

auf einer Kurve mit einem Neigungswinkel gegenüber der Abszisse. Dies ist jedoch nicht wichtig, da der Potentialindikator bei gleichen Amino-

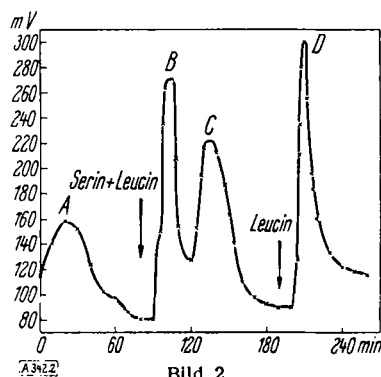


Bild 2
Beispiele für Potentialänderungen an der Stärkesäule während der Verteilungschromatographie von Serin + Leucin und von Leucin

säuren-Konzentrationen empfindlicher ist als die von S. Moore und W. H. Stein²⁾ angewandte Ninhydrin-Reaktion. Die Genauigkeit der Gesamtanalyse eines Aminosäuren-Gemisches ist hinreichend, auch wenn man die Gefäße, die die angezeigten Fraktionen aufnehmen, nicht genau dann wechselt, wenn ein Potentialminimum registriert wird.

Bild 2 zeigt die Potentialänderungen bei der Trennung von Serin + Leucin an der Stärkesäule und beim Auslauf von Leucin allein. Der Gipfel A während des Vorwaschens der Säule ist als Packungseffekt der Stärke zu deuten bzw. auf das Auswaschen störender Substanzen (Metallionen u. a.) zurückzuführen. B entspricht dem Leucin, C dem Serin und, bei nochmaliger Beladung der gleichen Säule mit Leucin, Gipfel D dem Austreten dieser Aminosäure.

Die Versuche werden in verschiedener, auch quantitativer Richtung ausgebaut und an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht.

Eingeg. am 12. Februar 1951.

[A 342

²⁾ S. Moore u. W. H. Stein, J. biol. Chemistry 176, 367 [1948].

Analytisch-technische Untersuchungen

Maßanalyse des Fluors mit Zirkonchlorid-Lösung

Von Dr.-Ing. H. v. ZEPPELIN, Konstanz

Eine rasche Methode zur Bestimmung des Fluors durch Titration mit Zirkonchlorid-Lösung wird beschrieben. Es ist eine Weiterentwicklung der von I. H. de Boer und I. Basart angegebenen Methode mit Hilfe von Na-alizarinsulfosäure als Indikator. Einfache, lösliche Fluoride und Silicofluoride werden unmittelbar, komplexe oder unlösliche Fluoride nach üblichem Aufschluß, mit eingestellter Zirkonchlorid-Lösung titriert.

Alizarinsulfosaures Natrium bildet mit Zirkonchlorid in wäßriger Lösung einen roten Farblack, der durch Zusatz genügender Mengen wasserlöslicher Fluoride entfärbt wird. I. H. de Boer und I. Basart¹⁾ gaben eine maßanalytische Bestimmungsmethode für Fluor an, bei der zu der zu untersuchenden fluor-haltigen Lösung überschüssige Zirkonsalz-Lösung und alizarinsulfosaures Natrium (Indikator) zugesetzt werden. Die rote Lösung wird mit einer KF-Lösung bekannten Gehaltes bis zur Entfärbung zurücktitriert. Leider ist der Farbumschlag sehr unscharf und somit die Beurteilung des Endpunktes der Titration schwierig. Da die Werte bis zu 8% streuen, verwendet man meist doch eine andere langwierigere Methode der Fluor-Bestimmung, wie die Pb-Chlorfluorid-Methode²⁾. Als wesentliche Verbesserung der Zirkon-Alizarinsulfosäure-Methode wurde nun gefunden, daß man die zu untersuchende Lösung mikromaßanalytisch direkt mit einer eingestellten Zirkonchloridlösung titriert. Hierbei erhält man einen scharfen Farbumschlag von gelb nach rot.

Lösungen

1) Zirkon-Lösung:

50 g Zirkonhydroxyd werden in 20proz. Salzsäure unter Kochen gelöst, filtriert und auf 1 l mit verd. Salzsäure aufgefüllt.

2) Indikator-Lösung:

0,5proz. Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium.

Einstellung der Zirkonchlorid-Lösung.

