

## Literatur

- [1] BLOOM, E. G., F. L. MOHLER, J. H. LENGEL, and C. E. WISE: J. Res. Natl. Bur. Standards **40**, 437 (1948). — [2] BUDZIKIEWICZ, H., C. DJERASSI, and D. H. WILLIAMS: Interpretation of mass spectra of organic compounds. San Francisco: Holden-Day 1964. — [3] BÜNAU, G. VON, u. P. POTZINGER: Vortrag bei der Bunsen-tagung 1966 in Freudenstadt; vgl. Tagungsbericht in Ber. Bunsenges. Physik. Chemie, (1966) — [4] CORNU, A., and R. MASSOT: Compilation of mass spectral data. London: Heyden and Son 1966. — [5] FOX, R. E., W. M. HICKAM, D. J. GROVE, and T. KJELDAAS: Rev. Sci. Instr. **84**, 559 (1951). — [6] GOLLNICK, K.: Tetra-hedron Letters **1966**, 327. — [7] GOLLNICK, K., u. G. SCHADE: Tetrahedron Letters **1966**, 2335. — [8] GOLLNICK, K., u. G. SCHADE: Tetrahedron **22**, 123 (1966). — [9] GOLLNICK, K., u. G. SCHADE: Tetrahedron **22**, 133 (1966). — [10] GOLLNICK, K., G. SCHADE, u. S. SCHROETER: Tetrahedron **22**, 139 (1966). — [11] GOLLNICK, K., and G. O. SCHENCK: Oxygen as a dienophile. In: J. HAMER: 1,4-Cycloaddition reactions in heterocyclic reaction syntheses. New York: Aca-demic Press (im Druck). — [12] GOLLNICK, K., S. SCHROETER, G. OHLOFF, G. SCHADE u. G. O. SCHENCK: Ann. Chem. **687**, 14 (1965). — [13] MELTON, C. E., and W. H. HAMILL: J. Chem. Phys. **41**, 3464 (1964). — [14] SCHENCK, G. O., K. GOLLNICK, G. BUCHWALD, S. SCHROETER u. G. OHLOFF: Ann. Chem. **674**, 93 (1964). — [15] SCHENCK, G. O., K. G. KINKEL u. H.-J. MEERTENS: Ann. Chem. **584**, 125 (1953). — [16] SEIBL, J., u. T. GÄUMANN: Helv. Chim. Acta **46**, 2857 (1963). — [17] SYDOW, E. VON: Acta Chem. Scand. **18**, 1099 (1964). — [18] WEINBERG, D. S., and C. DJERASSI: J. Org. Chem. **31**, 115 (1966). — [19] WILLHALM, B., and A. F. THOMAS: J. Chem. Soc. **1965**, 6478.

Dr. G. VON BÜNAU

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Abt. Strahlenchemie

433 Mülheim-Ruhr, Stiftstr. 34—36

## Zur colorimetrischen Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen in Lebensmitteln

### I. Mitteilung

### Reaktion mit N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin

H. G. MAIER und W. DIEMAIR

Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Eingegangen am 13. Oktober 1966

*Summary.* The colour reactions of N,N-dimethyl-p-phenylene-diamine with hydro-gen sulphide, aliphatic mercaptans, furfuryl mercaptan, dimethyl disulphide, acetaldehyde diethyl mercaptal, acetone diethyl mercaptol, sulphur dioxide, and allyl mustard oil, also when mixed and in the presence of dimethyl sulphide, carbon disulphide, and thiophen, in the concentration range of 0.02—0.4  $\mu$ Mol/ml mercap-tan or 0.01—0.2  $\mu$ Mol/ml disulphide, acetal or acetol are described. The determina-tion of these substances in foods is discussed.

## Einleitung

Flüchtige Schwefelverbindungen, wie Mercaptane, Disulfide, Thioäther und Schwefelwasserstoff, spielen im Aroma mancher Lebensmittel eine wichtige Rolle, weil sie einen sehr intensiven Geruch besitzen. Sie kommen aber meistens in geringerer Konzentration vor als die anderen Aromabestandteile, was ihre Bestimmung erschwert. Zwar gelingt es durch die Gaschromatographie, die Anfangsglieder der homologen Reihen flüchtiger Schwefelverbindungen in Aromagemischen zu bestimmen, bei den höheren Gliedern aber treten Schwierigkeiten auf, wie eigene Versuche zeigten. Für die Zwecke der Praxis, insbesondere bei der serienmäßigen Analyse und bei der Qualitätskontrolle von Lebensmitteln, genügt eine Methode, welche alle Glieder einer homologen Reihe zusammen erfaßt, da diese Verbindungen sich hinsichtlich des Geruchs ähnlich verhalten. Diese Methode soll aber rasch und einfach auszuführen sein. Hierzu bieten sich colorimetrische Methoden an, sofern sie empfindlich und spezifisch genug sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in dieser Hinsicht die Reaktionen mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, Bis-(p-nitrophenyl)-disulfid, Bindschedlers Grün, p-Chlormercuribenzoat, N-Äthylmaleinimid, Bis-(o-nitrophenyl)-disulfid, Bis-(2,4-dinitrophenyl)-disulfid und Grotes Reagens überprüft. Lediglich die ersten beiden erwiesen sich als geeignet.

