

den zehn Sauerstoffatomen lassen sich somit neun in zwei Carboxyl- und fünf phenolischen Hydroxyl-Gruppen festlegen, für das zehnte Sauerstoffatom bleibt nur die Funktion eines Diphenyläther-Brückensauerstoffs übrig.

Das Vorliegen dieser Diphenyläther-Konstitution konnte jedoch erst durch die Synthese definitiv bewiesen werden. Bromtrimethyläthergallussäure-methylester wurde unter den Bedingungen der *Ullmannschen* Reaktion mit dem Kaliumphenolat des 3,4-Dimethyläther-gallussäuremethylesters zur Reaktion gebracht und lieferte so den 4,5,6,5',6'-Pentamethoxy-1,1'-diphenyläther-2,3'-dicarbonsäure-dimethylester. Diese Verbindung wie auch die daraus hergestellte Pentamethyläther-dicarbonsäure bzw. ihr Bromphenacylester erwiesen sich mit den analogen Derivaten des natürlichen Produktes als identisch. Die Synthese fixierte ferner die auf analytischem Wege kaum zu ermittelnde Lage der Diphenyläther-Brücke und erbrachte für diesen Naturstoff die Konstitution einer Dehydrodigallussäure (Formel II).

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Neben der vom Votr. erwähnten dehydrierenden Verätherung ist die dehydrierende Ätherspaltung anzuführen, die bei freier p-ständiger OH-Gruppe leicht schon beim Erwärmen mit  $\text{FeCl}_3$  erfolgt, z. B. beim Hydrochinon-monomethyläther oder 4,4'-Dioxydiphenyläther. Für die Konstitutionsermittlung in dieser Stoffklasse kann diese einfache Reaktion Bedeutung haben.

K. GEIERSBERGER, Kiel: Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse.

1) Der braune Farbkomplex, den Tellur-(IV)-Ionen in saurer Lösung mit Kaliumjodid geben, wird für ein neues, kolorimetrisches Bestimmungsverfahren vorgeschlagen. Der Farbkomplex folgt dem *Lambert-Beerschen* Gesetz. Gemessen wird gegen eine Vergleichslösung derselben Säure- und Jodid-Konzentration. Es wurde eine Eichkurve für 1–10  $\gamma/\text{ml}$  Tellur aufgestellt. Die Extinktion hängt ab von der Wasserstoff-Tellur- und Jodid-Ionenaktivität. Es ist daher möglich, bei konstanter Wasserstoff-Ionenaktivität die Jodid-Ionenaktivität so zu verringern, daß auch höhere Tellur-Konzentrationen kolorimetrisch bestimmt werden können. Als Beispiel wird eine Eichkurve für 10–500  $\gamma/\text{ml}$  Tellur gezeigt. Mit Oxin kann der braune Farbkomplex ausgefällt werden. Analytisch ergibt sich für den Niederschlag:  $\text{HTeJ}_6 \cdot 2 \text{ Oxin} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ .  $\text{HTeJ}_6$  gibt vermutlich die Farbe.

2) Wird die Jod-Ionenkonzentration weiter verringert, so gibt es z. B. bei 2000  $\gamma/\text{ml}$  Tellur einer H-Ionenkonz. von 1 und Jod-Ionenkonzentration von 0,1 noch keinen Farbkomplex. Vorhandenes Selen in Tellur wird dabei aber reduziert, und die Selen-Menge im Tellur kann nun entweder kolorimetrisch nach der Methode von *Julius Meyer* (1917) oder durch Titration mit Thiosulfat bestimmt werden. Als Beispiel wird eine Eichkurve für 1–20  $\gamma$  Selen neben 2000  $\gamma$  Tellur gegeben. Es ist einleuchtend, daß diese Methode als Trennungsmethode Selen-Tellur für beliebige Mischungen erweitert werden kann, z. B. können nach der Abtrennung von Selen Spuren von Tellur im Selen kolorimetriert werden. Dies wird durch eine Eichkurve für 1–10  $\gamma/\text{ml}$  Te neben 1500  $\gamma/\text{ml}$  Selen bestätigt.

H. L. SCHLÄFER, Frankfurt a. M.: Lichtabsorption und Konstitution komplexer Ionen des dreiwertigen Vanadins.

Nach Arbeiten von H. Hartmann und F. E. Ilse ist es möglich, Lage und Intensitätsverhältnisse der langwelligen Banden in den Absorptionsspektren elektrostatischer Komplexe der Übergangselemente zu deuten. Die Theorie, die bisher quantitativ für den Fall eines und zweier d-Elektronen des Zentralions entwickelt wurde, ergibt, daß der Typus des Absorptionsspektrums durch die Symmetrie des auf das Zentralion wirkenden Feldes der Liganden (Komplexfeld) bestimmt wird. Durch Einwirkung des Komplexfeldes tritt je nach seiner Symmetrie eine Aufspaltung und Verschiebung der Terme des Zentralions auf. Die langwelligen Banden entstehen bei den Komplexionen der Übergangselemente  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  wahrscheinlich durch Aufspaltung des Grundterms des freien Zentralions im Felde der Liganden und Übergänge zwischen den Aufspaltungsprodukten.

Die Verhältnisse für den Fall  $\text{V}^{3+}$  bei oktaedrischer Symmetrie ( $\text{O}_h$ ) werden diskutiert.

