäure-, 6 Capronsäure-, 7 Caprinsäure-, 8 Salicylsäureester.

Fruchtsaft bzw. Wein	Anzahl der chrom. nachweisb. Ester	Ameisen- säureester μMol/l	Essig- säureester μMol/l
Apfelsaft, Cox Orange . . . .	3	9,1	4,75
1955er Traubensaft Rotmost (Neuzüchtung) <sup>9)</sup>	4	16,9	1,33
1955er Traubensaft Riesling . . . . .	4	+	++
1954er Wein Forster Mariengarten <sup>10)</sup> . .	5	3,25	7,30
1954er Wein Riesling Bernkastel <sup>10)</sup> . . .	2	5,70	8,15
1954 Wein F. S. 4-201-39 (Neuzüchtg.) <sup>9)</sup>			
Geilweilerhof . . . . .	7	21,5	7,61
1954er Wein Müller Thurgau Geilweilerhof . . . . .	7	48,0	12,00
1954er Wein Morio-Muskat Geilweilerhof . . . . .	7	80,5	11,8

Tabelle 2  
Estergehalte einiger Fruchtsäfte und Weine

<sup>8)</sup> A. Thompson, Austral. J. Sci. 4 B, 180 [1951].  
<sup>9)</sup> Die hier aufgeführten Rebensorten sind Neuzüchtungen aus dem Forschungs-Institut für Rebenzüchtung, Geilweilerhof. Prof. Dr. Husfeld gilt unser ganz besonderer Dank für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.  
<sup>10)</sup> Kommerzienrat K. Hoch, Neustadt, haben wir für die Überlassung von Weinen aus dem Weingut Dr. Deinhard in Deidesheim sehr zu danken.

Versuchsteil

Umsetzung der Ester zu Hydroxamsäuren

Zu einer Lösung der zu bestimmenden Ester in 30–150 ml Peroxyd- und Ester-freiem Diäthyläther gibt man 1,5 ml einer Hydroxylamin-Lösung, die unmittelbar vor dem Gebrauch durch Mischen gleicher Volumina einer 5 %igen methanolischen Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid (Merck, pro analysi) und einer

12,5 %igen methanolischen Lösung von Natriumhydroxyd (Merck, pro analysi) hergestellt wird. Man verschließt das Reaktionsgefäß sofort mit einem gutschließenden Glas- oder Gummistopfen und hält 20 min bei 25 °C im Thermostaten. Unmittelbar danach gibt man 0,175 ml 32 %ige Salzsäure (Merck, pro analysi) hinzu, filtriert vom ausgefallenen Natriumchlorid ab und wäscht mit Äther nach. Die ätherische Lösung der Hydroxamsäure wird nun im Vakuum auf 0,75–1,5 ml eingengt und im Meßkolben mit Diäthyläther auf genau 2 ml aufgefüllt. Zur Papierchromatographie entnimmt man aliquote Mengen, die bei quantitativen Bestimmungen 3 bis  $12 \cdot 10^{-6}$  Mol Ester und bei qualitativen Analysen 2 bis  $20 \cdot 10^{-8}$  Mol Ester entsprechen sollten.

### Chromatographie der Eisen(III)-hydroxamate

Chromatographiepapier Nr. 2043 bM (Schleicher u. Schüll) wird in einer gesättigten methanolischen Eisen(III)-chlorid-Lösung gebadet und nach kurzem Abtropfen (30 sec) bei 80 °C im Ventilator Trockenschrank getrocknet. Auf dem so imprägnierten Papier werden die aus den Estern erhaltenen Hydroxamsäuren am Startfleck punktförmig aufgetragen, wobei sich die violett-roten Eisen(III)-Komplexe bilden. Nach maximal 20-stündiger Laufzeit der organischen Phase eines Gemisches aus n-Butanol/Dimethylformamid/Wasser 4,5:0,5:5,0 (absteigende Methode) sind die Eisen(III)-hydroxamate aus aliphatischen  $C_1$ – $C_{10}$ -Carbonsäureestern und aus den aromatischen Carbonsäureestern getrennt (s. Bild 1a und Tabelle 1). Die Eisen-Komplexe der Salicylhydroxamsäure und der Zimthydroxamsäure sind blau. Die violettroten Flecke blassen langsam aus, so daß es sich empfiehlt, von den Chromatogrammen sofort Photographien herzustellen.

### Quantitative Bestimmung

Die nach der Umsetzung der Ester zu Hydroxamsäuren erhaltene ätherische Lösung wird in 3–5 cm langen Streifen auf mit Eisen(III)-chlorid imprägniertem Papier aufgetragen und, wie oben beschrieben, chromatographiert. Nach der Trennung wird 20 min bei 80 °C im Ventilator Trockenschrank getrocknet. Sind keine höheren Ester als Butyrat zu bestimmen, können auch die Hydroxamsäuren selbst chromatographisch getrennt werden. Hierzu trägt man die ätherischen Hydroxamsäure-Lösungen in 3 cm langen Streifen an der Startlinie auf Chromatographiepapier Nr. 2043 bM. Als Lösungsmittelgemische können verwendet wer-

den: n-Butanol/Dimethylformamid/Wasser 4,5:0,5:5,0 (org. Phase) und n-Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:5 (org. Phase). Nach der chromatographischen Trennung wird das Papier bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet, die Hydroxamsäuren durch Besprühen mit einer 5 %igen Lösung von Eisen(III)-chlorid in n-Butylalkohol kenntlich gemacht und wiederum bei 80 °C 10 min getrocknet.

