

Internationaler Kongreß für analytische Chemie

Oxford, 4. - 9. September 1952

Unter dem Vorsitz von Sir *Robert Robinson*, O. M., D. SC., F. R. I. C., F. R. S., wurde von der analytischen Sektion der International Union of Pure and Applied Chemistry der Kongreß für analytische Chemie abgehalten. Die Tagung war mit etwa 700 Teilnehmern sehr gut besucht und ausgezeichnet organisiert; besonders angenehm fiel auf, daß die für Vorträge und Diskussionen angesetzten Zeiten genau innehalteten wurden. Ein reichhaltiges und vielseitiges Vortragsprogramm bewies, wie sehr die Schlüsselstellung der analytischen Chemie im Auslande erkannt und gewertet wird. Gleichzeitig fanden eine Instrumentenausstellung englischer Firmen und eine sehr interessante Ausstellung zahlreicher Forschungslaboratorien der Industrie und Hochschulen statt. In der letzteren wurden die neuesten Entwicklungen analytischer Arbeitsmethoden und Geräte gezeigt, wobei die weitgehende Anwendung physikalisch-chemischer Meßmethoden und selbsttätig registrierender Instrumente, die große Bedeutung mikrochemischer Methoden und die vielseitige Verwendung chromatographischer Verfahren besonders erwähnt werden mögen.

Außer zusammenfassenden Vorträgen von *I. M. Kolthoff*, Univ. of Minnesota, USA („Das Altern von Niederschlägen“), *R. H. Müller*, Los Alamos, USA („Entwicklung instrumenteller Analysenmethoden“), *L. H. Lampitt*, J. Lyons & Co., England („Wert und ökonomische Bedeutung der chemischen Analyse in Industrie und Fertigung“) und *C. J. van Nieuwenburg*, Delft, Holland („Gegenwärtige Bedeutung der klassischen Analysenmethoden“), wurden die folgenden Referate gehalten:

Mikrochemische Methoden

H. M. EL-BADRY und *C. L. WILSON*, Belfast: *Die gravimetrische Bestimmung von Pb, Ag und Hg^I im Mikrogramm-Maßstabe.*

Mit einer besonderen Quarzladentorsionswaage werden Mengen von 10 µg Pb als Sulfat, 10 µg Ag als Chlorid und 10 µg Hg^I ebenfalls als Chlorid bestimmt. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 1 %.

R. BELCHER, *E. F. CALDAS* und *S. J. CLARK*, Birmingham: *Die Bestimmung von Fluor als Bleichlorofluorid in Halogen-, Schwefel-, Phosphor- und Arsen-haltigen Verbindungen.*

Zur Bestimmung des Fluors in organischen Verbindungen schließt man mit Na- oder K-Metall auf und fällt PbClF aus. Dabei stören Jodid und Bromid nicht, da die Verbindungen PbBrF und PbJF leichter löslich sind als das PbClF. Bei Gegenwart von Sulfid muß man vor der Fällung in alkalischer Lösung mit H₂O₂ oxydieren; dadurch werden auch As und P zu Arsenat bzw. Phosphat oxydiert. Da diese Anionen bei der gravimetrischen Fluor-Bestimmung mit ausfallen, löst man den abfiltrierten Niederschlag in Säure und titriert das Chlor nach *Volhard*.

R. SPENCE und *R. J. W. STREETON*, Harwell: *Ein rotierender Mikro-Gegenstromextraktionsapparat als analytisches Hilfsmittel.*

Extraktionskolonnen von 10–15 cm Länge mit einem rotierenden inneren Zylinder werden zur Extraktion kleiner Flüssigkeitsmengen mit nichtwässrigen Lösungsmitteln benutzt. Die Geräte sind zur Abtrennung von Uran aus wässrigen Nitrat-Lösungen besonders geeignet.

J. UNTERZAUCHER, Leverkusen: *Die direkte Mikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Substanzen.*

Einige Verbesserungen der bewährten Methode des Vortr. zur Sauerstoff-Bestimmung werden angegeben; besonders wird auf die Notwendigkeit der sorgfältigen Vorbehandlung der Apparatur und der extremen Reinigung aller benötigten Reagentien hingewiesen.

Optische Methoden

A. K. LUNN und *R. A. MORTON*, Liverpool: *Die Ultraviolet-Absorptionsspektren des Pyridoxins und verwandter Verbindungen.*

Pyridoxin und verwandte Verbindungen, zu denen u. a. das Coenzym-Pyridoxalphosphat gehört, geben in Lösung UV-Absorptionsspektren, die infolge der Bildung von Zwitterionen mit dem pH-Wert veränderlich sind. Es werden die Spektren einer ganzen Anzahl derartiger Verbindungen bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen und die erhaltenen Kurven zur Analyse von Gemischen verwendet. Literaturangaben über die Struktur der Codecarboxylase können bestätigt werden.

J. H. AM, J. NOAR und *J. G. REYNOLDS*, Thornton-Le-Moors (England): *Metalle in Ölen; ihre spektrographische Bestimmung und die dabei auftretenden Fehler.*

Die praktisch außerordentlich wichtige Bestimmung von Metallspuren in Schmierölen wird funkelektrographisch ausgeführt. Die Graphitelektroden werden geglüht, noch rotglühend in das Öl getaucht, über Nacht mit diesem in Berührung gelassen und dann abgefunkt. Bestimmt werden folgende Elemente: P 0,005–0,3%; Zn 0,007–0,3%; Ca 0,005–0,3%; Pb 0,003–0,3%; Ba 0,003–0,3%; Cu 0,0003–0,01%; Fe 0,0005–0,01%.

Die Unterschiede zwischen der spektrographischen und chemischen Analyse betragen etwa 5%. Pb kann allerdings spektrographisch nur dann mit dieser Genauigkeit ermittelt werden, wenn seine Verbindungsform bekannt ist. Die Methode erweist sich den schon bekannten spektrographischen Verfahren als überlegen, bei denen u. a. die Elektroden andersartig präpariert werden.

J. KING, London: *Die Farben von Indikatoren.*

Als wünschenswert wird bezeichnet, daß Indikatoren eine möglichst starke Farbänderung bei kleiner Änderung des pH-Wertes im Umschlagsbereich geben. Außerdem sollte die Art des Farbumschlages leicht im Gedächtnis haften. Die Absorption einiger Indikatoren wird in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung gemessen und gezeigt, daß diese Indikatoren vom Standpunkt der modernen Farbenlehre aus keineswegs ideal sind. Auch die bisher bekannten Mischindikatoren bringen keine wesentliche Verbesserung.