Die Ergebnisse der absorptionsspektroskopischen Untersuchung einer Reihe von Komplexionen vom Typ  $[\text{VIII A}_6]^{3+}$ , wobei A  $\text{H}_2\text{O}$ , Methanol, Äthanol, Isobutanol ist, sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Alle Spektren zeigen im sichtbaren Spektralgebiet zwei schwache Banden nahezu gleicher Intensität, die bei den Alkoholato-Komplexen infolge kleinerer Dipolmomente der Liganden gegenüber dem Hexaquo-Komplex nach Rot verschoben sind (zunehmende Rotverschiebung mit abnehmendem Dipolmoment).

Auch die Absorptionsspektren von kristallisierten Vanadin(III)-alunen zeigen zwei schwache Banden ähnlicher Intensität und Lage wie im Absorptionsspektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions.

A. KUTZELNIGG, Solingen-Merscheid: Über gefärbte Zinkozyde.

An frühere Versuche anknüpfend, bei welchen durch Verpuffung von zinkhaltigen Ammonnitrat-Schmelzen rotes Zinkoxyd erhalten wurde, werden weitere zum Teil einfachere Wege aufgezeigt, die zu gefärbten Zinkoxyden führen. Solche entstehen u. a., wenn Zinkstaub bei Gegenwart von Anionen, wie Chlor, Brom, Jod, Sulfat, Persulfat, Oxalat oder von Ammoncarbonat zum Verglimmen gebracht wird.

Mit Schwefelsäure-Zusatz erhält man z. B. ein gelbes, mit Ammoncarbonat ein braun-rosa gefärbtes Produkt. Geht man von Zinkoxyd aus, das man mit Schwefel erhitzt, so kann man ein orangegelbes Oxyd erhalten. Es wird zur Diskussion gestellt, die Theorie der Fehlfärbungen zur Klärung der hier auftretenden Fragen heranzuziehen.

K. ALEX, München: Eine neue Methode zur Schnellentwicklung und Direktpositiv-Entwicklung photographischer Halogensilber-Emulsionen.

Durch die Entdeckung und Ausarbeitung von chemischen Verbindungen, die als außerordentlich starke „Entwicklungsbeschleuniger“ wirken, wurden Grundlagen für Schnellentwicklungsverfahren geschaffen, die die bisherigen Nachteile überwinden und eine generelle Anwendung für die gesamte Photographie ermöglichen. Es handelt sich um chemische Körperklassen, die in ihrer Gesamtheit durch folgende Eigenschaften charakterisiert sind: Halogensilberreduzierende Eigenschaften, ein sehr niedriges Reduktionspotential, ihre  $\text{pH}$ -S-Kurve muß ganz oder zu einem wesentlichen Teil unterhalb  $\text{pH}$  7 liegen. Auf Grund aufgefundener Gesetzmäßigkeiten konnte ein planvoller Aufbau dieser Entwicklungsaktivatoren nach den Regeln der organischen Chemie erfolgen.

Mit Hilfe dieser Entwicklungsaktivatoren ist es möglich, Schnellentwicklungen im schwach alkalischen, ja sogar im sauren Medium durchzuführen. Da es sich in bezug auf das Halogensilberkorn um oberflächenaktive Stoffe handelt, genügen schon, wie bei Sensibilisatoren oder Stabilisatoren, Spuren dieser Entwicklungsaktivatoren um einen Schnellentwicklungseffekt zu erhalten, der sich für praktische Verfahren verwerten läßt. Bei Verwendung von ätzalkalischen Bädern läßt sich mit Hilfe der Entwicklungsbeschleuniger der Ätzalkaligehalt auf einen Bruchteil der sonst notwendigen Menge verringern (ca. 1–3 g pro Liter statt 300 g pro Liter) und die zu hohe Beanspruchung vermeiden. Die hohen Entwicklerkonzentrationen lassen sich ebenfalls dadurch auf ein normales Maß zurückführen. Infolge der Affinität der Entwicklungsaktivatoren zu den Keimstellen der Kristalle lassen sich besonders feinstkörnige Entwicklungen bei spontaner Fällung des Silbers in wenigen Sekunden Entwicklungszeit durchführen. In Anwendung der Arbeiten ist es möglich geworden, den Verbrauchern konfektionierte Entwickler für die Schnellentwicklung aller Arten von Photomaterialien zuzuführen.

Werden die Entwicklungsaktivatoren unter bestimmten Voraussetzungen den Emulsionen während des Herstellungsprozesses einverleibt, so können Schnellentwicklungen in einfachen Entwicklungsbädern durchgeführt werden. Die Schwierigkeiten des Einbringens der Entwicklersubstanzen in die Emulsion können damit ganz vermieden oder erleichtert werden.

Bei den extremsten, in ihrer Wirkung stark übersteigerten Entwicklungsbeschleunigern, trat ein Umkehrereffekt in der Schwelle photographischer Halogensilberschichten auf, der eine Anwendung für direkte Positiventwicklung gestattet.

G. GRAUE, Clausthal/Harz: Die elektrolytisch-potentiometrische Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff in organischen und anorganischen Substanzen<sup>30)</sup>.