50 cm³ NaF-Lösung (1,000 g reines NaF in 1000 cm³ Lösung) werden mit 5 Tropfen Alizarin-Lösung versetzt. Die erhaltene rote Lösung wird auf 150 cm³ Volumen gebracht und tropfenweise mit soviel Salzsäure versetzt, daß die Lösung gerade gelb geworden ist. Hierauf titriert man mit Hilfe einer Mikrobürette mit Zirkon-Lösung auf rot. Der Verbrauch beträgt ungefähr 1,00 cm³. Die Ablesung des Verbrauchs muß noch in der zweiten Dezimale genau erfolgen. Aus dem Verbrauch wird der Faktor der Zirkon-Lösung errechnet (NaF = 45,3% F, 50 cm³ NaF-Lösung = 22,65 mg F). Es muß grundsätzlich bei der Bereitung einer neuen Lösung so verfahren werden, da zwischen dem Verbrauch an Zirkonchlorid und Fluor zwar ein bestimmtes, aber nicht äquivalentes, sondern mengenabhängiges äquivalentes Verhältnis besteht.

Titration

Einwaage 20–25 mg Fluor. Die Fluor enthaltende Lösung wird in einem 250 cm³-Kölbehen mit 5 Tropfen Alizarin-Lösung versetzt. Wird die Lösung rot, so setzt man tropfenweise Salzsäure zu, bis die Farbe nach gelb umschlägt. War sie bereits gelb, so stumpft man mit soviel Ammoniak ab, bis die gelbe Farbe gerade noch bestehen bleibt (p_H-Einstellung). Nun bringt man auf ein Volumen von ca. 150 cm³ und titriert

unter Umschwenken und tropfenweisem Zusatz der Zirkon-Lösung bis auf rot, unter Verwendung einer Mikrobürette. Gegen Ende der Titration gibt man zwischen jedem Umschwenken nur 0,01 cm³ zu und liest zuletzt genau (auf 0,01 cm³) ab. Es ist zweckmäßig, auf die bräunlich-rote Umschlagsfarbe zu titrieren, welche beim Stehen vollends in intensives Rot umschlägt. Diese Nachrötung ist kein Nachteil, da sie die Gewißheit des erreichten Umschlages gibt, andererseits aber, wie durch Versuche festgestellt wurde, bei dem geringsten ablesbaren Minderverbrauch (–0,01 cm³) auch bei stundenlangem Stehen den Umschlag nicht herbeizuführen vermag.

Der Bereich der Einwaagen kann von 0,5 bis etwa 35 mg F variiert werden (bzw. auf 0,131 mg, s. unten), wenn man durch mehrere mit verschiedenen Fluor-Mengen ausgeführten Einstellungen (s. oben) die Kurve des Faktors (s. u.), der von den verbrauchten Mengen und Konzentrationen etwas abhängig ist, ermittelt. Oder aber man kann außer der Titration eine Einstellung der Zirkon-Lösung gegen eine solche Menge der NaF-Vergleichslösung vornehmen, daß der Verbrauch an Zirkon-Lösung sowohl bei der Titration wie der Titereinstellung ungefähr derselbe ist. Dies ist zu empfehlen wenn auf besonders genaues Arbeiten Wert gelegt wird.

Substanz	Zirkonchlorid-Methode % F	Bleichlorfluorid-Meth. n. Starck-Hawley % F	% F berechn.
KF, rein	32,6	33,2	32,7
	32,4		
K ₂ SiF ₆	49,5	49,4	—
	49,5		
Na ₂ SiF ₆	58,2	58,9	—
(NH ₄) ₂ SiF ₆	64,5	—	64,0

Auch bei Flußsäure und einfachen Fluoriden werden befriedigende Ergebnisse erhalten.

Die Analysen von Silicofluoriden verlaufen einwandfrei, wobei sehr zustatten kommt, daß Kieselsäure nicht stört.

Die Beeinflussung durch die freiwerdende Salzsäure ist so unerheblich, daß innerhalb des auf dem Kurvenblatt gekennzeichneten Bereichs des Verbrauchs von 0,5 bis 0,7 cm³ ZrCl₄-Lösung mit einem konstanten Faktor gerechnet werden darf. Durch die Verwendung der Mikrobürette (was durch den scharfen Farbumschlag ermöglicht wird) werden nur so geringe ZrCl₄-Mengen verwendet, daß die p_H-Wert-Verschiebung im Verhältnis zu der bereits eingestellten (mittels Alizarin) sauren Reaktion keine störende Rolle mehr spielt.

¹⁾ Z. anorg. Chemie 162, 213 [1926].

²⁾ G. Starck, ebenda 70, 173 [1911].

Manche Fluoride mit komplex gebundenem Fluor, wie z. B. BeF_2 , NaBeF_3 müssen vor der Titration aufgeschlossen werden, da sonst viel zu niedrige F-Werte gefunden werden. Beim Aufschluß³⁾ entfällt die zeitraubende Abscheidung der Kieselsäure.