M. P. ROOKSBY, Wembley (England): *Die Identifizierung kristalliner Einschlüsse in Glas mit Hilfe von Röntgenstrahlen.*

Kristalline Einschlüsse in Gläsern können durch Debye-Aufnahmen identifiziert werden; diese Methode erweist sich auch bei der Untersuchung der Korrosion der Schmelzhafenwände als nützlich. Unersetzlich sind Debye-Aufnahmen bei der Analyse von Opalgläsern, da die opalisierend wirkenden Substanzen nicht mechanisch von der Grundmasse abgetrennt werden können. Es gelang so, in einem Pb- und As-haltigen Opalglas als trübende Substanz die Verbindung 3 Pb₃(AsO₄)₂·PbO mit Apatitstruktur nachzuweisen. Ein Opalglas mit der entsprechenden Verbindung 3 Pb₃(PO₄)₂·PbO konnte daraufhin hergestellt werden.

C. WADELIN und *M. G. MELLON*, Lafayette (USA): *UV-Absorptionsspektrometrische Bestimmung der Dodeka-Molybdän-Arsensäure.*

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Arsen (maximal 1,0 mg) wird die As-Lösung bei pH 5–9 mit salzsaurer Na-Molybdat-Lösung versetzt (Gesamtvolumen 30 ml) und zweimal mit je 20 ml Butanol extrahiert. Dann wird die Absorption der vereinigten Butanol-Extrakte bei 370 µm gemessen. Störungen durch Kieselsäure werden verhindert, indem spätestens 6 min nach Zugabe der Molybdat-Lösung extrahiert wird; die Molybdato-Kieselsäure bildet sich nur langsam. Bei Gegenwart von Phosphorsäure destilliert man entweder As vor der Bestimmung als AsCl₃ ab oder schüttelt zunächst die gebildete Dodeka-Molybdän-Phosphorsäure mit einer Mischung von CHCl₃ und Butanol (3:1 Vol.) aus. Die Molybdato-Arsensäure geht nicht merklich in dieses Lösungsmittel und kann anschließend mit reinem Butanol extrahiert werden.

Statistische Verfahren

W. J. YODDEN, Washington: *Statistische Betrachtung analytischer Bestimmungen.*

Statistische Methoden werden zur Bestimmung der Genauigkeit von Analysenverfahren angewandt. Es wird gezeigt, wie durch sinnvolle Gruppierung von Analysenresultaten Vergleiche erleichtert und Fehlerquellen besser erkannt werden können.

G. E. P. BOX, Blackley (England): *Statistische Planung bei der Untersuchung analytischer Methoden.*

Durch zweckmäßige Planung kann der Einfluß einzelner Faktoren (z. B. Filtrationstemperatur, Art des Auswaschens von Niederschlägen usw.) auf das Analysenergebnis mit einem Minimum an Arbeitsaufwand festgestellt werden. Weiter wird gezeigt, wie unter Anwendung statistischer Methoden verhältnismäßig schnell die Bedingungen für den Maximalwert einer Größe, z. B. der Ausbeute, ermittelt werden können.

L. MARTIN, Brüssel: *Statistische Methoden in der Radiochemie*.

Behandelt man Methylenblau-Lösungen mit harten Röntgenstrahlen, so wird der Farbstoff zerstört, und man kann photometrisch diese Reaktion laufend verfolgen. Eine Hypothese über den Reaktionsmechanismus wird durch Prüfung der Versuchsergebnisse mit statistischen Methoden untersucht.

Radiochemische Methoden

A. H. W. ATEN jr., T. DOORGEEST, U. HOLLSTEIN und H. P. MOEKEN, Amsterdam: *Die analytische Chemie des Astatins (Element 85)*.

Das normalerweise zu chemischen Untersuchungen verwendete ^{211}At (Halbwertszeit 7,5 h) wird durch Bestrahlung von ^{209}Bi mit He-Ionen (> 21 MeV) im Cyclotron hergestellt. Nachweis und Bestimmung sind durch Messen der α -Strahlung möglich. Als Träger für Fällungsexperimente kann man Jod verwenden, es müssen jedoch spezielle Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, damit beide Elemente in der gleichen Wertigkeitsstufe vorliegen. Nach Reduktion mit Zn oder Sulfit kann man mit Ag^+ fällen; AgJ reißt das At weitgehend mit. Mitfällung mit Te war weniger günstig, dagegen ergab die Mitfällung mit PdJ_2 gute Resultate.

A. A. SMALES, Harwell: *Die Bestimmung kleiner Uranmengen in Gesteinen und Mineralien nach Radioaktivierung*.

0,1–0,2 g des Materials werden zusammen mit Standardproben im Uranbrenner mit langsamem Neutronen behandelt. Nach der Bestrahlung schließt man mit Na_2O_2 oder KOH auf, löst in Säure und fällt nach Zugabe von Ba-Ionen mit H_2SO_4 . Der Niederschlag enthält alles radioaktive ^{140}Ba , welches durch Kernspaltung aus dem ^{235}U entstanden ist, und nach mehreren Reinigungsoperationen wird die β -Aktivität des Ba-Niederschlags gemessen. Mit reinem U_3O_8 war bei Doppelbestimmungen die maximale Abweichung vom Mittel $\pm 2\%$; in einem Dunit konnten noch 0,0003 % U auf diese Weise bestimmt werden.

M. T. KELLEY, G. W. LEDDICOTTE und S. A. REYNOLDS, Oak Ridge (USA): *Die Bestimmung von Alkalimetallspuren durch Aktivierung mit Neutronen*.

Natrium-haltige Proben werden mit Neutronen bestrahlt, das entstandene radioaktive ^{24}Na (Halbwertszeit 15 h) wird dann nach Zusatz von gewöhnlichem Na mit Uranylacetat abgetrennt, der Niederschlag mit HCl -haltigem Butanol in NaCl verwandelt und die Aktivität gemessen. Durch Vergleich mit ebenso behandelten Proben bekannten Na-Gehaltes kann die zu untersuchende Substanz analysiert werden.