Die Reaktion mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin diente zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Fleisch, Milch und Eiern nach DIEMAIR, STROHECKER u. KELLER [3], von Methylmercaptan in Fleisch nach SLIVINSKI u. DOTY [10], in Brot nach OCKER u. ROTSCH [7], von beiden Verbindungen nebeneinander im Bier nach BRENNER, OWADES, GOLYZNIAK u. GUTCHO [2] sowie im Kaffee-Aufguß nach SEGALL u. PROCTOR [9]. Wenig ist über die Reaktion anderer flüchtiger Schwefelverbindungen aus Lebensmitteln mit dem Reagens bekannt; OCKER u. ROTSCH [7] stellten fest, daß Äthylmercaptan genauso reagiert wie Methylmercaptan und vermuten eine ähnliche Reaktion bei der ganzen homologen Reihe; RANKINE [8] bemerkt, daß das im Wein vorhandene  $\text{SO}_2$  die Reaktion stört.

## Experimenteller Teil

*Substanzen und Geräte.* Acetaldehyd-diäthylmercaptan wurde nach FROMM [4] aus Acetaldehyd und Äthylmercaptan mit  $\text{ZnCl}_2$  als Kondensationsmittel dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt (KP  $86^\circ\text{C}/35$  mm Hg). Aceton-diäthylmercaptan wurde auf dieselbe Weise aus Aceton und Äthylmercaptan gewonnen (KP  $87-88^\circ\text{C}/29$  mm Hg). Die anderen Substanzen wurden in möglichst reiner Form aus dem Handel bezogen. Die Herstellung verdünnter Lösungen erfolgte mit abgekochtem dest. Wasser und, soweit zum Lösen notwendig, Äthanol. Wurden diese Lösungen für quantitative Bestimmungen verwendet, so erfolgte darin die Bestimmung der aliphatischen Mercaptane und des Schwefelwasserstoffs jodometrisch [11],

des Furfurylmercaptans colorimetrisch mit N-Äthylmaleinimid [1], der Disulfide ebenfalls jodometrisch nach der Reduktion zu den Mercaptanen mit Zink-Eisessig [5]. Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte teilweise mit dem Spektrophotometer 137 UV (Perkin-Elmer), teilweise mit dem Spektralphotometer PMQ II (Carl Zeiss), die zur Aufstellung der Eichkurven nötigen Messungen mit dem letztgenannten Gerät.

**Farbreaktion.** In Anlehnung an bekannte Verfahren [3,9] wurde die Reaktion entsprechend der weiter unten festgelegten Arbeitsvorschrift ausgeführt. Anstelle des Destillats wurden 38 ml einer wäßrigen Lösung der Schwefelverbindungen verwendet. Ansätze mit Wasser anstelle von Zinkacetatlösung lieferten prinzipiell dieselben Farblösungen; die Extinktionen waren aber, vor allem, wenn in offenen Gefäßen gearbeitet wurde, oft etwas geringer. Alle Ansätze konnten weitgehend verkleinert werden.

**Schwefelwasserstoff** bildet in Gegenwart von Zinkacetat in bekannter Reaktion Methylenblau. Im Gegensatz zum Absorptionsspektrum von käuflichem Methylenblau zeigte aber die erhaltene Reaktionslösung,