Beispiel der Analyse eines komplexen Fluorids

0,2 g Natrium-berylliumfluorid werden mit 0,6 g Quarzpulver und 3 g Natrium-kaliumcarbonat im Platintiegel aufgeschlossen. Man erhitzt zunächst langsam, um ein Überschaumen zu verhindern. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, ist der Aufschluß beendet. Die Schmelze wird in einer Porzellanschale mit Wasser aus dem Tiegel herausgelöst, 1 h im 80–90° heißen Wasser (Becherglas) gerührt und filtriert. Das Filtrat enthält das Fluor und die Kieselsäure. Das Fluor wird unmittelbar (ohne daß die Kieselsäure abgeschieden wird) bestimmt, indem ein entsprechender Anteil (20,25 mg Fluor) des Filtrates auf 150 cm³ aufgefüllt und wie beschrieben titriert wird.

Substanz	Zirkonchlorid-Methode % F	Bleichlorofluorid-Methode (n. Starck) % F
Natriumberylliumfluorid	56,8	57,3
	57,1	
Natriumberylliumfluorid	56,9	56,9
	57,0	56,8

Für die Analyse von Kryolith eignet die Methode sich nicht ohne weiteres, da meist zu niedrige Fluor-Werte erhalten werden. Es sei denn, daß man durch eine der üblichen Methoden (Abdestillation des Fluors als H_2SiF_6) das Aluminium vom Fluor vor dem weiteren Analysengang abtrennt. Besonders geeignet ist die Methode dagegen zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Fluor. So können Fluoride von geringer Löslichkeit, wie z. B. Kaliumsilicofluorid bequem analysiert werden.

Die geringste bestimmbare F-Menge ist durch die Ablesbarkeit der Mikrobürette (0,01 cm³) gegeben und beträgt ca. 0,15 mg Fluor. Da, wie aus den Tabellen hervorgeht, auch bei Abwesenheit von Fluor 0,02 cm³ Zirkon-Lösung zu einem Umschlag ver-

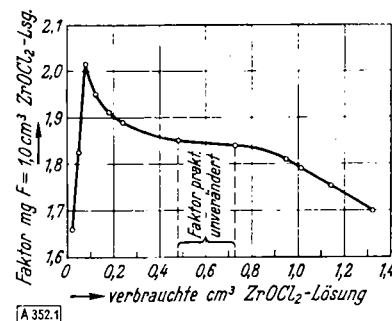
³⁾ F. P. Treadwell: Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Bd. [1927], S. 402.

braucht werden, ist es bei Mengen unter 0,5 mg Fluor nötig, von vornherein 0,5 mg Fluor (Abpipettieren einer sehr verdünnten NaF-Lösung) zuzusetzen, um den Schwellenwert von 0,03 cm³ verbrauchter Zirkonsalz-Lösung zu erreichen. Durch entspr. Änderungen wird die Methode speziell für die Bestimmung noch kleinerer Mengen modifiziert werden können. Man wird dann mit kleineren Mengen Indikator, kleineren Flüssigkeitsmengen

Angew. Menge F mg	Verbrauchte Menge ZrOCl_2 -Lösung cm ³	Faktor 1 cm ³ = mg F
0,00	0,02	0,00
0,50	0,03	16,6
0,66	0,04	16,6
0,90	0,05	18,1
1,81	0,09	20,1
2,71	0,12	19,5
3,61	0,19	19,1
4,52	0,24	18,87
9,05	0,49	18,47
13,60	0,74	18,35
18,10	1,01	17,92
19,90	1,14	17,5
22,62	1,33	17,0

Tabelle 1

Abhängigkeit des Faktors einer ZrOCl_2 -Lösung von der bei der Titration verbrauchten Menge



(Mikrogefäße) und verdünnter Zirkonsalz-Lösung arbeiten. Die so entwickelte Methode ist ein Mittel, um mit einem verhältnismäßig geringen Aufwand an Lösungen schnelle und genaue Fluor-Bestimmungen an zahlreichen fluor-haltigen Substanzen auszuführen.

Die Arbeiten wurden im Wissenschaftlichen Laboratorium der IG-Farbenindustrie A.-G., Bitterfeld, gemeinsam mit cand. chem. Seybold und R. Ziegler anlässlich der Analyse fluor-haltiger Verbindungen bis zum 15. Juni 1939 vorgenommen. Diesen Herren sei hier für ihre Mitarbeit gedankt.

Eingeg. am 2. März 1951

[A 352]

Versammlungsberichte

50. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft

Göttingen, 8. bis 6. Mai 1951

Prof. K. F. Bonhoeffer, Göttingen, begrüßte in seiner Eröffnungsansprache als erster Vorsitzender die Teilnehmer, insbes. die ausländischen Gäste und Vortragenden sowie die Vertreter von Staat und Behörden. Prof. W. Heisenberg, Göttingen, Präsident des Forschungsrates und der Göttinger Akademie der Wissenschaften sprach sodann gleichzeitig im Namen aller wissenschaftlichen Verbände. Es folgte die Verleihung der Bunsen-Denkünze an Prof. H. v. Wartenberg, als „dem Meister physikalisch-chemischer Experimentierkunst, der mit einfachen Hilfsmitteln in die experimentell schwierigsten Gebiete vorgedrungen ist und uns durch seine Arbeiten insbes. die Chemie der hohen Temperaturen sowie die Thermochemie des Fluors zugänglich gemacht hat“. Ferner wurden Prof. Dr. M. v. Laue, Göttingen, und Prof. Hevesy, Kopenhagen, zu Ehrenmitgliedern der Bunsengesellschaft ernannt.