Zur Bestimmung von K wird das instabile Isotop ^{40}K (Halbwertszeit 12,4 h) durch Neutronenbestrahlung erzeugt und nach Zusatz von inaktivem K als K_2PtCl_6 gefällt. Auch hier schließt man aus der Aktivität des Niederschlags auf den K-Gehalt der Probe. Rb und Cs können auf analoge Weise bestimmt werden. Zum Abtrennen der Alkalimetallionen sind auch Ionenaustauscher geeignet. Die Methode erlaubt, geringe Spuren zu erfassen (z. B. 0,001 % Na in Al-Metall; 0,01 % Na_2CO_3 in K_2CO_3 ; 0,001 % K in Mg-Metall u. a. m.).

Organische Komplexe

H. FREISER, Pittsburgh: *Die Stabilität von analytisch verwendbaren organischen Metallkomplexen*.

Metallperchlorate werden mit Perchlorsäure und dem zu untersuchenden organischen Reagens in 50 proz. Dioxan gelöst, sodann wird mit NaOH-Lösung die Titrationskurve aufgenommen. In gleicher Weise wird bei Abwesenheit des Metallsalzes die Titrationskurve der organischen Verbindung allein bestimmt. Aus beiden Kurven können die Ionisationskonstanten des Komplexbildners und des Metallkomplexes ermittelt werden. Untersucht werden Komplexe des 8-Oxychinolins, Tetrahydro-oxychinolins, o-Aminophenols, o-Aminothiophenols, 8-Oxychinolins, 8-Oxy-lepidins, Dimethylglyoxime und anderer organischer Verbindungen. Die Anwendung der Ergebnisse auf Fällungs- und Verteilungsreaktionen wird besprochen, und auf einige Regelmäßigkeiten wird hingewiesen.

W. H. McCURDY und G. F. SMITH, Urbana (USA): *Kupferkationenkomplexe mit 1,10-Phenanthrolin und Mono-, Di-, Tri- und Tetramethyl-phenanthrolinen*.

Sowohl Fe^{II} als auch Cu^{I} geben mit 1,10-Phenanthrolin intensiv gefärbte Komplexe, die zur kolorimetrischen Bestimmung dieser beiden Elemente geeignet sind. Es werden die Cu^{I} -Komplexe von 28 verschiedenen Methyl-substituierten 1,10-Phenanthrolinen un-

tersucht. Die Komplexe mit 2,9-Dimethyl-phenanthrolin und 2,4,7,9-Tetramethyl-phenanthrolin beginnen sich bereits beim pH -Wert 1,0 zu bilden und können ab pH 3,00 vollständig mit Amylalkohol ausgeschüttelt werden, während alle anderen untersuchten derartigen Verbindungen weniger stabil sind und erst in schwächer saurer Lösung auftreten. Die Absorptionsbanden in Amylalkohol-Extrakten werden durch Substituierung mit Methyl-Gruppen in regelmäßiger Weise verschoben. Die höchsten molaren Extinktionskoeffizienten geben 2,9-Dimethyl-phenanthrolin, 2,4,7,9-Tetramethyl-phenanthrolin und 3,4,7,8-Tetramethyl-phenanthrolin, wobei die beiden ersteren nicht mit Fe^{II} reagieren, also für Cu spezifisch sind. Die Komplexe enthalten zwei Moleküle der organischen Komponente pro Cu-Atom, in stärker sauren Lösungen kann man auch die 1:1-Komplexe nachweisen. Bei kolorimetrischen Cu-Bestimmungen muß beachtet werden, daß die Färbung durch Luftsauerstoff zerstört wird. Man kann aber ohne Schwierigkeiten Analysen durchführen, wenn man zum Neutralisieren der sauren Ausgangslösungen NaHCO_3 nimmt; das entwickelte CO_2 schützt ausreichend gegen den Sauerstoff.

4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin gibt äußerst intensiv gefärbte Fe^{II} - und Cu^{I} -Komplexe. Schüttelt man bei pH 4 mit i-Amylalkohol aus, so erhält man nur die Fe^{II} -Färbung, während Cu^{I} noch als farbloser Monokomplex vorliegt. Diese Reaktion erlaubt die photometrische Fe-Bestimmung mit einer bisher nicht erreichten Empfindlichkeit.

W. SCHLENK jun., Ludwigshafen: *Die Fraktionierung von Ozokeriten und die Trennung von optischen Isomeren¹⁾*.

Die Einschlußverbindungen, die geradkettige Kohlenwasserstoffe mit Harnstoff und gewisse verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffe mit Thiobenzstoff bilden, werden zur Untersuchung von Ozokeriten verwendet. Man bekommt 4 Fraktionen: 1) Kohlenwasserstoffe, die nur mit Harnstoff eine Verbindung geben, 2) Kohlenwasserstoffe, die mit Harnstoff und Thiobenzstoff sich verbinden, 3) Kohlenwasserstoffe, die nur mit Thiobenzstoff und 4) Kohlenwasserstoffe, die mit keinem von beiden reagieren.

M. J. CABELL, Harwell: *Die Komplexe der Thorium- und Uranyl-Ionen mit Komplexonen*.

Durch Untersuchung der Titrationskurven von Th-Nitrat-Lösungen, die wechselnde Mengen an Komplexionen enthalten, werden Komplexe des Th^{IV} mit 1 und 2 Molekülen Nitritotriessigsäure nachgewiesen. Äthylendiamin-tetraessigsäure gibt Komplexe mit einem Molverhältnis Th: Komplexon = 2:1; 1:1 und 1:2. Das Uranyl-Ion gibt mit einem Mol Nitritotriessigsäure eine Verbindung, 1 Mol Äthylendiamin-tetraessigsäure vermag 2 Mole UO_2^{2+} zu binden.

H. M. IRVING und R. J. P. WILLIAMS, Oxford: *Einige Faktoren, die die Selektivität organischer Reagentien beeinflussen*.

Die analytischen Eigenschaften von organischen Metallkomplexen werden durch eine ganze Anzahl von verschiedenen Faktoren beeinflußt, deren Berücksichtigung gewisse Richtlinien beim Aufsuchen selektiver Reagentien geben kann. Als solche werden genannt: Größe der Dissoziationskonstanten der organischen Säuren; Größe der verschiedenen Komplexbildungskonstanten beim stufenweisen Aufbau höherer Komplexe; Einfluß der Ionenradien und der Ionisationspotentiale auf die Komplexbildungskonstanten; Einfluß bestimmter organischer Gruppen auf die Komplexbildung; Wertigkeit des Metallions; sterische Effekte und Deformierbarkeit der Elektronenhüllen. Die Änderung der Eigenschaften analytisch verwendbarer Komplexe bei Variation der genannten Faktoren wird an Hand von Beispielen besprochen.