Nach der in dieser Ztschr. 63, 242 [1951] gezeigten Methode ist nicht nur der dort beschriebene quant. Kohlenstoff-Nachweis, sondern auch die Bestimmung des Schwefels möglich. Dazu werden die Trägersubstanzen mit Kupferoxyd als Katalysator gemischt und im stark strömenden Sauerstoff bei 1200° C verbrannt. Das gebildete Schwefeldioxyd wird dann in üblicher Weise in einer Wasserstoffsäureoxyd enthaltenden Vorlage absorbiert und zu Schwefelsäure oxydiert. Da die Absorption aber nur bei sehr geringen Konzentrationen des Gasmixtur an Schwefeldioxyd sicher ist, sind kleine Einwägen erforderlich. Dann aber ist bei elektrolytischer Titration der genaue Nachweis von 0,1 bis zu weniger als 0,05 mg Schwefel in 4 Minuten möglich.

A. LISSNER, Freiberg/Sa.: Eine dem Pauli-Prinzip entsprechende vollständige Darstellung des periodischen Systems.

Votr. versucht, eine Form des natürlichen Systems der Elemente aufzustellen, die den Anforderungen der Chemiker und Physiker gerecht wird. Es wird ein Lang- und Kurzperiodensystem vorgeschlagen, das insbes. auch die sinngemäße Einordnung der Lanthaniden zeigt. Als besonders zweckmäßig hat sich eine Darstellung erwiesen, die auf eine kreisförmige Anordnung der Elektronenschalen hinausläuft.

## GDCh-Fachgruppe „Analytische und Mikrochemie“

Am 24. September 1961

W. HERR, Mainz: Die Bedeutung und Anwendung der Radioaktivität für die analytische Chemie.

Votr. gab eine Übersicht über die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten von radioaktiven Isotopen in der analytischen Chemie. Die Leistungsfähigkeit der radioaktiven Methode wird gezeigt. Die Überwachung eines Analysenganges mit gekennzeichneten Atomen, so die Au-Pt-Ir-Trennung mit Radiogold zeigt den Fehler, der durch Maskierung entstanden ist. Das Mitreißen anderer Elemente beim Ausfällen eines Niederschlages in Abhängigkeit vom  $\text{pH}$  wird studiert. Die Kernemulsion-Photoplate gewinnt an Bedeutung für die Bestimmung insbes. der natürlichen Radioelemente. Das Verfahren der Aktivierungsanalyse wurde erläutert und die sich ergebenden Möglichkeiten aufgezeigt. In kleinen Objekten gelingt durch Neutronen-Aktivierung bei einigen Elementen noch die genaue Erfassung von  $1/100 \gamma$ . Der radio-metrischen Analyse, d. h. der Bestimmung von inaktiven Elementen durch eine Indikator-Komponente, ist ein breites und wichtiges Anwendungsgebiet erstanden. Die Eigenschaft einiger Elemente Neutronen stark zu adsorbieren, ohne selbst radioaktiv zu werden, läßt sich z. B. zur Bestimmung von Bor verwenden. Abschließend wird die sogenannte Verdünnungsanalyse behandelt und ihr Wert für die organische und anorganische Analyse gezeigt.

<sup>30)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

E. EBERIUS, Duisburg-Hamborn: Die Wasserbestimmung nach Fischer zur Bestimmung funktioneller Gruppen<sup>31)</sup>.

Das sog. Karl-Fischer-Reagens besteht aus einer Lösung von Jod und Schwefeldioxyd in einem Gemisch von Pyridin und Methanol. Bei sorgfältiger Herstellung ist es monatelang beständig. Bei seiner Verwendung als Titrationsmittel für Wasser kann der Äquivalenzpunkt, auch mikroanalytisch, visuell oder elektrometrisch ermittelt werden.

Von Karl Fischer 1935 entwickelt und zur Bestimmung von Feuchtigkeit und gebundenem Wasser in anorganischen und organischen Substanzen verwendet, ist es ab 1939 angelsächsischen Analytikern gelungen, das Reagens auch zur Bestimmung funktioneller organischer Gruppen zu verwenden. Diese Ergebnisse sind niedergelegt in der umfangreichen Monographie von J. Mitchell und D. M. Smith „Aquametry“, New York, 1948.

Da sich viele funktionelle Gruppen entweder unter Abgabe oder Aufnahme von Wasser zu entsprechenden Derivaten umsetzen lassen, ist es möglich, in den ausreagierten Lösungen deren ursprünglichen Gehalt an der die funktionelle Gruppe tragenden Verbindung durch Ermittlung des freigewordenen oder verbliebenen Wassers durch Titration mit dem Karl-Fischer-Reagens zu bestimmen. Funktionelle Gruppen, die ohne Mitwirkung von Wasser mit dem Karl-Fischer-Reagens reagieren, sind durch direkte Titration bestimmbar.

Die Anwendung des Karl-Fischer-Reagens wurde durch eine gedrängte Besprechung des Verhaltens von funktionellen Gruppen, z. B. Hydroxy-, Aminoalkohol-, Peroxyd-, Carboxyl-, Carbonyl-, Amino-, Nitril- und Mercapto-Gruppe, und durch Hinweise auf Untersuchung von Gemischen erläutert.