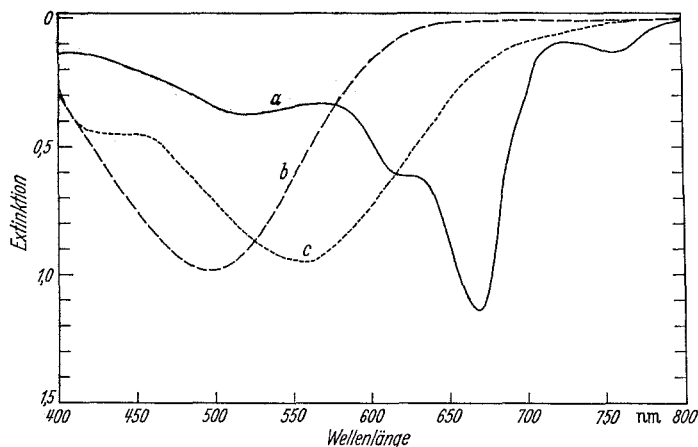


Abb.1. Spektren der aus flüchtigen Schwefelverbindungen mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin entstandenen Farbstoffe. a Schwefelwasserstoff; b Methylmercaptan; c Schwefeldioxid

deren Spektrum mehrere Stunden unverändert blieb, neben dem Hauptmaximum bei 670 nm und einem angedeuteten bei 620 nm zwei weitere Maxima bei 750 und 520 nm (vgl. Abb.1). Die Extinktionen bei allen diesen Maxima waren den Konzentrationen an  $H_2S$  direkt proportional. Wurde der Reaktionsansatz auf eine Säule mit handelsüblicher, unbehandelter Glaswolle gegeben, so adsorbierte diese das Methylenblau, welches nur mit Säuren unter teilweiser Veränderung wieder abgewaschen werden konnte. Der rot gefärbte Ablauf wies nur noch ein Maximum bei 500 nm auf. Dieselbe Trennung konnte auch mit Sephadex G 10 oder G 25 ausgeführt werden, wobei das Methylenblau erst nach 1 Woche mit Wasser vollständig abgewaschen werden konnte. Der rote Farbstoff, welcher aus dem Ablauf durch Ausschütteln mit Phenol und aus der

phenolischen Lösung nach dem Zusatz von Äther durch Ausschütteln mit Wasser isoliert werden konnte, verhielt sich bei verschiedenen säulen-, papier- und dünnschichtchromatographischen Trennversuchen wie Metylenrot, welches zum Vergleich nach KOCH [6] dargestellt wurde. Seine Bildung ist bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  mit N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin bei präparativen Ansätzen bekannt [6]. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil bei der Reaktion mit *Mercaptanen* ebenfalls ein roter Farbstoff mit einem einzigen Absorptionsmaximum bei 500 nm (Furfurylmercaptan: 490 nm) entsteht (vgl. Abb. 1). Die Reaktion wurde mit Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl- und  $\alpha$ -Furfurylmercaptan

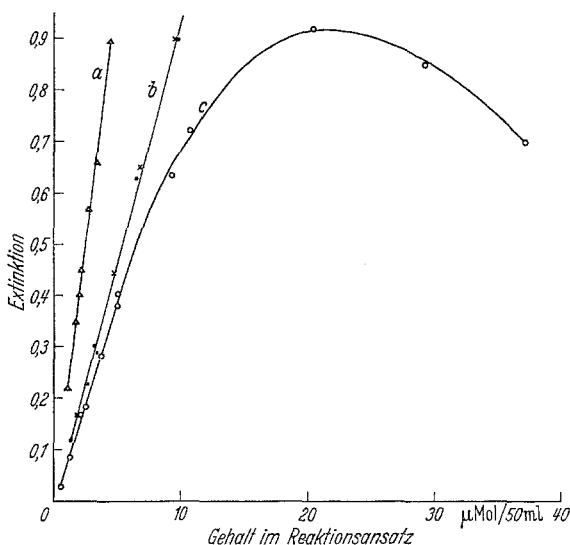


Abb. 2. Eichkurven zur Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen mit N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin. a Dimethyldisulfid +  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\Delta$ ); b Methyl- (●) und Äthyl- (×)-mercaptan; c  $\alpha$ -Furfurylmercaptan (○)

durchgeführt. Die Extinktionen bei 500 nm blieben 1–5 Std nach Zusatz der Reagentien unverändert, dabei verschob sich aber das Extinktionsmaximum nach 490 nm. Wurden die Reaktionsansätze 1 Std im Dunkeln aufbewahrt, so waren die Extinktionen größer, aber nicht mehr so gut reproduzierbar. Alle aliphatischen Mercaptane lieferten dieselbe Eichkurve, wenn die molaren Mengen in den Reaktionslösungen gegen die Extinktionen aufgetragen wurden (Abb. 2). Die Werte für Furfurylmercaptan wichen, vor allem bei größeren Extinktionen, etwas ab. Der typische Verlauf der in Abb. 2 für Furfurylmercaptan erhaltenen Eichkurve gilt prinzipiell auch für die anderen Mercaptane: auch hier werden die Extinktionen bei höheren Konzentrationen wieder kleiner. Die Farbe der Lösung ist dann braun, das Absorptionsmaximum liegt bei 430 bis

440 nm. Die relative Standardabweichung der Bestimmung von Methylmercaptan (errechnet aus 11 Doppelbestimmungen) betrug 3,8%. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,02  $\mu\text{Mol/ml}$  der verwendeten Mercaptanlösung (Extinktion etwa 0,05).