H. v. WARTENBERG, Göttingen: Metallhydroxyde im Oxydschmelzfluß.

Im vorsichtigen Schmelzen von Al_2O_3 , FeO oder La_2O_3 in einer Knallgasflamme erhält man klare Schmelzperlen, beim raschen Niederschmelzen aber Perlen, die beim Abkühlen blumenkohlartig aufquellen oder spratzen. Offensichtlich löst die Schmelze ein Gas, das beim Erstarren entweicht. Ähnliche Beobachtungen sind von der Herstellung synthetischer Rubine bekannt. Es kommt nur H_2O in Betracht. Das von der Schmelze absorbierte Wasser kann nicht Hydratwasser sein, sondern es muß eine Bindung vorliegen, die 2000° C aushält. Verständlich würde die Lösung von Wasser, wenn bei hohen Temperaturen durch große Verdampfungswärmen stabilisierte gasförmige Metallhydroxyde existierten, die sich in den Schmelzen lösten, im festen Gitter aus Platzmangel aber nicht. Beim BeO konnte diese Vermutung auf Grund einer Arbeit von Hutchison bestätigt werden. Für das Al_2O_3 konnte es der Vortr. in eigenen Versuchen zeigen. Beim Schmelzen von BeO in H_2O bildet sich ein gasförmiges Hydroxyd mit einem Partialdruck 10^{-3} at, beim Schmelzen von Al_2O_3 ein solches von 10^{-5} at. Sie lösen sich in der Schmelze und geben eine wenige Hundertstel molproz. Ionenlösung. Da täglich Tausende von Verglühungen von gefällten Hydroxyden vorgenommen werden, um das Wasser auszutreiben, so ist es interessant, zu sehen, daß 1000° höher das Wasser wieder von den Oxyden aufgenommen wird.

Vorträge zum Hauptthema:

„Physikalisch-chemische Probleme der Biologie“

O. WARBURG, Berlin-Dahlem: 1-Quantenmechanismus der Photosynthese¹⁾.

Um 1 Mol Sauerstoff aus Kohlensäure zu entwickeln, sind rund 112000 cal. erforderlich, während die Energie von 1 Mol Quanten an der Wirkungsgrenze im rot nur 42000 cal. beträgt. So schien es, daß die Photosynthese keine 1-Quantenreaktion sein könne. Andererseits kennt man in der Photochemie des Unbeleuchten keine Mehr-Quantenreaktionen und man kann sich auch den Mechanismus solcher Reaktionen nicht vorstellen.

Vortr. hat im vergangenen Jahr in Dahlem zusammen mit Dean Burk über dieses Problem gearbeitet. Trotz aller Gegengründe hat sich gezeigt, daß die Photosynthese eine 1-Quantenreaktion ist, d. h., daß jedes Mol absorbierten Lichtquanten die Entwicklung von 1 Mol Sauerstoff und die Absorption von etwa 1 Mol Kohlensäure bewirkt. Aber auch hier sind die Gesetze der Thermodynamik nicht durchbrochen. Denn die dem Lichtquantum fehlenden 70000 cal. pro Mol werden von der Zelle in Form von chemischer Energie zur Verfügung gestellt. In dem Maß, in dem diese chemische Energie verbraucht wird, wird sie regeneriert durch einen Verbrennungsvorgang, bei dem Produkte der Photosynthese zurückreagieren. Die Lösung des Quantenproblems der Photosynthese ist also eine chemische Hilfsmaschine, deren Besonderheit es ist, daß sie die Photosynthese treibt und selbst von der Photosynthese getrieben wird.

Vortr. beschrieb die benutzten Methoden: die manometrische 2-Gefäß-Methode, mit der von Minute zu Minute sowohl die O_2 -Entwicklung als auch die CO_2 -Fixierung durch belichtete *Chlorella* gemessen wurde; das gegen den Energiestandard des amerikanischen Bureau of Standards geeichte Großflächenbolometer, mit dem das eingestrahelte monochromatische Licht gemessen wurde; das Transmissionsaktinometer, mit dem die Absorption des Lichts in dem trüben Medium der Zellsuspensionen gemessen wurde; und die Vor-Kompensation der Zellatmung durch weißes Licht, wodurch alle mit der Zellatmung zusammenhängenden methodischen Schwierigkeiten und theoretischen Einwände eliminiert wurden.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 246 [1951].