Die nach der einen oder anderen Methode erhaltenen rotvioletten bzw. blauen Eisen(III)-hydroxamsäure-Flecke werden zur quantitativen Bestimmung ausgeschnitten und in einem Meßkolbchen mit 9,8 ml Methanol 30 min unter gelegentlichem Umschütteln eluiert. Danach setzt man 0,2 ml einer 2 %igen methanolischen Eisen(III)-chlorid-Lösung zu und mißt photometrisch (Elko II, Zeiss, Filter S 53) die Extinktion bei 530 m $\mu$  in Küvetten von 1 cm Schichtdicke gegen eine Vergleichslösung. Letztere wird durch Elution eines gleichgroßen Stückes nicht rotviolett gefärbten Papiers unter gleichartigen Bedingungen hergestellt. Aus der gemessenen Extinktion lassen sich die ursprünglich vorhandenen Carbonsäureester-Mengen nach den folgenden Gleichungen<sup>4)</sup> (gültig im Bereich von  $1$  bis  $11 \cdot 10^{-6}$  Mol Ester) berechnen. Ameisensäureester aliphatischer Alkohole:  $\mu\text{Mol Ester} = \log \frac{J_0}{J} \cdot 22,4$ ; Ester der Essigsäure, Propionsäure, n-Valeriansäure, Caprinsäure, Capronsäure, Buttersäure und Benzoesäure:  $\mu\text{Mol Ester} = \log \frac{J_0}{J} \cdot 11,4$ ; Isovaleriansäure:  $\mu\text{Mol Ester} = \log \frac{J_0}{J} \cdot 38,9$ ; Zimtsäureester:  $\mu\text{Mol Ester} = \log \frac{J_0}{J} \cdot 10,6$ .

### Extraktion der Ester aus Fruchtsäften und Wein

1 l Fruchtsaft bzw. Wein wird dreimal mit je 70 ml Peroxyd-freiem Diäthyläther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge auf 250 ml aufgefüllt und über geglühtem Natriumsulfat in einer gut verschlossenen Flasche getrocknet. Von diesen Lösungen werden 100 ml entnommen und nach den oben angegebenen Vorschriften zu Hydroxamsäuren umgesetzt, chromatographiert und photometrisch bestimmt. Bei Weinen muß Milchsäure, die auf Grund ihrer inneren Esterbindung unter unseren Reaktionsbedingungen leicht zu Hydroxamsäure-Bildung neigt, aus dem Ätherauszug durch 3maliges Waschen mit dest. Wasser entfernt werden.

Eingegangen am 30. Juli 1956 [A 768]

## Bestimmung des Kohlenstoffs in Schwefel und Schwefelerzen

Von Prof. Dr. JOSEPH FISCHER und Dr. WALTER SCHMIDT\*)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität und aus dem Analytischen Laboratorium der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/M.

Der Bitumen-Gehalt im Schwefel kann nach dem Verbrennungsverfahren mit einer für die Analyse des Kohlenstoffs in Nichteisenmetallen entwickelten Apparatur schnell und mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Das Verfahren ist ferner zur Bestimmung des Bitumens neben Carbonat und nach geringen Änderungen der Versuchsbedingungen auch für kleine Mengen Bitumen neben hohen Carbonatgehalten in Schwefelerzen geeignet.

### Einleitung

Bei der Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen fällt ein zunächst unreiner Rohschwefel an, der vor allem mehr oder weniger große Mengen Bitumen enthält. Dieses wird bei einer zweiten Destillation katalytisch zu leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen vercrackt und so abgetrennt. Die Qualität des so gewonnenen Schwefels wird durch Reste von darin verbliebenem Kohlenstoff stark vermindert. Bereits geringe Mengen Bitumen verleihen dem Schwefel eine graue Farbe und üblen Geruch. Für die Beurteilung eines Schwefels besteht darüberhinaus allgemeines Interesse an einer genauen Bestimmung seines Bitumen-Gehaltes.

Für größere Bitumen-Gehalte wird ein Extraktionsverfahren nach H. L. G. Boot und A. M. Ward<sup>1)</sup> an-

gewandt. Der zu analysierende Schwefel wird mit Natriumsulfid-Lösung als Thiosulfat gelöst und der abfiltrierte Rückstand mit einem Benzol-Alkohol-Gemisch extrahiert. Nach dem Verdampfen des organischen Lösungsmittels bleibt das Bitumen zurück und wird direkt ausgewogen. Die Genauigkeit dieser relativ langwierigen Methode ist besonders bei Bitumen-Gehalten unter 0,1 % sehr wenig befriedigend.

Das von W. Lange und W. Rentzel<sup>2)</sup> beschriebene Verbrennungsverfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Pyrit-Konzentraten aus Steinkohlen ist grundsätzlich auch für die Untersuchung von Schwefel und seinen Erzen verwendbar, jedoch nur für relativ hohe Kohlenstoff-Gehalte geeignet. Die unmittelbar erhaltenen Kohlenstoff-Werte sind leicht auf Bitumen umzurechnen, weil dieses im wesentlichen aus höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen besteht, die fast unabhängig von ihrem Molekulargewicht 85 % C enthalten.

\*) W. Lange u. W. Rentzel, Glückauf 77, 87 [1942].

\*) Aus der Dissertat. W. Schmidt, Frankfurt/M. 1956.

1) H. L. G. Boot u. A. M. Ward, J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. 54, 116 T [1935], ref. von H. Brückner in Brennstoff-Chem. 17, 23 [1936].