Während Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, Acetaldehyd-diäthylmercaptal, Aceton-diäthylmercaptol, Schwefelkohlenstoff, Thiophen sowie verschiedene flüchtige Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Phenole nicht reagierten, gab *schweflige Säure* in Mengen unter 0,1 mMol pro Ansatz eine Rotfärbung mit einem Absorptionsmaximum bei 560 nm, welches sich im Verlauf von 6 Std nach 550 nm verlagerte, wobei die Extinktion noch laufend zunahm. Auch nach 6 Std war die Bildung des Farbstoffs noch nicht abgeschlossen. Die nach 1 Std gemessenen Extinktionen waren, bezogen auf dieselbe molare Menge, rund 18 mal geringer als diejenigen mit Mercaptanen. Große Mengen von schwefliger Säure (über 0,1 mMol) verhinderten die Reaktion durch die Reduktion des  $\text{FeCl}_3$ . *Allylsenfö* gab bei einer Konzentration von 0,05 mMol/l eine schwache Braunfärbung mit einem Absorptionsmaximum bei 375 nm und einer Extinktion von 0,05 bei 500 nm. Größere Mengen lösten sich nicht mehr im Reaktionsgemisch.

Bei Gegenwart von *Quecksilber(II)-acetat* anstelle von Zinkacetat erfolgte keine Farbreaktion mit Schwefelwasserstoff, hingegen eine Trübung. Die Reaktion mit den aliphatischen Mercaptanen war ähnlich wie bei der Anwesenheit von Zinkacetat, doch lagen die Absorptionsmaxima bei 510 nm und die bei 500 nm erhaltenen Extinktionen, welche sich von denen bei 510 nm nur geringfügig unterschieden, nicht für alle Mercaptane auf derselben Eichkurve. Während mit Methyl- und Äthylmercaptan größere Extinktionen erhalten wurden als bei der Anwesenheit von Zinkacetat, waren diese bei den höheren aliphatischen Mercaptanen geringer, und zwar bei n-Butylmercaptan etwa 0,5-, bei n-Amylmercaptan etwa 0,2mal so groß. Mit Furfurylmercaptan trat keine Farbreaktion auf. In jedem Fall bildete sich eine weiße Trübung oder ein Niederschlag, welcher vor der Bestimmung abfiltriert wurde.

Dimethylsulfid, Schwefelkohlenstoff, Thiophen, schweflige Säure und Allylsenfö verhielten sich ähnlich wie bei der Anwesenheit von Zinkacetat. Im letzteren Fall bildete sich ein Niederschlag. Mit Dimethyldisulfid, Acetaldehyd-diäthylmercaptal und Aceton-diäthylmercaptol erfolgte dagegen die Bildung desselben Farbstoffs wie bei den aliphatischen Mercaptanen, wobei aber keine Trübung auftrat und die Extinktionen bei gleichen molaren Mengen doppelt so groß waren wie diejenigen mit Mercaptanen und Zinkacetat. Die für alle 3 Substanzen geltende Eichkurve findet sich ebenfalls in Abb. 2a.

*Destillation.* Die Abtrennung der flüchtigen Schwefelverbindungen aus den Lebensmitteln erfolgt am besten über die Gasphase. Da beim Erhitzen

flüchtige Schwefelverbindungen neu gebildet werden können, sollte dies möglichst bei niedriger Temperatur, z. B. durch Übertreiben im Stickstoffstrom bei Zimmertemperatur, erfolgen. Für Serienbestimmungen ist dieser Weg sehr zeitraubend. Deshalb wurden in Anlehnung an bekannte Methoden [3, 9] aus einem Ansatz von 75 ml wäßriger Pufferlösung und 10 g der zerkleinerten Analysenprobe 38 ml in 10 ml einer eisgekühlten Zink- oder Quecksilberacetatlösung destilliert. Das Durchspülen der Apparatur mit Stickstoff vor der Bestimmung sowie ein langsamer Stickstoffstrom während der Bestimmung bewährte sich gegenüber der normalen Wasserdampfdestillation recht gut. Auf gleichmäßiges Erhitzen mußte geachtet werden; die am besten reproduzierbaren Werte wurden beim Arbeiten mit einer elektrischen Heizhaube erhalten.

