

Organen gefunden wurden. (2 mg β -Phenyläthylaminhydrochlorid intraperitoneal/Maus). Bemerkenswert war auch die andersartige Verteilung der spezifischen Aktivitäten in den einzelnen Organen gegenüber den Mescaline-Versuchen⁵⁾, trotz der großen chemischen Ähnlichkeit beider Stoffe. Mit Ausnahme der Nieren wurde in allen Organen eine fast gleich hohe spezifische Aktivität zu gleichen Zeitpunkten gefunden einschließlich des Gehirns, in das Mescaline nur in Spuren zu gelangen vermag.

In vitro erreichten wir dagegen ohne Schwierigkeiten einen Einbau gleicher Stärke wie beim Mescaline aber erst nach Ausschalten der Aminoxydase und des Einbauhemmfaktors. Am elegantesten gelingt dies ohne künstliche Eingriffe in das System, wenn man mit isolierten Zellkernen arbeitet, die aus vorher in flüssiger Luft eingefrorener Rinderleber gewonnen wurden. Sie enthalten weder Aminoxydasen in bemerkenswerter Menge noch den Hemmfaktor.

Wir fanden so, daß Zellkerne das geeignete Versuchsobjekt zum Studium des Einbaues von Aminen in Proteine darstellen.

Der doppelte Schutz: Aminoxydase-Einbauhemmfaktor, wozu in vivo noch die Zellmembranen treten, läßt ebenfalls den Schluß zu, daß die Aminprotein-Bildung im Organismus keine normalerweise ablaufende Reaktion darstellt.

Nach dem Gefundenen besteht die Möglichkeit, daß Schizophren-Kranke durch Veränderungen am Aminoxydase-System (kein Abbau körpereigener Amino) oder durch Ausschaltung des Einbauhemmfaktors oder beidem zugleich einer Dauervergiftung durch Aminproteine unterliegen. Dies würde im Einklang mit Untersuchungen und Beobachtungen an Schizophren-Kranken stehen, wie sie in der Literatur häufig beschrieben wurden⁶⁾.

Die ausführlichen Arbeiten erscheinen in: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. u. Z. Naturforsch.

Eingeg. am 22. April 1953 [Z 63]

Nachweis Phosphat-haltiger Brätzusatzmittel in Fleischerzeugnissen

Von Prof. Dr. R. GRAU, Dr. R. HAMM
und Dr. ANNELIESE BAUMANN

Aus dem Chemisch-Physikalischen Institut der Bundesforschungsanstalt für Fleischwirtschaft in Kulmbach

Die Bindung von Wasser an Fleisch, besonders beim Kutteln zur Herstellung von Fleischbrühwürsten, ist in erster Linie dem Fleischiweiß zuzuschreiben. Die polaren Gruppen der Eiweißmolekel vermögen das dipolare Wasser anzulagern. Dadurch treten Quellungserscheinungen auf, die durch Zugabe von Salzen verstärkt werden können. Neben Kochsalz als dem ältesten Mittel sind in jüngster Zeit bestimmte „Brätzusatzmittel“ auf dem Markt erschienen, die auf die Wasserbindung des Fleischiweißes einen fördernden Einfluß ausüben. Viele dieser modernen Kutterhilfsmittel sind Phosphat-haltig. Die hierzu verwendeten Phosphate

sind verschiedenartig, stets handelt es sich um Pyrophosphate, Metaphosphate oder Polyphosphate, die, da sie mehr als ein Atom P in der Molekel aufweisen, hier als „polymere Phosphate“ bezeichnet werden sollen. Nachweis und Bestimmung der Salze verschiedenartiger Phosphorsäuren sind nicht leicht möglich, meistens sind ihnen Grenzen gesetzt.