Elektrische Methoden

E. BISHOP, Newcastle-on-Tyne: *Verwendung von Indikator-elektroden an Stelle von Flüssigkeitsbrücken und Bezugselektroden in der Potentiometrie sowie Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*.

An Stelle der bei potentiometrischen Titrationen als Bezugselektrode üblichen Kalomelelektrode mit Salzbrücke kann man auch eine in der Titrationsflüssigkeit selbst befindliche Elektrode verwenden; deren Potential darf aber nicht auf das zu bestimmende Ion ansprechen, sondern muß von einem anderen Ion, dessen Aktivität sich während der Titration nicht oder nur unwesentlich ändert, bestimmt werden. So kann man z. B. bei konstantem pH -Wert eine Glaselektrode, bei konstantem Redoxpotential eine Pt-Elektrode verwenden und mit geeigneten Indikatorelektroden Komplexbildungs- oder Fällungstitrationen verfolgen. Es wird

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 593 (1952).

gezeigt, daß auf diese Weise die gleichen Äquivalenzpunkte erhalten werden können wie mit Kalomelektroden, und daß auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (z. B. Äthanol) ausgeprägte Potentialsprünge auftreten.

G. C. BARKER und I. L. JENKINS, Harwell: Polarographie mit überlagertem Wechselstrom mit rechteckiger Amplitude.

Durch Überlagern einer Wechselspannung mit rechteckiger Amplitude über die Polarisationsspannung der polarographischen Zelle ist es möglich, die Nachweisempfindlichkeit des Polarographen wesentlich zu steigern. Z. B. kann Cd noch bei einer Konzentration von 10^{-6} Mol/l bestimmt werden. Die Analyse reduzierbarer Elemente bei Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-7}$ n wird nach weiterer Verbesserung der Methode als erreichbar angesehen.

G. GRAN, Stockholm: Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei potentiometrischen Titrationen.

Bei potentiometrischen Titrationen wird meist der Äquivalenzpunkt aus der Titrationskurve direkt ermittelt. Ist der Verlauf dieser Kurve nicht sehr steil, wie z. B. bei der Titration einer sehr schwachen Säure mit einer starken Base, so trägt man besser differenziell $\Delta p_H / \Delta V$, d. h. die Änderung des p_H -Wertes gegen die zugesetzte Menge an Maßlösung, auf. Das Maximum der abgeleiteten Kurve ergibt den Äquivalenzpunkt. Diese Methode wird aber ungenau, wenn die Titrationskurve unsymmetrisch ist. Es wird nun gezeigt, daß man durch einfache Rechenoperationen die beiden Äste der Titrationskurve in gerade Linien umwandeln kann. Der Schnittpunkt liegt im Äquivalenzpunkt, der sich daher sehr genau ermitteln läßt. Die nötigen Rechnungen sind etwas verschieden, je nachdem ob man Neutralisations-, Fällungs-, Komplexbildungs- oder Redoxtitrationen durchführt.

R. G. BATES, Washington: Grundsätzliches zur Herstellung von p_H -Standardlösungen.

p_H -Messungen werden bekanntlich vorgenommen, indem man das Potential einer Wasserstoffelektrode in der zu messenden Lösung mit dem Potential einer anderen Wasserstoffelektrode vergleicht, die sich in einer Pufferlösung bekannten p_H -Wertes befindet. Da bei derartigen Elektrodenkombinationen nicht genau zu ermittelnde Flüssigkeitspotentiale auftreten, verwendet man besser Ketten ohne flüssige Grenzflächen, z. B. $H_2(g)$; Pufferlösung; $Cl(m)$, $AgCl(s)$; $Ag(s)$. Dabei muß der Pufferlösung Chlor-Ion in der gleichen Konzentration zugesetzt werden, die auch an der Ag-Elektrode herrscht. Eine weitere grundsätzliche Schwierigkeit entsteht nun dadurch, daß man die H^+ -Aktivität der Standardlösung nicht genau messen kann; man erhält immer nur mittlere Aktivitätskoeffizienten $f(\pm)$ und berechnet daraus unter plausiblen Annahmen die Einzelaktivitäten, ist dabei aber prinzipiell nicht frei von einer gewissen Willkür. Es werden nun für verschiedene Pufferlösungen die wahrscheinlichsten p_H -Werte angegeben und die möglichen Fehler diskutiert.

W. FURNESS und W. L. DAVIES, Leeds (England): Die Polarographie des Tetraethionat-Ions.

Das Tetraethionat-Ion wird an der Quecksilber-Tropielektrode irreversibel reduziert. Als günstig erweisen sich Zusätze von 1 Mol $NH_4H_2PO_4$ pro 1 Lösung und zum Unterdrücken des Maximums eine Chinolin-Konzentration von 0,001 %. Das Halbwellenpotential liegt unter diesen Bedingungen bei $-0,256$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode und ist zwischen p_H 0,93 und 8,16 unabhängig von der Acidität. Tetraethionat kann polarographisch mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ bestimmt werden. Dithionat, Trithionat, Sulfit und Thiosulfat stören nicht, dagegen gibt Pentaethionat bei dem gleichen Halbwellenpotential eine Stufe und muß daher vorher entfernt werden.

Absorptions- und Verteilungsmethoden

J. GRIFFITHS, D. JAMES und C. PHILLIPS, Oxford: Gas-Chromatographie.

Das zu untersuchende Gasgemisch wird am oberen Ende einer Aktivkohlesäule adsorbiert und mit einem Stickstoff-Strom eluiert, der zum Verdrängen ein besser adsorbierbares Gas, z. B. Brombenzol, enthält. Bei Zimmertemperatur kann man so Substanzen mit Siedepunkten im Bereich von -100 bis $+100$ °C analysieren, durch Erwärmen der Säule auf $+100$ °C solche mit Siedepunkten bis 210 °C. Die Trennungseffekte werden meist mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle verfolgt, die am Ende der Säule angebracht ist und kontinuierlich Änderungen in der Zusammensetzung des aus der Säule austretenden Gases zu verfolgen gestattet. Gute Ergebnisse bringen u. a. auch Geräte, mit denen die innere Reibung der Gase, Änderungen des Oberflächenpotentials von gasdurchströmten Scheiben oder die Dielektrizitätskonstanten der

Gase laufend verfolgt werden können. Die Methode trennt sowohl chemisch ähnliche Stoffe (z. B. Äthyl-, Propyl- und Butylacetat), als auch Substanzen, deren Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen (z. B. sec-Butanol, Kp 79,6°; Cyclohexan, Kp 80,8°; Benzol, Kp 80,2° und CCl_4 , Kp 77,5°). Die Analysengenauigkeit ist besser als $\pm 1\%$.