Bei manchen Lebensmitteln, z. B. beim Bohnenkaffee, gingen bei dieser Anordnung nicht alle flüchtigen Mercaptane mit den 38 ml Destillat über. Bei erneuter Wasserzugabe zum Ansatz mit Bohnenkaffee der Sorte Columbia gingen bei der 2. Destillation noch etwa ein Drittel, bei der 3. Destillation etwa ein Fünftel der bei der 1. Destillation erhaltenen Menge an Schwefelverbindungen über. Eine Neubildung von flüchtigen Schwefelverbindungen während des Erhitzens konnte nicht ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse waren aber genügend gut reproduzierbar, so

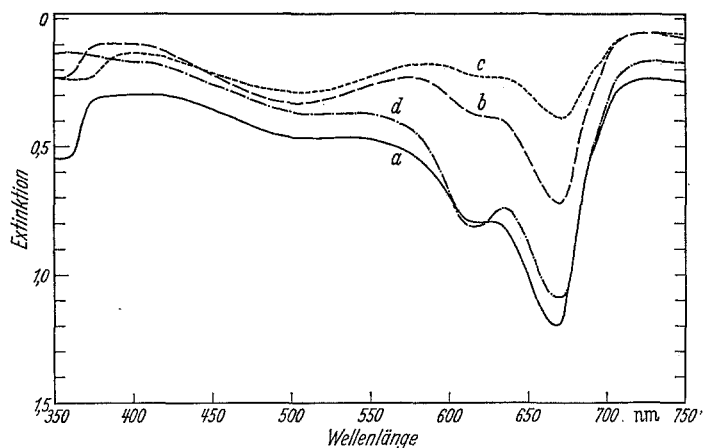


Abb. 3. Spektren der Farblösungen bei der Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen in einigen Lebensmitteln. *a* Bohnenkaffee Sorte Santos; *b* Rettich; *c* Weißkohl; *d* Zwiebel

daß zum Vergleich verschiedener Bohnenkaffee-Proben untereinander die einmalige Destillation ausreichend war. Die relative Standardabweichung bei der Analyse verschiedener Bohnenkaffee-Sorten betrug bei  $\text{H}_2\text{S}$  4,6% (berechnet aus 22 Doppelbestimmungen), bei den Mercaptanen 6,1% (berechnet aus 17 Doppelbestimmungen). Als sehr wichtig erwies sich das Einstellen des pH-Werts im Destillationsansatz. Nicht bei jedem Lebens-

mittel gingen, wie es bei den Reinsubstanzen der Fall ist, die größten Mengen an Mercaptanen und  $\text{H}_2\text{S}$  bei niedrigem pH über. Beim Bohnenkaffee bewirkte die Erhöhung des pH-Wertes von 1–11 eine Erhöhung der übergelassenen  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge auf das 3fache, der Mercaptane auf etwa das 1,5fache. Die Art der Zerkleinerung bei stückigen Gütern muß stets in derselben Art erfolgen. Beim Weißkohl wurde z. B. nur die Hälfte der  $\text{H}_2\text{S}$ -Mengen gefunden, wenn im Mixer zerkleinert und nicht nur der Kohl mit einem Messer zerschnitten wurde. Der von SEGALL u. PROCTOR [9] verwendete Zusatz von Cadmiumacetat zum Destillationsansatz, wodurch  $\text{H}_2\text{S}$  zurückgehalten und eine getrennte Bestimmung von  $\text{H}_2\text{S}$  und Mercaptanen ermöglicht werden sollte, bewährte sich nicht;  $\text{H}_2\text{S}$  wurde nicht quantitativ zurückgehalten, dagegen aber ein Teil der Mercaptane.

Aufgrund dieser Versuche wurde die folgende Arbeitsvorschrift festgehalten. Einige nach dieser Methode gewonnene Spektren sind in Abb. 3 zusammengestellt.