Aussprache:

J. Fischer, Frankfurt/Main: Für die „dead stop“-Methode werden in USA spezielle Apparaturen empfohlen. An sich sind ja nur einfachste elektrische Mittel erforderlich. Ist bei dieser Endpunktsbestimmung etwas besonderes zu beachten? Vortr.: Die Endpunktsbestimmung erfordert keine besondere Apparatur. Als Anzeigegerät genügt ein Zeiger galvanometer mit möglichst großer Skala. Für ausgesprochene Mikrobestimmungen verwenden wir das  $p_H$ -Meter 23 von Radiometer Kopenhagen. R. Vogel, Leverkusen: Wie liegen die Verhältnisse, wenn die zu titrierende Flüssigkeit Verbindungen enthält, die mit Schwefeldioxyd reagieren? Vortr.: Falls die zu untersuchende Lösung Substanzen enthält, die mit einem der Bestandteile des Karl-Fischer-Reagens reagieren, werden diese je nach Lage des Falles abgetrennt, z. B. bei Peroxyden durch Zugabe von  $SO_2$ -Pyridin-Lösung, desgl. bei Hydroxylamin, bei Mercaptanen durch Zusatz von Oktan-Essigsäure-BF<sub>3</sub>-Gemisch. H. Grüss, Berlin-Wannsee: Ist die relativ geringe Genauigkeit der visuellen Titration des Karl-Fischer-Reagens auf die dem Jod ähnliche Färbung des Pyridins zurückzuführen? Vortr.: Nein, denn das verwendete Pyridin muß farblos sein. Gelbes Pyridin ist zu verwerfen. Grüss: Ist Stärke als Indikator verwendbar? Vortr.: Nein. A. Kirsch, Ludwigshafen/Rhein: Schlage an Stelle von Pyridin 2-Methyl-5-äthylpyridin vor, das im Vergleich zu Pyridin schwer wasserlöslich ist. W. Steiner, Grenzach: Die Haltbarkeit des Karl-Fischer-Reagens hängt weitgehend von der Wasserfreiheit der 4 Komponenten ab. Welche Verfahren zur Trocknung haben sich bewährt? Vortr.: 1) Sublimation des Jodes nach Zuschlag von CaO. 2) Azeotrope Destillation des Pyridins mit Benzol. 3) Einführung des  $SO_2$  in die Lösung nach Trocknung des gasförmigen  $SO_2$  durch  $P_2O_5$  (Überleite). 4) Endtrocknung des Methanols durch Ca- oder Mg-Späne (sehr wesentlich). L. Hoops, Hamburg-Blankenese: 1) Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Umsatz bei photometrischer oder elektrometrischer Bestimmung? Vortr.: Die Luftfeuchtigkeit spielt durchaus nicht die störende Rolle, die man ihr allgemein zuschreibt. Falls nicht extreme Feuchtigkeits- oder Triervhältnisse vorliegen, genügt es, die Bürette spitz durch den Hals einer 250 cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflasche oder eines 100 cm<sup>3</sup> Erlensmeyerkolbens einzuführen. 2) Bestimmungsmöglichkeit von  $\alpha$ -Aminosäuren. Vortr.:  $\alpha$ -Aminosäuren lassen sich durch Veresterung bestimmen, wenn der Gehalt des BF<sub>3</sub>-Methanol-Katalysators auf 300 g BF<sub>3</sub>/l heraufgesetzt ist und die Esterifizierung bei 70°C in 1 h durchgeführt wird. H. Cauer, Hohenberg/Bayern: Praktisch nehmen wasseranziehende Lösungen, falls sie nicht ausgesprochen stark hygroskopisch sind, erst ab 68% relativer Feuchte beachtliche Mengen Wasser auf. Man muß darauf achten, bei tieferen relativen Feuchten zu arbeiten. F. Salzer, Marl: Bei der Wasserbestimmung in Aceton liegen nach unseren Erfahrungen die erhaltenen Werte zu hoch. Vortr.: Wasser läßt sich in Aceton bestimmen, wenn das Methanol im Karl-Fischer-Reagens größtenteils durch Pyridin ersetzt wird. Ferner ist Zugabe von Dioxan zum Aceton vorteilhaft. Salzer: Läßt sich Wasser in Monoäthanolamin bestimmen? Vortr.: Aminoalkohole lassen sich in Gegenwart von Eisessig einwandfrei bestimmen. B. Wurzschmitt, Ludwigshafen/Rh.: Man kann auch anorganische Basen z. B. Soda, Natronlauge, die mit dem H<sub>2</sub> des Karl-Fischer-Reagens Wasser bilden, mit Erfolg titrieren bzw. bei ihrer Anwesenheit in Rechnung setzen. Vortr.: Hiervon macht man bei der Bestimmung der Ester Gebrauch. R. Hamm, Kulmbach: Ist Karl-Fischer-Reagens für H<sub>2</sub>O-Bestimmung in H<sub>2</sub>O-reichen biologischen Kolloidsystemen verwendbar? Vortr.: Wahrscheinlich nicht. Wasser darf nicht in großem Überschuß vorhanden sein, sonst zu hoher Reagensverbrauch oder bei aliquoter Abnahme zu hoher absoluter Fehler. Wurzschmitt: Evtl. Mikroeinwaage. Schütteln über Nacht mit Methanol und aliquoten Teil entnehmen und titrieren.