A. LACOURT, Gh. SOMMERREYNS und G. WANTIER, Brüssel: Quantitative anorganische Papierchromatographie.

Papierchromatographische Trennungen sind auch in der quantitativen anorganischen Analyse anwendbar, da man nach dem Entwickeln des Chromatogrammes die einzelnen Elemente auf dem Papier titrieren oder nach dem Verschen des Fleckes bzw. dem Herauslösen des Metalls in beliebiger Weise bestimmen kann. Die Trennungen werden beeinflußt durch die Zusammensetzung der Ausgangslösung, die Art des Trocknens der auf das Papier gebrachten Lösung und das zum Entwickeln verwandte Lösungsmittel. Zum Sättigen der Atmosphäre des Gefäßes braucht nicht das Lösungsmittel verwandt zu werden, mit dem eluiert wird, sondern man kann durch Variieren des ersteren weitere zusätzliche Trennungseffekte hervorrufen. Außerdem sind die Form des Papierstreifens und die Art der Entwicklung (aufwärts oder abwärts) von Bedeutung. Es wird ein Verfahren angegeben, welches die quantitative papierchromatographische Trennung von je $10 \mu\text{g}$ Al, Ti und Fe ermöglicht.

R. J. P. WILLIAMS, Oxford: Chromatographische Elutionsanalyse unter Anwendung von Konzentrations- und Temperaturgradienten.

Bei der Elution von Stoffgemischen aus chromatographischen Säulen werden wegen der Verbreiterung der Adsorptionszonen häufig keine scharfen Trennungen erzielt. Eine Verbesserung der Form der Adsorptionsbänder läßt sich erreichen, wenn man zuerst mit einem Lösungsmittel eluiert, das die betreffenden Substanzen nur langsam herabwäscht, und allmählich während des Auswaschens ein zweites Elutionsmittel hinzusetzt, welches wesentlich besser wirksam ist. Experimentell läßt sich das einfach erreichen, indem am oberen Ende der Säule ein mit einem Rührer versehenes Vorratsgefäß angebracht wird, welches zunächst nur das erste Elutionsmittel enthält. In dieses Gefäß läßt man nun die zweite Flüssigkeit in dem Maße einfließen, wie die erste in die Säule austritt. So wird eine kontinuierliche Änderung der Flüssigkeitszusammensetzung während des Versuches erzielt. Trennungen von Polysacchariden, Fettsäuren, Aminosäuren, Polypeptiden und Nylon-Polymeren mit dieser Arbeitsweise werden besprochen. Es ist möglich, die Trennungen noch weiter zu verbessern, indem längs der Säule ein Temperaturgradient aufrechterhalten wird. Mit derartigen Säulen können sogar kontinuierliche fraktionierte Kristallisationen ausgeführt werden, wenn die zu trennenden Substanzen während der Elution auskristallisieren.

H. M. IRVING und F. J. C. ROSSOTTI, Oxford: Die Extraktion der Halogenide der III B-Gruppe aus wäßriger Lösung.

Ga-, In- und Tl-Halogenide werden aus wäßrigen Lösungen mit Diäthyläther ausgeschüttelt und die Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Säurekonzentration der Wasserschicht ermittelt. Die Metallkonzentrationen der Ausgangslösungen betragen im allgemeinen nur einige mg/l, und die Analysen werden durch Messen der Radioaktivität der vorher mit Neutronen bestrahlten Proben durchgeführt. In-Chlorid läßt sich bis zu HCl -Konzentrationen von $10,5$ n in der Ausgangslösung kaum ausschütteln, das In-Jodid geht dagegen bei HJ -Konzentrationen von etwa $0,5$ – $2,5$ n schon bei einmaligem Schütteln fast vollständig in die Ätherschicht. Galliumbromid geht aus $4,5$ – 5 n HBr mäßig gut in den Äther, das Jodid dagegen bleibt unabhängig von der HJ -Konzentration völlig in der Wasserschicht. Tl-Chlorid läßt sich nur spurenweise ausschütteln, Tl-Bromid, Tl-Jodid und Tl^{III} -Jodid gehen quantitativ in den Äther.

Da Fe^{II} -Jodid und Be -Jodid nicht extrahiert werden, hat man in der Verteilung des In-Jodids eine ausgezeichnete Methode, um dieses Element von Fe, Be, Ga und vielen anderen Elementen zu trennen. Es ist dabei nicht nötig, die Lösungen mit Jodwasserstoffsäure anzusäuern, sondern man kann zu schwefelsauren Lösungen KJ zufügen, ohne daß die Extraktion durch SO_4^{2-} gestört wird.

F. H. BURSTALL und A. F. WILLIAMS, Teddington (England): Anorganische Chromatographie an Cellulose. Die quantitative Bestimmung von Niob und Tantal in reichen und armen Mineralien und Erzen.

Die Probe wird in HF gelöst und auf eine chromatographische Kunststoffsäule gebracht, die mit Cellulose gefüllt ist. Zunächst wird Ta mit H_2O -gesättigtem Methyläthylketon eluiert. Dann

wäscht man mit schwach HF-haltigem Methyläthylketon nach und entfernt schließlich das Niob mit Methyläthylketon, welches 12,5 % HF enthält. Bei dieser Arbeitsweise werden Nb und Ta rein erhalten; Ti, Zr, Sn u. a. bleiben auf der Säule. Wolfram geht spurenweise, Phosphorsäure vollständig mit dem Niob mit. Letztere kann im Eluat nach Entfernung der Flußsäure vom Nb durch NH_3 -Fällung abgetrennt werden.

