

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 innegehalten wurden. Ein reichhaltiges und vielseitiges Vortragsprogramm bewies, wie sehr die Schlüsselstellung der analytischen Chemie im Ausland 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 Hg¹ im Mikrogramm-Maßstab.*

Mit einer besonderen Quarzfadentorsionswaage werden Mengen von 10 µg Pb als Sulfat, 10 µg Ag als Chlorid und 10 µg Hg¹ 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 Ultraviolett-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 p_H-Wert veränderlich sind. Es werden die Spektren einer ganzen Anzahl derartiger Verbindungen bei verschiedenen p_H-Werten aufgenommen und die erhaltenen Kurven zur Analyse von Gemischen verwendet. Literaturangaben über die Struktur der Codecarboxylase können bestätigt werden.

J. HAM, 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 Metalle Spuren in Schmierölen wird funkenspektrographisch 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 p_H-Wertes im Umschlagsbereich geben. Außerdem sollte die Art des Farbumschlages leicht im Gedächtnis haften. Die Absorption einiger Indikatoren wird in Abhängigkeit vom p_H-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 AsV-Lösung bei p_H 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 mµ 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. YODEN, 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 Analyseergebnis 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 Bestrahlen von ^{209}Bi mit He-Ionen ($> 21\text{ MeV}$) 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 Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, damit beide Elemente in der gleichen Wertigkeitsstufe vorliegen. Nach Reduktion mit Zn oder Sulfid 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 langsamen 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-Niederschlages 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 ^{42}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 Niederschlages 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 50proz. 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, Dimethylglyoxims 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 Methylgruppen 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 Molekeln 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 Luftsaurestoff 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 Thioharnstoff 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 Thioharnstoff sich verbinden, 3) Kohlenwasserstoffe, die nur mit Thioharnstoff 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 Molekeln Nitrilotriessigsäure nachgewiesen. Äthylendiamin-tetraessigsäure gibt Komplexe mit einem Molverhältnis Th: Komplexon = 2:1; 1:1 und 1:2. Das Uranyl-Ion gibt mit einem Mol Nitrilo-triessigsäure 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 Bezugs-elektroden in der Potentiometrie sowie Titrationsen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*.

An Stelle der bei potentiometrischen Titrationsen als Bezugs-elektrode üblichen Kalomelektrode 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 Kalomelelektroden, 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 Redox-titrations 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 Tetrathionat-Ions.*

Das Tetrathionat-Ion wird an der Quecksilber-Tropfelektrode irreversibel reduziert. Als günstig erweisen sich Zusätze von 1 Mol $NH_4H_2PO_4$ pro l 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. Tetrathionat kann polarographisch mit einer Genauigkeit von ± 1 % bestimmt werden. Dithionat, Trithionat, Sulfid und Thiosulfat stören nicht, dagegen gibt Pentathionat bei dem gleichen Halbwellenpotential eine Stufe und muß daher vorher entfernt werden.

Adsorptions- 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 $+100^\circ$ C analysieren, durch Erwärmen der Säule auf $+100^\circ$ 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 $79,6^\circ$; Cyclohexan, Kp $80,8^\circ$; Benzol, Kp $80,2^\circ$ und CCl_4 , Kp $77,5^\circ$). Die Analysengenauigkeit ist besser als ± 1 %.

A. LACOURT, Gh. SOMMEREYNS 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 Veraschen des Fleckes bzw. dem Herauslösen des Metalles 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 $10 \mu g$ 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 Wasserschieht 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 Wasserschieht. Tl^I-Chlorid läßt sich nur spurenweise ausschütteln, Tl^I-Bromid, Tl^I-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, Bucksburn (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 Molekeln 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 nun 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 Glasröhren von 4 mm \varnothing und 120–350 cm Länge verwendet, die Kieselgur mit Stearinsäure oder Siliconharz mit flüssigem Paraffin überzogen enthalten. Sie liegen waagrecht 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 Titrationsgefäß 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 aufgezeichnet 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 Pb-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 physikochemischer 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. PROVASOLI, 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; ausichtsreicher 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. NICHOLS, 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 fiebererregender 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 Temperaturerhöhung 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.

Angew. Chem. / 65. Jahrg. 1953 / Nr. 1