#### *Arbeitsvorschrift*

75 ml Pufferlösung (Beispiel für pH 7:  $46,7 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  und  $22,2 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  werden in 4 l Wasser gelöst und mit 1 n NaOH-Lösung auf pH 7 eingestellt) werden in ein 250 ml-Rundkölbchen gebracht, welches mit einem Einleitungsrohr und einem schräg absteigenden Liebig-Kühler verbunden wird. Der Vorstoß des Kühlers taucht in 10 ml 3% ige Zink- oder Quecksilber(II)-acetatlösung, welche sich in einem 100 ml-Meßzylinder befinden, der in einem Eisbad steht. Durch das Einleitungsrohr wird Stickstoff geblasen, bis die gesamte Luft in der Apparatur durch Stickstoff ersetzt ist. Dann wird der Aufsatz am Rundkölbchen kurz gelüftet, um 10 g der Analysenprobe in das Kölbchen zu bringen. Der Inhalt wird unter langsamem Einleiten von Stickstoff mit Hilfe eines Heizpilzes innerhalb von 10–15 min zum Sieden gebracht. Der Stickstoff kann nach etwa 5 min abgestellt werden. Nachdem 38 ml Destillat übergelassen sind, werden zuerst 1 ml N,N-Dimethyl-p-phenylendiaminlösung (0,7 g in 100 ml konz. Salzsäure), dann 1 ml Reissner-Lösung (80 ml ausgekochte 10% ige Salpetersäure, 40 ml 1 n  $\text{FeCl}_3$ -Lösung, 40 ml Wasser) zugesetzt, wobei ständig umgeschüttelt wird. Mit aufgesetztem Stopfen wird der Ansatz 1 Std lang bei Zimmertemperatur am diffusen Tageslicht stehengelassen, dann wird die Extinktion bei den in Frage kommenden Wellenlängen in der 2 cm-Küvette gegen eine Blindlösung (Wasser statt Destillat, Reagentien in derselben Weise zugesetzt) gemessen. Tritt eine Trübung auf, so muß diese vor der photometrischen Messung durch Filtrieren oder Zentrifugieren entfernt werden. Die rote Mercaptan-Farbe wird vom Filtrierpapier nicht adsorbiert, wohl aber das Methylenblau.

#### **Diskussion**

Schwefelwasserstoff reagiert unter den beschriebenen Bedingungen in Gegenwart von Zinkacetat unter Bildung von Methylenblau als Hauptprodukt und zwei weiteren Farbstoffen mit Maxima bei 500 und 750 nm. Normalerweise empfiehlt es sich, das Hauptmaximum bei 670 nm zu messen. Sind aber schweflige Säure oder größere Mengen Mercaptane

anwesend, so kann eine zu hohe Extinktion vorgetäuscht werden; in diesem Fall wird besser bei 750 nm gemessen, obwohl dieses Maximum viel schwächer ist. Andere flüchtige Schwefelverbindungen stören nicht. Da die Eichkurven in jedem Fall gerade sind, können Umrechnungsfaktoren benutzt werden. In Gegenwart von Quecksilberacetat wird kein Farbstoff gebildet, wahrscheinlich infolge der Schwerlöslichkeit des sich bildenden  $\text{HgS}$  bzw.  $\text{Hg}(\text{SH})_2$ . Mercaptane reagieren in Gegenwart von Zinkacetat unter Bildung eines roten Farbstoffs mit dem Maximum bei 500 nm. In Gegenwart von Quecksilberacetat sind die Absorptionen bei den einzelnen Mercaptanen unterschiedlich groß. Furfurylmercaptan läßt sich nicht bestimmen. Größere Mengen von  $\text{SO}_2$  stören in jedem Falle; sie geben sich durch die Verlagerung des Extinktionsmaximums nach 560 nm hin zu erkennen. Die Störung durch Senfö1 ist normalerweise zu vernachlässigen. Liegt  $\text{H}_2\text{S}$  neben den Mercaptanen vor, so kann in Gegenwart von Quecksilberacetat gearbeitet werden, was aber den Nachteil besitzt, daß die Mercaptane unterschiedlich absorbieren. Wird Zinkacetat benutzt, und wird bei 500 nm sowie 670 nm gemessen, so kann der Gehalt mit Hilfe folgender Formel berechnet werden:

$$c_{\text{RSH}} = \frac{E_{500} \cdot \epsilon_{\text{H}_2\text{S } 670} - E_{670} \cdot \epsilon_{\text{H}_2\text{S } 500}}{\epsilon_{\text{H}_2\text{S } 670} \cdot \epsilon_{\text{RSH } 500} \cdot d}$$

$c_{\text{RSH}}$  Konzentration an Mercaptan

$E_{500}$  gemessene Extinktion bei 500 nm

$\epsilon_{\text{H}_2\text{S } 670}$  Extinktionskoeffizient der  $\text{H}_2\text{S}$ -Farbe bei 670 nm

$E_{670}$  gemessene Extinktion bei 670 nm

$\epsilon_{\text{H}_2\text{S } 500}$  Extinktionskoeffizient der  $\text{H}_2\text{S}$ -Farbe bei 500 nm

$\epsilon_{\text{RSH } 500}$  Extinktionskoeffizient der Mercaptan-Farbe bei 500 nm

$d$  Schichtdicke.