D. L. MOULD und R. L. M. SYNGE, Buckburn (England): *Analyse von Polysacchariden durch elektrokinetische Ultrafiltration.*

Die Trennung von polymerhomologen Gemischen mit der üblichen chromatographischen Technik hat bisher nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt, da mit steigendem Molekulargewicht die Moleküle einerseits stärker adsorbiert werden, andererseits aber nicht mehr so gut in die Poren der Adsorbentien eindringen können und daher durch einen „molekularen Siebeffekt“ mit zunehmender Größe wieder schlechter festgehalten werden. Den zweiten dieser gegeneinander arbeitenden Effekte kann man ausschalten, wenn man das Stoffgemisch in einer porösen, gelartigen Struktur unter Anlegen einer Gleichspannung elektrokinetisch wandern lässt. Zur Untersuchung von Polysacchariden sind aus Membranfiltern geschnittene Streifen geeignet, mit denen unter einer Spannung von 250 V gute Trennungen erzielt wurden.

A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, London: *Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie.*

Bei der normalen Gas-Chromatographie wird das Gasgemisch an einem festen Stoff adsorbiert und mit einem Trägergas eluiert. Man kann nur die Oberfläche eines festen Stoffes mit einem Flüssigkeitsfilm überziehen, so daß die zu trennenden flüchtigen Substanzen zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase verteilt und infolge der verschiedenen Verteilungskoeffizienten getrennt werden. Der feste Stoff wirkt dabei nur als Träger für die Flüssigkeit.

Als Säulen werden Gläsröhren von 4 mm Ø und 120–350 cm Länge verwendet, die Kieselgur mit Stearinäure oder Siliciumharz mit flüssigem Paraffin überzogen enthalten. Sie liegen waagerecht in einem weiteren Glasmantel, der von Dämpfen geeignet siedender Flüssigkeiten durchströmt wird und so ein Arbeiten bei konstanter höherer Temperatur gestattet. Das Substanzgemisch wird auf den Kopf der Säule aufdestilliert und mit einem Stickstoff-Strom konstanter Strömungsgeschwindigkeit eluiert. Die ausströmenden Gase werden in ein Titrationsgefäß mit einer Indikatorlösung geleitet. Beim Eintritt einer flüchtigen Säure oder Base in das Titriergefäß wird durch die Farbänderung des Indikators über eine Photozelle eine Registrierbürette gesteuert. So wird im Titriergefäß immer ein konstanter pH -Wert aufrechterhalten, während man auf dem Registrierstreifen entsprechend dem Verbrauch an Maßflüssigkeit eine Stufe aufzeichnet erhält, aus deren Höhe sich die Menge an titrierter Substanz ergibt. Mit derartigen Säulen wurden überraschend hohe Trenneffekte erhalten (ca. 1000 theor. Böden pro m Länge) und komplizierte Gemische von Fettsäuren oder aliphatischen Aminen getrennt. Die Genauigkeit beträgt einige %, kann aber wahrscheinlich noch verbessert werden.

S. M. PARTRIDGE, Cambridge: *Die Verwendung von Ionenaustauscherharzen zur Trennung Stickstoff-haltiger und anderer Extrakte aus pflanzlichen und tierischen Geweben.*

Kompliziert zusammengesetzte Extrakte aus biologischem Material werden zunächst gruppenweise in die folgenden Stoffklassen getrennt: a) Eiweißstoffe (Abtrennung durch Dialyse, Fällung mit Alkohol oder $\text{Pb}\text{-Acetat}$ oder mit Ionenaustauschern); b) Anthocyane, Flavone und Polyphenole (Adsorption an Kohle); c) alle organ. und anorgan. Kationen (mit Kationenaustauschern); d) organ. und anorgan. Säuren (mit Anionenaustauschern); e) Zucker (befinden sich nunmehr allein in Lösung). Die einzelnen Gruppen können für sich nach bekannten Methoden weiter untersucht werden. Als Beispiel wird die Analyse von Aminosäure-Gemischen unter Verwendung von verschiedenen Harzaustauschersäulen ausführlich beschrieben.

E. R. TOMPKINS, San Francisco: *Anwendungen des Ionenaustausches in der analytischen Chemie.*

Es wird eine Übersicht über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Ionenaustauscher in der Analyse gegeben: Entfernung störender Substanzen aus Lösungen; Reinigung von Reagentien; stöchiometrisches Ersetzen eines Ions durch ein anderes, welches leichter bestimmt werden kann; Isolierung von einzelnen Substanzen aus Gemischen und Ermittlung physiko-chemischer Daten von Ionenlösungen.

D. C. MÜLLER, Los Alamos (USA): *Instrumentelle Methoden in der Papierchromatographie.*

Die Untersuchung verschiedener Probleme der Papierchromatographie kann mit automatischen Meßgeräten erleichtert und verfeinert werden. Z. B. kann man die Aufnahme von Lösungsmitteldampf durch das Papier mit automatisch registrierenden Waagen verfolgen, oder man kann die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen im Papier photoelektrisch bestimmen und die Ergebnisse auf ein Registriergerät übertragen. Weiterhin läßt die Auswertung der Chromatogramme mit photoelektrischen Meßgeräten höhere Genauigkeiten bei quantitativen Bestimmungen erreichen.

Biologische Methoden

L. D. HAMILTON, S. H. HUTNER und L. PROVATOLI, New York: *Die Verwendung von Protozoen zur Analyse.*

Wenn das Wachstum oder irgendeine andere meßbare Eigenschaft von Mikroorganismen von der Konzentration einer bestimmten Substanz im Nährboden abhängt, kann man mit diesen Mikroorganismen die betreffende Substanz quantitativ bestimmen. Dabei wird die Genauigkeit der Ergebnisse durch die große Anzahl der bei einer Analyse verwandten „Versuchstiere“ günstig beeinflußt. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist eine möglichst genaue Kenntnis des Stoffwechsels der Mikroorganismen. Als besonders geeignet erscheinen parasitische Protozoen, da sich diese von lebender Substanz ernähren und somit auch hochmolekulare Stoffe angreifen können. Die analytischen Möglichkeiten bei der Verwendung von Ciliaten, Chrysomonas-Arten und anderen phagotropen Flagellaten werden besprochen. Das Verhalten von Amöben erwies sich als recht kompliziert; aussichtsreicher scheint dagegen die Verwendung von Hämoflagellaten zu sein. Die Entwicklung wird möglicherweise dahin gehen, daß man später auch Leukozyten- oder sogar Gewebekulturen für derartige biologische Analysen verwenden wird.