Es ist uns gelungen, mittels eines Fällungs- und Auswaschverfahrens auf Papier einen schnellen und sicheren Nachweis von zugesetzten Phosphaten zu führen. Wir benutzten ein Rundfilter, Schleicher & Schüll Nr. 2043 b, mit einem Durchmesser von 11 cm, dem ein schmaler Streifen zum Aufsaugen von Flüssigkeit eingeschnitten wird. In die Mitte des Filters werden ein oder mehrere Tropfen eines wäßrigen Wurstextraktes aufgesetzt. Der noch feuchte Tropfen wird mit 1 Tropfen (etwa 0,06 cm³) Ammonmolybdat-Lösung behandelt und nun das Filter auf ein verd. Ammonmolybdat-Lösung enthaltendes Gefäß flach aufgelegt, so daß der Papierstreifen in die Lösung taucht. Die Lösung steigt auf und breitet sich auf dem Rundfilter radial aus. Hierbei wäscht sie alle nicht mit Ammonmolybdat fällbaren Phosphate, also alle „polymere“ Phosphate mit Ausnahme des im Fleisch stets vorhandenen Orthophosphates, aus dem Mittelfleck heraus und befördert sie, je nach der Dauer des Auswaschens, mehr oder weniger weit von der Mitte fort zum Papierrand. Entwickelt man nun nach 1–1½ h Laufdauer und anschließender Trocknung des Papiers bei 50–60 °C durch Besprühen mit essigsäurem Benzidin, so entsteht bei Anwesenheit zugesetzter Phosphate ein violett-blauer Ring, dessen Farbe sich in NH₃-Atmosphäre noch vertieft, während Orthophosphat in der Filtermitte verbleibt und einen tiefblauen Fleck gibt. Bei größerer Konzentration der zugesetzten Phosphate läßt sich dieser Ring bereits vor der Behandlung mit Benzidin erkennen. Der farbige Ring verblaßt im Laufe der Zeit, so daß es zweckmäßig ist, Entwicklung und Verstärkung der Farbe stets zu beobachten. Bei einiger Übung läßt sich das Verfahren halbquantitativ gestalten.

Zur Bereitung des Extraktes werden 50 g der Probe im Elektromix (Starmix, Multimix) mit 25 bzw. 50 cm³ Wasser vom 60 °C kräftig durchgemischt und etwa 2½ h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wird entweder durch ein Faltenfilter oder Seichtuch filtriert. Enteiweißen ist nicht erforderlich. Von diesem Extrakt wird mittels einer Mikropipette 0,03 cm³ auf die Mitte des Rundfilters gebracht.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist beträchtlich. 5 γ „polymere“ Phosphate können noch mit Sicherheit erfaßt werden. Andere, in Würsten vorhandene Zusätze, wie NaCl, KNO₃, NaNO₂, Zucker und Gewürze stören nicht.

Reagenzien: a) Ammonmolybdat-Lösung: 150 g krist. Ammonmolybdat in 1 l dest. Wasser lösen. Die Lösung in 1 l HNO₃ (d = 1,2) gießen. Lösung a) dient unverdünnt als Fällungsmittel, im Verhältnis 1:10 verdünnt als Auswaschmittel (Laufflüssigkeit). b) 0,05 g Benzidin in 10 cm³ Eisessig lösen und mit dest. Wasser auf 100 cm³ auffüllen.

Das geschilderte Verfahren ist mit allen uns zugänglichen Phosphatpräparaten geprüft worden.

Eingegangen am 17. April 1953 [Z 60]

Versammlungsberichte

III. Internationales spektroskopisches Kolloquium

Vom 1. bis 4. September 1952 fand in High Leigh, Hoddesdon, England, auf Einladung des Institute of Physics das III. internationale Spektroskopiker-Treffen statt (etwa 180 Teilnehmer aus 13 westeuropäischen Ländern und den USA).

W. L. HYDE, London: *Die Strahlungsempfänger.*

Ein vollendeter Strahlungsempfänger müßte für jedes Quant der einfallenden Strahlung ein Signal geben. Empfänger, die sich dieser Vollendung etwa nähern, sind: Geigerzählrohre, Fotoplatten, Elektronenvervielfacher (Multiplier), die Fernsehkamera und das menschliche Auge. Im weitaus größten Teil des elektromagnetischen Spektrums muß die Strahlung in Wärme umgewandelt werden (Thermometer). Als Strahlungsempfänger im infraroten Spektralgebiet verwendet man Gasthermometer, Thermoelemente und Widerstandsthermometer, jedoch sind diese alle erheblich unempfindlicher als die vorher beschriebenen Systeme.