P. DICKENS, Duisburg-Huckingen: Über die Anwendung der Flammenphotometrie im Eisenhüttenlaboratorium.

Die Weiterentwicklung der Metallinterferenzfilter in den letzten Jahren gab Veranlassung, die Flammenphotometrie auch zu Untersuchungen im Eisenhüttenlaboratorium heranzuziehen. Die Untersuchungen wurden mit dem Flammenphotometer nach Riehm-Lange durchgeführt. Die grundlegenden Fragen, wie Arbeitsdruck, Viskosität der Lösungen, Verwendbarkeit der Interferenzfilter, Aufstellung von Eichkurven, Beeinflussung durch Fremdionen und Einfluß der Acidität, wurden in reinen Kalium- und Natriumchloridlösungen studiert. Die gewonnenen Erkenntnisse führten zu einem Verfahren zur Bestimmung von Kalium und Natrium in feuerfesten Stoffen, das sich in zwei Stunden durchführen läßt, und nach dem gut übereinstimmende Werte erhalten werden. Die Bestimmung von Calcium ist nur in solchen Proben möglich, die frei von Tonerde sind. Die Bestimmungen von Mangan, Chrom und Nickel im Stahl werden einmal durch das Eisenpektrum und dann auch durch die Linien anderer Elemente so stark beeinträchtigt, daß eine Abtrennung der störenden Bestandteile erforderlich ist. Dadurch bietet die Flammenphoto-

metrie unter Verwendung von Metallinterferenzfiltern keine Vorteile gegenüber den bisher üblichen Verfahren. Erst eine Verbesserung der Filter durch Einengung des Durchlässigkeitsbereiches könnte die Anwendung in der Stahlanalyse erfolgreicher gestalten.

Aussprache:

K. Lang, Bonn: Die flammenphotometrische Ca-Bestimmung ist bei Gegenwart von Phosphorsäure ungenau. Gibt es eine Möglichkeit die Störung durch Phosphorsäure zu umgehen, ohne sie vorher zu entfernen? Vortr.: Bisher noch nicht. H. Kaiser, Dortmund: Die Verwendung von Filtern kommt fast nur für die Bestimmung der Alkalien in Frage. Für linienreiche Spektren muß man Monochromatoren mit Sekundärelektronen-Vervielfachern verwenden. Die Technik der Brenner ist im Ausland verbessert worden: 1) durch gesonderte Zuführung der Brenngase und der zerstäubten Substanz, 2) durch Zerstäubung unmittelbar im Brennerkopf.

H. KAISER, Dortmund: Die Grundlagen der spektralanalytischen Kohlenstoffbestimmung.

E. ABRAHAMCZIK, Ludwigshafen: Ausschüttelungsmethoden in der analytischen Chemie mit praktischen Anwendungsbeispielen.

Ausschüttelungsverfahren erhalten sowohl als Bestimmungs- wie auch als Trennungsmethoden in der Analyse an Bedeutung. Eine größere Anzahl von Metallen läßt sich in Form anorganischer Verbindungen aus wäßriger saurer Lösung durch Schütteln mit organischen Lösungsmitteln wie Äther oder Isopropyläther ausziehen. Hierher gehören u. a. die Chloride von Fe, As, Au, Ga, Ge, Hg, Mo, Sb, Sn, Te, Ti, die Nitrate von Ce, Th, U; die Rhodanide von Al, Be, Co, Fe, Ga, Hg, In, Mo, Re, Se, Sn, Ti, U, V und Zn. Die komplexen Pyridinrhodanide leiten über zu der großen Zahl von Innerkomplexverbindungen von Metallen mit organischen Reagenzien, die in organischen Lösungsmitteln, besonders Chloroform viel leichter löslich sind als in Wasser und daher ausgeschüttelt werden können. Am längsten bekannt und am besten untersucht ist das Dithizon, das mit Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb und Bi reagiert. Ihm schließt sich an das Natriumdiäthyl-dithiocarbamat, welches ausschüttelbare Komplexe mit V, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Pb, Bi, Se und Te gibt. Von bekannten organischen Fällungsreagenzien eignen sich besonders das Oxeychinolin zur Extraktion von Se, Y, Seltenen Erden, Ti, Zr, Hf, Th, V, Mo, U, Pu, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi und das Kupferron zur Ausschüttelung von Ce, Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Pa, Mo, U, Fe, Cu, Ga, Sn, Sb, Bi. Ferner sind für Ausschüttelungsreaktionen z. B. verwendet worden: Dimethylglyoxim und andere Oxime, 2-Nitroso-1-naphthol und andere Nitroso-oxy bzw. Nitroso-amino-Verbindungen, 1,3-Diketone, Dithiol (= Dimercaptotoluol) u. a. schwefelhaltige Verbindungen. Viele der zuletzt genannten Verbindungen geben sehr selektive Ausschüttelungsreaktionen im Gegensatz zu den zuerst erwähnten, die mit einer sehr großen Zahl von Elementen reagieren. Letzteres ist erwünscht, wenn es gilt, Spurenelemente zur nachfolgenden, z. B. spektrophotographischen, Bestimmung anzureichern. Um selektivere Reaktion zu erhalten, bedient man sich der Einstellung eines bestimmten  $p_H$ -Bereiches, der Überführung in eine bestimmte Oxydationsstufe, des Zusatzes von Komplexbildnern zur Tarnung (z. B. von Cyanid, Tartrat, Fluorid) oder der Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels (das nicht so allgemeine Lösungseigenschaften besitzt wie Chloroform). Man ist mit Hilfe derartiger spezifischer oder selektiver Ausschüttelungsreaktionen in der Lage, sowohl einzelne Spurenelemente aus Lösungen mit störenden Begleitelementen abzutrennen, als auch Hauptbestandteile ohne Verluste an Spurenelementen aus Lösungen zu entfernen.