D. J. D. NICHOLLS, Bristol: *Die Bestimmung von Spurenmetallen in biologischem Material mit Hilfe von Schimmelpilzen.*

Zum optimalen Wachstum von *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger* sind Spuren von Fe, Cu, Zn, Mn und Mo notwendig, während anscheinend Ga, V und Co nicht vorhanden zu sein brauchen. Mit Hilfe von Reinkulturen der Pilze auf synthetischen Nährböden, die das zu bestimmende Spurenelement in bekannter Konzentration enthalten, werden Eichkurven für das Wachstum aufgestellt, wobei die Pilzmenge (in mg) nach einer bestimmten Zeit gegen den Metallgehalt im Nährboden aufgetragen wird. Unbekannte Proben können analysiert werden, indem man sie Pilzkulturen zusetzt, deren Nährböden frei von dem zu bestimmenden Metall sind.

D. M. TENNENT und W. H. OTT, Rahway (USA): *Quantitative Bestimmung fieberegrender Substanzen durch die Fieberreaktion von Kaninchen.*

Zum Nachweis pyrogener Substanzen in antibiotischen Heilmitteln sind Kaninchen am besten geeignet. Eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung beruht darauf, daß die maximale Temperaturhöhung der Versuchstiere dem Logarithmus der injizierten Menge an pyrogener Substanz proportional ist. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß man die Tiere sorgfältig nach Gewicht, Normaltemperatur und Empfindlichkeit auswählen und mit einer Standardsubstanz eichen. Die Faktoren, die auf die Methode von Einfluß sind, werden ausführlich besprochen.

Verschiedenes

G. SALOMON, Delft (Holland): *Quantitative Bestimmung organischer Halogenverbindungen.*

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung organischer Halogenverbindungen mit Aminen ist abhängig von der Stellung des Halogens und der Art der organischen Base. Sie nimmt bei den Halogeniden ab in der Reihenfolge: Allyl- > primäres > sekundäres > Vinyl-Halogen und bei den Basen: Piperidin > aliphatische Amine > Pyridin > Anilin > Dimethylanilin. Bei Mischungen von zwei Monohalogenverbindungen kann man immer eine organische Base finden, die praktisch ausschließlich mit nur einer der beiden reagiert und so eine Analyse ermöglicht. Bei Mischungen dreier Monohalogenverbindungen läßt man in 2 Ansätzen mit 2 verschiedenen Basen reagieren. Analysen von Polyhalogenverbindungen sind wesentlich schwieriger, oft sogar unmöglich. Bei der Untersuchung von Chlorkautschuk konnten jedoch Hinweise über die Stellung der Cl-Atome erhalten und verschiedene Chlorkautschukarten voneinander unterschieden werden. Auch mit Polyvinylchlorid und verwandten Produkten wurden wertvolle Ergebnisse erhalten.

E. C. LUMB und P. A. WINSOR, Chester (England): „Lösungstiration“, eine Schnellmethode zur Analyse von binären Mischungen organischer Flüssigkeiten.

Die Methode beruht darauf, daß zweiphasige Systeme, die aus einem Kohlenwasserstoff und einer geeigneten wäßrigen Lösung bestehen, durch Zusatz von Alkoholen und anderen organischen Flüssigkeiten bei einer scharf bestimmbarer Zusammensetzung einphasig werden können. Setzt man nicht einen reinen Alkohol, sondern ein Gemisch zweier Alkohole zu, so hängt die bis zur vollen Klärung des Systems notwendige Menge von der Zusammensetzung des Alkoholgemisches ab. Man kann daher nach Vorversuchen mit bekannten Mischungen die Zusammensetzung derartiger binärer Alkoholgemische bestimmen. Als Kohlenwasserstoff wurde n-Hexan, als wäßrige Lösung „Teepol“ (Lösung der Na-Salze verschiedener höherer Alkylsulfate in H_2O) verwendet; damit konnten binäre Gemische einer ganzen Anzahl höherer Alkohole analysiert werden. B. [VB 419]

Gesellschaft Deutscher Chemiker Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 15. Oktober 1952

THEOD. WIELAND, Frankfurt/M.: Auf- und Abbau von Peptiden.

Nach einer einleitenden Übersicht über die klassischen Wege der Synthesen von Peptiden wurde auf die vom Vortr. ausgearbeitete „Anhydrid“-Methode eingegangen (Verwendung der unsymmetrischen Anhydride aus N-acylierten Aminosäuren und Benzoesäure oder Alkylkohlensäuren, mit Hilfe deren Chloriden in Gegenwart einer tertiären Base bereitet, und Umsatz ohne Isolierung mit wäßrigen Aminosäuren-Lösungen zu Peptiden¹). Mit dem Ziel, außer den bisher als geeignet befundenen Hilfsäuren weitere aufzufinden, ist die aminolytische Aufspaltungsweise von gemischten Anhydriden aus Hippursäure und einer Reihe anderer Säuren mit Hydroxylamin zu zwei verschiedenen Hydroxamsäuren untersucht worden, die papierchromatographisch getrennt und als Eisen(III)-Komplexe photometrisch bestimmt wurden. Es zeigte sich, daß die Acyl-Hälften mit abnehmender Reaktionsfähigkeit sich in der Reihenfolge: Chloracetyl > Formyl > Hippuryl > Acetyl > Propionyl > Butyryl > Phenacetyl > Benzoyl > Äthylcarbonyl einordnen, also die von Anfang an bevorzugten Hilfsäuren auf der Seite der geringsten Reaktionsfähigkeiten stehen. Als einige weitere Anwendungen der „Anhydrid“-Methode wurden die Synthesen von Oligo-Peptiden des β -Alanins und die des Carnosins geschildert. Auch Hydroxyl-haltige Carbonsäuren lassen sich auf dieselbe Weise als gemischte Anhydride aktivieren und zu Acylierungsreaktionen verwenden; so erhält man aus Pantothensäure mit Cysteamin Pantethein (LBF), mit S-Methyl-, S-Aethyl- und S-Phenyl-cysteamin Substanzen, die die Wirkung des Pantetheins bei *Lactobac. bulg.* kompetitiv hemmen. Ferner lassen sich nach dieser Methode S-Acylverbindungen des Thiophenols herstellen, in deren Zusammenhang die Aminoacylthiophenole und ihre Umsetzungen zu Oligo-Peptiden in alkalischer Lösung besprochen wurden²). Mittlerweile ist auch die Darstellung von Tripeptid-thiophenylestern gelungen, die im Prinzip dieselbe Reaktionsweise zeigen. Außer einer Acylierung von Amino-Gruppen ist mit solchen „aktivierten“ Aminosäuren durch eine Acyl-Übertragungsreaktion auch die Darstellung von α -Aminoacyl-Verbindungen aliphatischer Mercaptane möglich. Am Beispiel von S-Aminoacyl-Derivaten des Cysteamins und dessen N-Acetylverbindung schildert Vortr. einige bei der Bio-Synthese von Peptiden mögliche Umlagerungsreaktionen, die den Einbau einer Aminosäure in die vorgebildete Polypeptidkette erklärlich machen könnten. S-Aminoacyl-Derivate des Glutathions werden durch Fermente aus Leber gespalten, und es scheint nicht ausgeschlossen, daß solche Verbindungen bei der Biosynthese von Peptiden eine Rolle spielen.