Die Extinktionskoeffizienten müssen aus der mit Reinsubstanzen aufgestellten Eichkurve berechnet werden. Da diese für die Mercaptane nur unter einer Extinktion von 0,5 einigermaßen gerade ist, sollte der Gehalt an Mercaptanen im Reaktionsansatz 5  $\mu\text{Mol}$  nicht übersteigen. In der Tabelle finden sich die molaren Extinktionskoeffizienten, auch von den anderen Stoffen, welche eine Farbreaktion geben. Die Koeffizienten wurden unter der Annahme berechnet, daß 1 Mol Schwefelverbindung bei der Reaktion 1 Mol Farbstoff bildet. Dies trifft sicher nicht immer zu, doch eignen sich die so erhaltenen Zahlen am besten zum Vergleich hinsichtlich der Empfindlichkeit der Reaktionen. Liegt relativ viel  $\text{H}_2\text{S}$  neben Mercaptan vor, so ist das Maximum bei 500 nm oft kaum ausgeprägt, falls in Gegenwart von Zinkacetat gearbeitet wird. Um es genau festzulegen, müssen die roten Farbstoffe an Glaswolle oder Sephadex abgetrennt werden.

Verbindungen, welche durch  $\text{Hg}^{2+}$  in saurer Lösung zu Mercaptanen gespalten werden können, wie Mercaptale und Mercaptole, reagieren



Tabelle. Molare Extinktionskoeffizienten der bei der Reaktion von flüchtigen Schwefelverbindungen mit *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin entstehenden Färbungen (berechnet unter der Annahme, daß aus 1 Mol Schwefelverbindung 1 Mol Farbstoff entsteht)

Schwefelverbindung	Extinktionskoeffizient in Gegenwart von			
	Zinkacetat			Quecksilberacetat
	500 nm	670 nm	750 nm	500 nm
Schwefelwasserstoff	$6,8 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^3$	—
Aliphatische Mercaptane	$2,3 \cdot 10^3$	—	—	$1,0 \cdot 10^3$ bis $3,8 \cdot 10^3$
Furfurylmercaptan	$2,0 \cdot 10^3$	—	—	—
Dimethyldisulfid	—	—	—	$4,6 \cdot 10^3$
Acetaldehyd-diäthylmercaptal	—	—	—	$4,6 \cdot 10^3$
Aceton-diäthylmercaptol	—	—	—	$4,6 \cdot 10^3$
Schweflige Säure	$8,2 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^1$	—	$8,2 \cdot 10^1$
Allylsenföf	$2,5 \cdot 10^1$	—	—	$2,5 \cdot 10^1$

nur in Gegenwart von Quecksilberacetat. Da hierbei 2 Mole Mercaptan entstehen, ist es verständlich, daß die Farbstärke bei gleichen molaren Mengen doppelt so groß ist wie bei den Mercaptanen. Liegen solche Verbindungen neben Mercaptanen vor, dann wird sowohl ihre Bestimmung wie diejenige der Mercaptane in Gegenwart von  $\text{Hg}^{2+}$  gestört. Eine exakte Differenzbestimmung ist nur möglich, wenn ein bekanntes Mercaptan neben einem bekannten Disulfid, Mercaptal oder Mercaptol vorliegt, z.B. Methylmercaptan neben Dimethyldisulfid.

### Zusammenfassung

Die Farbreaktionen von *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit Schwefelwasserstoff, aliphatischen Mercaptanen, Furfurylmercaptan, Dimethyldisulfid, Acetaldehyd-diäthylmercaptal, Aceton-diäthylmercaptol, Schwefeldioxid und Allylsenföf, auch nebeneinander und in Gegenwart von Dimethylsulfid, Schwefelkohlenstoff und Thiophen im Konzentrationsbereich von  $0,02$ — $0,4 \mu\text{Mol/ml}$  Mercaptan oder  $0,01$ — $0,2 \mu\text{Mol/ml}$  Disulfid, Acetal oder Acetol werden beschrieben. Die Bestimmung dieser Substanzen in Lebensmitteln wird diskutiert.