F. POHL, Graz: *Mikrochemie und Spektralanalyse.*

Die Emissionsspektralanalyse ist ein überaus wertvolles Hilfsmittel des Mikrochemikers. Er verwendet sie für die Bestimmung von Element-Gruppen, die mit geeigneten chemischen Operatio-

nen aus der Probensubstanz isoliert wurden. Abweichend von den üblichen Methoden der klassischen Trennungungsverfahren beruhen die beschriebenen Verfahren auf der Anwendung bes. empfindlicher organischer Reagenzien, vor allem von Chelatkomplexbildnern zur Chloroform-Extraktion oder auf der Fällung von Metallspezimen nach Zusatz von speziellen Spurenfängern. Mit derartigen mikrochemisch-spektralanalytischen Verfahren sind noch Probleme lösbar, die allein mit chemischen oder rein spektralanalytischen Methoden nicht geklärt werden könnten. Vortr. berichtete über Methoden, welche die Anreicherung einer großen Anzahl von Schwermetallen aus über millionenfachem Überschuß von Begleitelementen ermöglichen. Weiterhin schilderte er die fehlerfreie Trennung der Spurenelemente von linienreichen Elementen, z. B. Eisen, um auf diese Weise auch noch mit kleineren Spektrographen arbeiten zu können.

A. C. MENZIES, London: *Interferenzfilter für die Spektroskopie.*

Zur direkten Ablesung werden in der spektrochemischen Analyse üblicherweise Gitter- oder Prismen-Spektrographen mit festem Spalt oder Abtaastmethoden verwendet. Vortr. beschrieb einen neuen Apparat, bei dem der gewünschte Wellenbereich mit Hilfe

hochentwickelter Interferenzfilter ausgeschnitten wird. Interferenzfilter sind wesentlich geeigneter als Absorptionsfilter, da bei letzteren die Lichtverluste zu groß werden, wenn man nur sehr enge Durchlässigkeitsbereiche zulässt. Das vorgesehene Gerät besaß ein Zweikanal-System (die Zahl der Kanäle kann jedoch auch erhöht werden).

Die von der Lichtquelle kommende Strahlung geht durch eine in jedem der beiden Kanäle befindliche Projektionsvorrichtung, verzweigt sich und fällt dann auf die Photozellen. In die Projektionsvorrichtung können Filter eingeklappt werden. Bei dem vorgeseherten Modell wurden durch die Photozellen Kondensatoren aufgeladen, deren Ladespannung ein Maß für die eingefallene Lichtmenge ist.

R. A. MOSTYN, London: *Die Messung von Spaltbreiten.*

Der Einfluß der Spaltbreite auf die Intensität und die Trennschärfe eines Spektrums ist im Gegensatz zu den theoretisch berechneten Werten bereits bei den üblichen Spaltbreiten von 10 bis 20 μ merklich; es treten schon deutliche Intensitätsänderungen auf. Untersuchungen an einer größeren Anzahl von Spalten haben erkennen lassen, daß Kalibrierungsfehler auftreten können. Es ist deshalb für viele Zwecke unumgänglich notwendig, eine strenge Standardisierung der Spaltbreiten einzuführen, um z. B. Arbeitsverfahren miteinander vergleichen zu können. Das von **Preuss** vorgeschlagene Beugungsbildverfahren ergab die gleichen Kalibrierungsergebnisse wie andere Messungen. Für die Bestimmung der Spaltbreite sind die Nullpunktslage und die Trommelteilung der Meßschraube, sowie der tote Gang und die Parallelführung der Spaltbacken ausschlaggebend. Die Zusammenfassung der Meßergebnisse von einer Serie untersuchter Spalte zeigte eine Genauigkeit von $\pm 0,5 \mu$ in der Nullpunktslage und $\pm 0,5 \mu$ in der Eichung der Trommelteilung. Durch Verbesserung der Konstruktionsbedingungen müßten sich noch genauere regelbare Präzisionspalte herstellen lassen.