Aussprache:

E. Eberius, Duisburg-Hamborn: Vorzüglich bewährt hat sich das vom Vortr. zum Ausschütteln vorgeschlagene Acetylacetone bei der Bestimmung von Zinn in Feinzink. Es lassen sich nach entspr. Präparation der Lösung noch 0,0001% Zinn bei 10 g Zink-Einwaage einwandfrei bestimmen. F. Weigel, Göttingen: Uran läßt sich von Eisen auch in stark HNO<sub>3</sub>-saurer Lösung abtrennen. Das Verfahren ist bei der Abtrennung der U-Spaltprodukte gebräuchlich. Vortr.: Die Methode ist in stark HNO<sub>3</sub>-saurer Lösung ausführbar; mit Cupferron auch in schwach saurer Lösung. R. Klement, München: Welches Lösungsmittel wird beim Ausschütteln mit Oxeychinolin, bes. bei Uran, angewandt? Vortr.: Am besten bewährt sich Chloroform. Mit CCl<sub>4</sub> z. B. sind nur Fe und Cu ausschüttelbar; ein Beispiel für Trennung durch Wahl des Lösungsmittels.

R. DWORZAK, Karlsruhe: Die analytische Bestimmung anorganischer Ionen durch ihren Einfluß auf das optische Drehungsvermögen.

R. KLEMENT, München: Trennungen von Schwermetallen mittels Ionenaustauschern.

Fußend auf den bei der Abtrennung des Molybdäns im qualitativen Trennungsgang gesammelten Erfahrungen<sup>32)</sup> wird die quantitative Trennung des Molybdäns von Schwermetallen wie Pb, Cu, Fe, Cr, Ni, V (als VO<sup>2+</sup>) durchgeführt. Hierzu wird die ganz schwach mineralisierende Probelösung mit Citronensäure im Verhältnis Mo : Citronensäure mindestens = 1:6 versetzt und durch eine Säule mit einem Kationenaustauscher in der H<sup>+</sup>-Form laufen gelassen. Die Kationen werden gebunden und können mit einer passenden Mineralsäure eluiert und in üblicher Weise bestimmt werden. Das im Durchlauf befindliche Molybdat wird mit Oxin gefällt.

An einem Kationenaustauscher in der H<sup>+</sup>-Form ist nach Versuchen von Frl. E. Rohm auch eine quantitative Trennung von Arsenit von Schwermetallen wie Pb, Cu, Hg, Sn mühelos durchführbar.

Die Trennung von As und Sb ist möglich, wenn beide Elemente fünfwertig als Anionen vorliegen und in schwach alkalischer Lösung ( $p_H \approx 12$ ) einen stark basischen Anionenaustauscher in der  $SO_4^{2-}$ -Form passieren. Hierbei wird Sulfat gegen Arsenat ausgetauscht, während Antimonat quantitativ durchläuft. Das Arsenat wird nach dem Auswaschen der Säule mit 0,001 n KOH durch 5proz. KOH eluiert.

<sup>31)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 62, 391 [1950].

<sup>32)</sup> R. Klement u. B. Sansoni, diese Ztschr. 62, 481 [1950].

Die Elemente werden in den eingedampften Lösungen maßanalytisch bestimmt.

Alle hier behandelten Trennungen erfolgen in sehr kurzer Zeit unter Vermeidung der Fällung mit  $H_2S$  oder der Destillation und liefern zuverlässige Ergebnisse.

Aussprache:

E. Abrahamczik, Ludwigshafen: Ist Abtrennung von Calcium aus Zinksalzlösungen mit Austauschern möglich? Vortr.: Über einen alkalisch gestellten Kationenaustauscher läßt sich voraussichtlich Calcium aus alkalischer Zinksalzlösung (Zinkatlösung) entfernen. Werner Fischer, Hannover: Stört die reduzierende Wirkung der Wofatite die Verfahren? Die Hydrolyse, z. B. von  $Sn^{IV}$ , Ti-Verbindungen usw. stört bei der Arbeit mit Harzaustauschern so stark, daß ich die Anwendung der Trennung an diesen Austauschern für quantitative Zwecke nicht empfehlen möchte. Durch Hydrolyse auf den Austauscher nie-ergeschlagene Hydroxyde sind meist daraus nicht wieder vollständig zu entfernen. W. Kimpel, Uerdingen: Nach kürzlich von Wickbold veröffentlichten Zahlen ist anzunehmen, daß die Eluierung bei mehrwertigen Kationen auf Schwierigkeiten stößt, so daß z. B.  $Al^{3+}$  und  $Fe^{3+}$  kaum noch mit tragbaren Eluatmengen zu erfassen sind. Ist es gelungen, diese Verhältnisse zu bessern? Vortr.: Die Reduktionswirkung der Wofatite kann storen, entfällt aber praktisch völlig bei Amberlite und Dowex. — Durch Hydrolyse ausgefällte Hydroxyde sind meist durch stärkere Säure herauszulösen. Zum Eluieren von  $Fe^{3+}$  sind bisweilen größere Mengen Säure nötig. Durch höhere Temperatur und langsames Durchfließenlassen kann Säure gespart werden.

R. WICKBOLD, Marl: Eine neue Schnellmethode zur Halogenbestimmung in organischen Substanzen.

Bei einer erneuten Bearbeitung des Problems, die organische Bindung des Halogens durch direkte Verbrennung zu zerstören, wurde gefunden, daß für die quantitative Oxydation eine intensive Wärmezufuhr ausschlaggebend ist. Es wurde daher eine Quarzapparatur entwickelt, in deren Innerem eine Leuchtgasflamme unterhalten wird, durch die die Substanzgase bzw. ihre teilweise unvollständigen Verbrennungsprodukte hindurchgeleitet werden. Der Reaktionsraum wird durch eine äußere Wasserkühlung vor Korrosion durch Alkalispuren wirksam geschützt. Chlor wird zu Chlorwasserstoff, Brom zu einem Gemisch von Bromwasserstoff und elementarem Brom, Jod zu elementarem Jod und Jodpentoxyd umgesetzt. Als Vorlageflüssigkeit für Cl und Br dient  $NaOH + HCOONa$ , für J  $Na_2S_2O_8$ . Die beiden ersten Halogene werden mit 0,1 n- $AgNO_3$  nach Mohr, das Jod mit jodometrischer Endpunktsanzeige in salzsaurer Lösung mit 0,05 n- $AgNO_3$  titriert.