Die Analysen wurden größtenteils von Frau UTE BARTHELMMESS ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

### Literatur

- [1] ALEXANDER, N. M.: Anal. Chem. **30**, 1292 (1958); vgl. diese Z. **168**, 218 (1959). — [2] BRENNER, M. W., J. L. OWADES, R. GOLYZNIAK, and M. GUTCHO: Am. Soc. Brewing Chemists Proc. **1953**, 83; **1954**, 88. — [3] DIEMAIR, W., R. STROHECKER u. H. KELLER: diese Z. **116**, 385 (1939). — [4] FROMM, E.: Liebigs Ann. Chem. **253**, 139 (1889). — [5] HUBBARD, R. L., W. E. HAINES, and J. S. BALL: Anal. Chem. **30**,

91 (1958); vgl. diese Z. **164**, 366 (1958). — [6] KOCH, A.: Ber. Deut. Chem. Ges. **12**, 593 (1879). — [7] OCKER, H. D., u. A. ROTSCH: Brot u. Gebäck **13**, 165 (1959). — [8] RANKINE, B. C.: J. Sci. Food Agric. **14**, 79 (1963). — [9] SEGAL, S., and B. E. PROCTOR: Food Technol. **13**, 679 (1959). — [10] SLIVINSKI, R. A., and D. M. DOTY: J. Agric. Food Chem. **6**, 41 (1958). — [11] WILSON, C. L., and D. W. WILSON: Comprehensive Analytical Chemistry, vol. Ib, p. 745. Amsterdam: Elsevier Publ. Comp. 1960.

Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR  
Univ.-Institut für Lebensmittelchemie  
6 Frankfurt/M., Georg-Voigt-Str. 16

## *Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie*

### IV. Spezielle analytische Methoden

#### 2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

**Die Bewertung der Methoden zur Bestimmung des gesamten organischen Phosphors in chernozemischen Böden aus Southern Alberta** durch J. F. DORMAAR [1] erfolgte an vier Mutterbodensorten (Lacustrin, Alluvial-Lacustrin, Eiszeitschicht und Aeolian). Acht indirekte (drei Methoden auf dem Prinzip der Verbrennung und fünf Extraktionsmethoden [sauer-alkalisch]) und eine direkte Methode (Entfernung des anorganischen Phosphors und der Carbonate und anschließende Bestimmung des organischen Phosphors nach Verbrennung) wurden herangezogen. Die Bestimmung des Phosphors am Ende geschah stets nach der Molybdato-phosphatmethode nach MEHTA [2]. Es wurde gefunden, daß die Extraktionsmethode (sauer-alkalisch) nach KAILA u. VITRANEN in einer modifizierten Form [3] zur Bestimmung des gesamten organischen Phosphors in den Bodenproben am geeignetsten ist.

[1] Canad. J. Soil Sci. **44**, 265—271 (1964). Res. Stat., Canada Dept. Agric., Lethbridge, Alberta (Canada). — [2] MEHTA, N. C., J. O. LEGG, C. A. I. GORING, and C. A. BLACK: Soil Sci. Soc. Am. Proc. **18**, 443 (1954). — [3] DORMAAR, J. F., and G. R. WEBSTER: Canad. J. Soil Sci. **43**, 35 (1963). K. BORMANN

**Die Bestimmung von Selen mit 3,3'-Aminobenzidin in Böden und Ablagerungen** beschreiben R. E. STANTON und A. J. McDONALD [1] als eine modifizierte Methode nach CHENG [2]. — *Ausführung.* 1 g der Probe wird mit 10 ml einer Mischung aus 8 ml Salpetersäure (*D* 1,42) und 2 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt und nach dem Aufhören des Schäumens mit weiteren 10 ml dieser Mischung; anschließend wird bis auf 1—2 ml eingedampft. Nach dem Abkühlen gibt man 10 ml 6 m Salzsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Es wird filtriert, mit 6 m Salzsäure gewaschen und mit 2 ml Natriumarsenitlösung (250 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  + 2 g NaOH in 200 ml Wasser) vermischt. Danach kocht man diese Lösung mit 5 ml 50%iger unterphosphoriger Säure, filtriert den entstehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit 6 m Salzsäure. Der Niederschlag wird mit 20 ml der o.g. Säuremischung erhitzt und wieder auf 1—2 ml eingedampft. Nach dem Erkalten wird im Reagensglas mit 1 ml 5%iger ÄDTA-Lösung, 0,05 ml 0,1%iger m-Kresolpurpur-Lösung und 10 m Ammoniak-