M. MILBOURNE, Birmingham: *Das Verhalten der verschiedenen Metalle bei der Emissionsspektroskopie.*

Vortr. hat eine Reihe von Metallen elektrischen Entladungen ausgesetzt, um deren Übergang in die Gasphase zu erforschen. Als Gegenelektrode wurde ein zugespitzter Graphitstab gewählt; das Metall wurde sowohl als positiver als auch als negativer Pol untersucht. Der Elektrodenabstand betrug 2 bzw. 4 mm. Die Strahlungsverteilung konnte auch der Länge der Entladung nach beobachtet werden. Bei den Metallen Pb, Sn und Zn trat ein ausgesprochener Polarisationsseffekt auf: Bei negativer Polung der Probe war die Intensität der Strahlung erheblich kräftiger. Bei Cu, Fe, Ni und Ti wurde ebenfalls ein derartiger Effekt beobachtet, aber nicht so ausgeprägt. Die Spektren von Al und Mg waren bei positiver Polung der Probe ein wenig stärker, und außerdem wuchs unabhängig von der Polung die Intensität der gewählten Linien mit zunehmender Kapazität – schwächerer Dämpfung. Ein Einfluß der Dämpfung war bei den übrigen Metallen bei negativer Polung kaum festzustellen. Außer den beschriebenen Effekten traten noch weitere kleine Effekte auf, die charakteristisch für das Verhalten eines jeden Metalles waren. Diese sollen vielleicht auf Grundeigenschaften der Metalle, z. B. Schmelzpunkt, Atomgewicht, Bindungsstabilität usw. zurückzuführen sein.

JAN van CALKER, Münster: *Über Probleme der Leuchtanregung im elektrischen Funken.*

Für die quantitative spektrochemische Bestimmung der Legierungsbestandteile sind die Parameter der Leuchtanregung ausschlaggebend. Dies ergab sich aus Messungen des zeitlichen Verlaufs der Linienintensität der beteiligten Elemente. Gleichzeitig wurden die elektrischen Entladungsbedingungen verändert, die umgesetzte elektrische Energie bestimmt und der Zusammenhang mit dem spektralen Charakter der Entladung untersucht. Durch Variation der Legierungszusammensetzung läßt sich die Auswirkung der verschiedenen Legierungs-Partner auf den Intensitätsverlauf der Spektrallinien beobachten. Es wurden z. B. Sn–Cd–Bi-Legierungen mit verschiedenen Cd-Gehalten untersucht. Aus den Untersuchungen lassen sich Schlüsse über den Mechanismus der Wirkungsweise dritter Analysenpartner ziehen.

N. H. W. ADDINK, Eindhoven: *Die quantitative Spektralanalyse mit Hilfe eines Gleichstrombogens konstanter Temperatur.*

Um eine Proportionalität zwischen der Konzentration eines Elementes und der Intensität der emittierten Spektrallinien zu erhalten, benötigt man eine konstante Lichtbogentemperatur. Durch Versuche wurde festgestellt, daß ein Gleichstrombogen

zwischen Kohlelektroden einer bestimmten Spezialform diese Voraussetzung erfüllt. Die Temperatur ist dann schätzungsweise 7000 °C und die Abbrandgeschwindigkeit 90 mg/min. Bei der beschriebenen Anordnung benötigt man keine Eichsubstanz mehr, da bei vollständiger Verdampfung der Probe (5 mg) die Intensität der Spektrallinien proportional der Masse eines jeden Elementes ist. Die Proportionalitätskonstanten k eines jeden Elementes waren in weiten Grenzen vom Grundmetall unabhängig. Dieses Verfahren wurde nunmehr mit einer standardisierten Schwärzungsskala kombiniert. Die Graustufen dieser Skala sind auf einem Papierstreifen angebracht, auf den das auszuwertende Spektrum projiziert wird. Durch rein visuelle Abschätzung der Linienintensitäten lassen sich so die Konzentrationen angeben. Besonders vorteilhaft ist die automatische Untergrundkorrektur, da ja auch der Untergrund mit auf die Schwärzungsskala projiziert wird. Mit großer Vorsicht ist jedoch dieses Verfahren bei der Messung von Resonanzlinien anzuwenden, da diese häufig Selbstumkehr zeigen. Als Beispiel wurden die Analysen von legiertem Stahl, Eisen(III)-oxyden, Mischungen von Erdalkalicarbonaten, Gläsern usw. angegeben.