Beleganalysen zeigen, daß feste, flüssige und gasförmige Substanzen gleichermaßen mit guter Genauigkeit analysiert werden können. Die Zeitdauer einer vollständigen Analyse beträgt höchstens 10 min. Bei potentiometrischer Titration kann die Apparatur auch für die Verbrennung von Mikromengen eingesetzt werden. Schließlich lassen sich nach diesem Prinzip auch schwefelhaltige Substanzen zur Analyse auf Schwefel verbrennen, wenn statt des Leuchtgases ein anderes, schwefel-freies Gas für die Heizflamme angewendet wird.

E. EBERIUS, Duisburg-Hamborn: Die Sulfid-Bestimmung in Erzen und Abbränden.

Die experimentelle Nachprüfung betriebs- und schiedsanalytischer Methoden zur Bestimmung des Sulfidschwefels durch Umsetzung zu  $H_2S$  und dessen Absorption ergab erhebliche, methodisch bedingte Abweichungen vom Istwert der Proben. Es wurde eine vereinfachte Apparatur und ein das Ende der Absorption anzeigendes Verfahren angegeben, das den mit Säure austreibbaren Sulfidschwefel mit einer der Genauigkeit der Lunge-Hintz-Weber-Analyse entsprechenden Genauigkeit zu ermitteln gestattet. (Wird veröffentlicht in Erzbergbau u. Metallhüttenwesen).

Aussprache:

B. Wurzschnitt, Ludwigshafen: Warum Abgehen vom Cd als Absorber? Vortr.: 1) Ausfallendes  $CdS$  ist gelb, kein genügendes Ansprechen des Thymolblau-Indikators. 2) Cd kann u. U. plötzlich nicht mehr greifbar sein. W. Geilmann, Mainz: Es wird darauf hingewiesen, daß durch Einsetzen eines Glasstabes passender Stärke die Waschwirkung eines Zehnkugellochrohrs wesentlich verbessert werden kann. Es wird empfohlen, die Mikromethode von Zimmermann im Halbmikromastab für die S-Bestimmung zu verwenden.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: Beitrag zur Analytischen Chemie der Stickoxyde.

Für die quantitative Analyse der nitrosen Gase wurde eine einwandfrei arbeitende chemische Methode ausgearbeitet. In einer besonders konstruierten Gaspipette wurden Stickoxyd und Stickstoffdioxid durch Permanganat-Lösung absorbiert. Dabei werden der zweiwertige Stickstoff im Stickoxyd und der vierwertige Stickstoff im Stickstoffdioxid zum fünfwertigen Nitrastickstoff oxydiert. Die Menge gebildetes Nitrat gibt als eine Bestimmungsgröße die Summe von Stickoxyd und Stickstoffdioxid. Aus dem Permanganat-Verbrauch ergibt sich nach Kenntnis der Summe an Stickoxyd und Stickstoffdioxid das Verhältnis der beiden Komponenten.

Stickoxydul läßt sich chemisch nur indirekt bestimmen, eine Bestimmung neben Stickoxyd und Stickstoffdioxid ist sehr ungenau. Es wurde daher ein Analysenverfahren ausgearbeitet, mit Hilfe dessen Stickstoffdioxid kolorimetrisch und Stickoxyd sowie Stickoxydul mit Hilfe des Ultrarot-Absorptionsschreibers (URAS) bestimmt werden. Da die Ultrarotspektren der drei Stickoxyde weitgehend unterschiedlich sind, ist die Anzeige des Stickoxyduls praktisch selektiv. Die Anzeige des Stickoxyds wird durch Stickstoffdioxid und Stickoxydul gestört. Die Störung kann aber durch geeignete Maßnahmen weitgehend kompensiert werden.

Im Laboratorium konnten die drei Stickoxyde mit ausreichender Genauigkeit nebeneinander bestimmt werden, die weitere Arbeit wird sich auf den Ausbau einer betriebssicheren Apparatur für die laufende Analyse von Stickoxyden erstrecken.

Die Arbeiten wurden gemeinsam mit den Herren Dr. Platzer, Dr. Siebert und Dr. Brode durchgeführt.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: Physikalisch-chemische Methoden zur Analyse gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe.