Sodann wurden die wichtigsten Methoden zum stufenweisen Abbau von Peptiden erörtert. Vom Amino-Ende der Kette scheint auch ein Abbau durch Oxydation mit Ninhydrin und anschließender oxydative Spaltung der resultierenden α -Ketoacyl-Verbindung durch Wasserstoffperoxyd möglich zu sein. Ebenso wurde ein Abbanweg vom Carboxylende der Kette her aufgefunden, der darin besteht, daß man, wieder unter Benutzung der „Anhydrid“-Methode, aus den N-Acylpeptiden die Hydroxamsäuren herstellt und diese der Lossenschen Abbaureaktion unterwirft. Dabei tritt die endständige Aminosäure in Form des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyds auf, der sich als Dinitrophenylhydrazone in einem von *Turba* angegebenen Lösungsmittel papierchromatographisch identifizieren läßt. W. [VB 422]

¹) Liebigs Ann. Chem. 569, 122 [1950]; 572, 190 [1951].

²) Vergl. diese Ztschr. 63, 146 [1951]; Liebigs Ann. Chem. 576, 104, [1952].

Gesellschaft Deutscher Chemiker Ortsverband Bielefeld

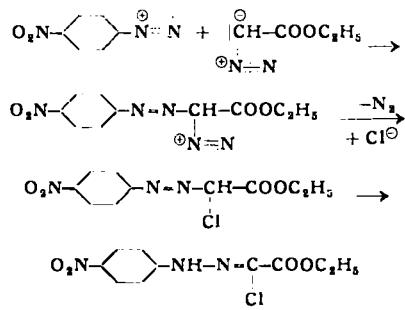
am 29. Oktober 1952

R. HUISEN, München: Neues über aliphatische Diazo- und Azoverbindungen.

Nur primäre aromatische Amine liefern stabile Diazoniumsalze; die aliphatischen Diazonium-Ionen spalten schon in der Kälte unmeßbar rasch Stickstoff ab, wobei Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts Carbenium-Ionen als Zwischenstufe wahrscheinlich machen. Die Diazonium-Gruppe wird auch am aliphatischen Kohlenstoffatom stabil, wenn man ihr, wie das bei den Diazoalkanen der Fall ist, mit einem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff die Entfaltung einer Mesomerie ermöglicht.

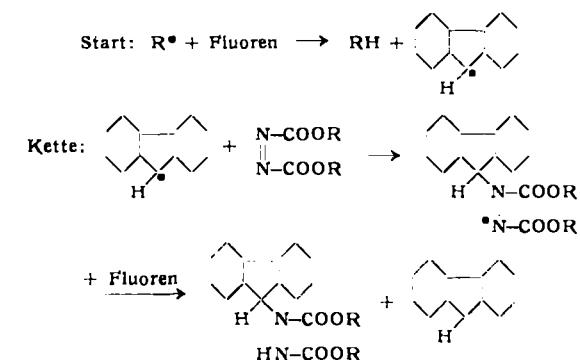
Die Grenzformel mit freiem Elektronenpaar am C bietet den Schlüssel zum Verständnis der vielfältigen Reaktionen der Diazoalkane. Solche Reaktionen werden stets eingeleitet durch Anlagerung eines elektrophilen Agens an besagtes Elektronenpaar. So vollziehen sich die Reaktionen der Diazoalkane mit Säuren, Carbenium-Ionen, Carbonyl-Verbindungen und zur Komplexbildung befähigten Metall-Ionen.

Zu den elektrophilen Agentien gehört auch das aromatische Diazonium-Ion. Vortr. untersucht die Kupplung der aromatischen mit den aliphatischen Diazoverbindungen. p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid kuppelt glatt mit Diazoessigester bei Raumtemperatur unter Abspaltung des aliphatischen Diazoniumstoffs, wobei in über 70 proz. Ausbeute auf folgendem Wege Oxalester-p-nitro-phenylhydrazid-chlorid erhalten wird:



Die Reaktion ist hinsichtlich aller beteiligten Komponenten in weiten Grenzen variierbar. Diphenyl-diazomethan liefert Aryl-azo-benzhydryläther. Diazomethan selbst nimmt eine gewisse Ausnahmestellung ein, kann aber auch zu analoger Kupplung veranlaßt werden.

Die Reaktionen des Azodicarbonesters wurden durch Arbeiten von *Diels*, *Alder* und *Stollé* bekannt. Nucleophile Agentien, wie Amin, Alkohole, Enole, Mercaptane, vermögen sich an die NN-Doppelbindung des Azoesters anzulagern, der selbst also elektrophiles Reaktionsvermögen zeigt. Auch die von *Stollé* gefundene, durch Säuren katalysierte Addition aromatischer Kohlenwasserstoffe an Azoester ist nach Versuchen des Vortr. als elektrophile Kernsubstitution aufzufassen. Nach *Alder* tritt aber auch die Seitenkette von Benzolhomologen mit Azoester in Reaktion. Vortr. konnte mit Hilfe von Initiator- und Inhibitor-Versuchen für diese Seitenkettenaddition einen Radikalkettenmechanismus sicherstellen, wie für das Beispiel des Fluorens formuliert sei.



Die Kenntnis des Reaktionsmechanismus ermöglicht es jetzt, bei Benzolhomologen ganz nach Belieben den Kern oder die Seitenkette mit Azoester unter milden Bedingungen zur Reaktion zu bringen. Auch die Reaktionen des Azoesters mit Oleinen, Aldehyden, Ketonen vollziehen sich allem Anschein nach über eine Radikalkette.

H. [VB 424]