K. LANG, Wien: *Die Intensitätsverteilung von Emissionslinien bei verschiedenen Anregungsbedingungen.*

Vortr. berichtete über interferometrische Messungen der Intensitätsverteilung von Spektrallinien bei Anregung einer Neon-Entladung mit Gleichspannung, technischer Wechselspannung von 50 Hz und hochfrequenter Wechselspannung von 23 MHz. Ferner wurde über Messungen der Intensitätsverteilung von Neon-Linien bei verschiedenen Gasdrücken berichtet und das Ergebnis mit der berechneten Intensitätsverteilung verglichen. Es wurde eine starke Druckverbreiterung einer Liniengruppe des Neon- und des Argon-Spektrums erwähnt.

F. ROHNER: *Die Probeherstellung bei serienmäßiger Spektralanalyse von Aluminium und seinen Legierungen.*

Die bisher üblichen Gußformen zur Herstellung von Stabelektroden haben sich nicht besonders bewährt. Deshalb wurde eine neue Form gefunden, bei der die erstarrten Proben nicht kleben. Die Gußkanäle sind hierbei um 50° gegen die Senkrechte geneigt und haben einen Durchmesser von 6 mm. Man kann so die Klammern für die Gußformteile sparen. Als Werkstoff für die Formen wurde Aluminium verwendet. Die Wahl der Elektrodenform und der Gegenelektrode ist abhängig von der Art der Aluminium-Legierungen. Bei Raffinade-Al nimmt man zwei gleiche, kuppelförmig abgedrehte Rundstäbe. Andere Legierungen wieder sind besser zu untersuchen mit angespitzten Kohlegegenelektroden. Bei gegossenen Al-Elektroden ist der Fe- und Si-Gehalt an der Oberfläche geringer als im Inneren, aber das Verhältnis von Oberflächen- zu Innenkonzentration ist stets konstant. Ist der Korrekturfaktor einmal bestimmt, so kann bei weiteren Untersuchungen auch auf Grund einer Oberflächenanalyse die Konzentration im Inneren ermittelt werden.

L. A. SAYCE, Teddington: *Die Herstellung von Beugungsgittern.*

Durch die Entwicklung der Spektroskopie ist eine Verknappung an Prismen-Werkstoffen eingetreten, die zu einer verstärkten Verwendung von Beugungsgittern führte. Der erhöhte Bedarf an Gittern für technische Zwecke übersteigt bei weitem die Herstellungsmöglichkeiten der vorhandenen Graviermaschinen. Bisher wurden hochwertige Gitter auf den klassischen Rowland-Maschinen hergestellt; trotz erheblicher Verbesserungen zeigen diese Gitter immer noch charakteristische Fehler. Das von **Sir Thomas Merton** entwickelte Verfahren der Gitterherstellung hat zwei Vorteile: Bei der Herstellung spiralförmiger Gitter treten die Fehler der Rowland-Gitter nicht auf, und außerdem ist die Herstellung flacher, billiger Gitter-Kopien in unbeschränkter Anzahl möglich.

D. RICHARDSON: *Die Anwendung von „Echelles“ in der Spektroskopie.*

Eine „Echelle“ läßt sich bezüglich ihrer Eigenschaften einstufen zwischen einem Reflektions-Echelon und einem Gitter-Echelon. Sie kann sowohl bei Gitter- als auch bei Prismen-Spektrographen Verwendung finden. Ein Spektrograph mittlerer Dispersion erhält hierdurch eine ungewöhnlich hohe Dispersion und Trennschärfe in einem weiten Spektralbereich. Es wurden verschiedene Anordnungen und Anwendungsbeispiele dieser „Echelles“ angegeben.