Die Hauptanwendung der Ultravioletspektroskopie liegt in der Möglichkeit einer einfachen Gruppenanalyse (Aromaten, Acetylene) und für Gemische bekannter Komponenten in einer oftmals leicht auswertbaren quantitativen Absorptionsanalyse. Einzelne Stoffe (z. B. Benzol und Diacetylen) haben eine hohe Nachweisempfindlichkeit ( $\sim 0,001\%$ ). Die Ramanspektroskopie ist zur Ermittlung der qualitativen und auch quantitativen Zusammensetzung von Gemischen besonders geeignet. Der Verzweigungsgrad von Paraffinen läßt sich auf Grund der charakteristischen Spektren der verzweigten Paraffine gegenüber den geradkettigen ermitteln. Zur Bestimmung des Verzweigungsgrades kann auch noch besonders das Ultrarotspektrum der CH-Valenzfrequenzen zwischen  $1,1-1,3 \mu$  (3. Obertöne) herangezogen werden. Die analytischen Möglichkeiten, die noch wenig untersucht sind, sollen noch weiter verfolgt werden. Besser als das Raman-Spektrum ist das Ultrarot- und das Massenspektrum zur quantitativen Analyse von Kohlenwasserstoffen geeignet. Beide Verfahren ergänzen sich bestens und können für die Analyse gemeinsam ausgewertet werden. Allgemein wird der Vorzug des Ultrarotspektrums in der Analyse von Isomeren liegen, der Vorzug des Massenspektrums in der Analyse von Stoffen mit unterschiedlichen Massen. Die kombinierte Auswertung von Ultrarot- und Massenspektren ist eine Aufgabe der praktischen Mathematik.

## GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“

Am 24. September 1951

F. HELD, Zürich: Temperaturabhängigkeit physikalischer Eigenschaften makromolekularer Filmbildner.

Ein großer Teil organischer, makromolekularer Filmbildner gehört zur Gruppe der Linearpolymeren oder thermoplastischen Kunststoffe. Die physikalischen Eigenschaften aller linearen, hochmolekularen Substanzen sind stark temperaturabhängig. Wichtige Kriterien zur Bestimmung der zulässigen Grenztemperaturen beim Einsatz als Werkstoffe sowohl für mechanische als auch für dielektrische Beanspruchung sind der Einfrierpunkt, d. h. die Temperatur, bei der Kettenteilstücke ihre Plätze wechseln können (Mikrobrownsche Bewegung) und der Schmelzpunkt, d. h. die Temperatur, wo die Ketten selbst als Ganzes ihre Plätze wechseln (Makrobrownsche Bewegung). Die Lage des Einfrierpunktes ist stark abhängig von der Meßmethode, d. h. von der Frequenz der gewählten Beanspruchung. Die Makro- und Mikrobrownsche Bewegung wird weitgehend bestimmt durch Konstitution, Form und spezifische Ordnung der Fadenmolekeln. An Hand niedermolekularer, organischer Modellverbindungen werden die verschiedenen Einflüsse auf die Lage des Schmelzpunktes diskutiert und auf makromolekulare Linearpolymere übertragen.

Es wird ferner versucht, die Mikrobrownsche Bewegung bei Linearpolymeren mit ihrer molekularen Viskosität in Beziehung zu bringen. An Hand niedermolekularer Modellsubstanzen wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ( $m$ -Wert) in Funktion der Konstitution diskutiert und auf hochmolekulare Verbindungen übertragen. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß in erster Näherung der  $m$ -Wert niedermolekularer Verbindungen zum mindesten qualitativ ein Maß darstellt für die Temperaturabhängigkeit physikalischer Eigenschaften (mechanische und dielektrische) hochmolekularer Homologen.

J. D'ANS, Berlin-Charlottenburg: Über Arbeiten des Laboratoriums für Anstrichforschung an der TU. Berlin-Charlottenburg.

Untersuchungen über die Hydrolyse der Peressigsäure haben gezeigt, daß Schwermetallverbindungen in der Lage sind, aktiven Sauerstoff abzuspalten. Es wurde versucht, diese Anschauung auf die Ölperoxyde zu übertragen, und es konnte bestätigt werden, daß die Trockner einen Teil des ursprünglich als Peroxyd aufgenommenen Sauerstoffs beschleunigt an andere oxydierbare Stellen weiterleiten. Dadurch ist ein wesentlicher Gesichtspunkt für die Aufklärung des komplizierten Vorganges der selbstbeschleunigten Oxydation der Öle gewonnen worden. Es wird nun möglich sein, einzelne Schritte dieser Selbstbeschleunigung herauszugreifen. Es ist bekannt, daß bei der Oxydation der Öle auch eine Isomerisierung zu konjugierten Doppelbindungen eintritt. Bei unseren Versuchen über die Isomerisierung durch Alkalien haben wir nebenher auch die Sauerstoff-Aufnahme durch die isomerisierten freien Leinölsäuren verfolgt. Die Gewichtszunahme geht bei hochisomerisierten Fettsäuren sehr viel langsamer, zeigt aber auch in diesem Fall wieder den charakteristischen Ablauf von selbstbeschleunigten Reaktionen.

Nebenher ist auch die Bearbeitung der Kinetik der Bildung von Alkydharzen und modifizierten Alkydharzen in Angriff genommen worden. Diese hat gezeigt, daß sie verhältnismäßig einfach zu durchschauen ist.

Ein wesentlicher Teil der technischen Untersuchungen über Anstrichfilme hat sich der Erforschung des Zerfalls von Filmen durch die natürlichen Bedingungen zuzuwenden. Wir haben deshalb wieder die Untersuchungen über das Pilz- und Bakterienwachstum auf Anstrichen aufgenommen.

Bei den Poren in Anstrichfilmen genügt es nicht anzunehmen, daß diese Poren zufällige Bildungen sind, die beim Streichen oder Spritzen auftreten, sondern es sind die Bedingungen zu erforschen, wann und warum sich solche Poren ausbilden können. Es sind mehrere Wege zum Nachweis der Poren und zur Verfolgung ihrer Bildung betreten worden.