J. M. LOPEZ de AZCONA und J. M. LOSADA, Madrid: Die Bestimmung des Curie-Punktes auf spektralem Wege.

Es wurde versucht, durch Ausmessung von absoluten Linien-schwärzungen im Ni-Spektrum den Curie-Punkt des Ni zu bestimmen. Das verwendete Ni war sehr rein und enthielt nur 0,05 % Co. Zur Aufnahme diente ein großer Hilger-Spektrograph, zur Anregung ein Feussner-Funke. Die Proben befanden sich in einem Spezialofen, wie ihn die Vortr. bereits früher beschrieben haben. Die Ofentemperatur war regelbar von 10 zu 10 °C bei einer Temperaturkonstanz von ± 2 °C. Es wurden die Schwärzungswerte der verschiedenen Spektrallinien gegen die Temperatur aufgetragen. Bei sämtlichen Linien ergaben sich ähnliche Kurven. Sowohl bei ansteigender als auch bei abfallender Temperatur zeigte sich ein Schwärzungsmaximum bei 300 °C und ein Minimum bei 360 °C. Der erste Punkt scheint auf eine Phasenänderung des Ni zu deuten, der zweite stimmt mit dem Curie-Punkt überein (358 °C). Bei dieser Temperatur bestehen außerdem Anomalien des Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme.

O. MASI, Mailand: Einige Fehlerquellen in der spektrochemischen Analyse.

Nach Vortr. können Analysenfehler u. a. auftreten durch folgende Faktoren:

- 1) Werden die Form der Gegenelektrode oder der Elektrodenabstand geändert, so entstehen Schwankungen in der Metallverdampfung während des Abfunkens. Nachgeprüft wurde dieser Effekt an Elektroden aus Kohle, Graphit, Aluminium und Silber. Mit Hilfe eines elektrolytischen Meßverfahrens wurden die Äquivalentkurven für einige typische Fälle bestimmt.

- 2) Durch die kristallographische Orientierung der Oberflächenkörner. Die relative Linien-Intensität der Oberflächen mit verschiedener Kristallorientierung wurde unter sorgfältig kontrollierten Entladungsbedingungen ermittelt. Vorher wurde die Orientierung durch Röntgenstruktur-Analyse festgestellt.

- 3) Schwankungen der Parameter der Funkenentladungen. Oszillographisch wurde das Kennbild einer Feussnerschen Funkenentladung beobachtet und hierbei die Entladungsbedingungen abgeändert. Der Oszillograph diente als Meßinstrument zur Feststellung der Schwankungen, die durch Spannungsänderungen und Variieren von Elektrodenabstand, Selbstinduktion und Kapazität entstanden.

K. PFEILSTICKER, Stuttgart: Hilfselektroden mit festhaftender Analysenschicht. Anreicherung von Spurenelementen in biologischem Material.

Die Substanz wird zusammen mit einer zusätzlichen Lösung auf eine nicht poröse Elektrode (Al, Cu, Kohle) gebracht und bei weniger als 95 °C eingetrocknet. Die Lösung enthält ein hochpolymeres Kondensationsprodukt von Glukose, Glykokoll und Harnstoff. Nach dem Trocknen bildet sich ein harter, sehr festhaftender Film auf der Elektrode, der die Analysesubstanz einhüllt und festhält, so daß sie von der Entladung nicht herabgeschleudert wird. Für die Anregung eignen sich besonders der Bogen und der Niederspannungsfunken.

Zur Anreicherung von Spurenelementen in biologischem Material werden die Kohle und die Asche mit einer Reagenzlösung ausgezogen, die eine Mischung von organischen Schwermetallfällungsmitteln (Anthranilsäure, 8-Oxychinolin, Pyrrolidin-dithiocarbamat) in Acetat-Puffer bei pH 4,8 enthält. Der größte Teil der Begleitstoffe Na, K, Ca, Mg und P wird dadurch entfernt. Die Operation geht in 10 ml-Quarz- oder Platinschalen mit Hilfe eines Filterstäbchens in Mikrozentrifugengläschen vor sich. Der Rückstand wird mit einer Schraubmikropipette zusammen mit der schon erwähnten Zusatzlösung auf 3 mm-Elektroden gebracht und eingetrocknet.

W. J. PRICE: Die Spektralanalyse komplexer Oxyde, im besonderen von Hochofenschlacken.

Vortr. beschrieb ein Arbeitsverfahren zur Bestimmung der Hauptbestandteile in Schlacken, Erzen und feuerfesten Materialien. Die Eichproben wurden durch Mischen reiner Oxyde oder ähnlicher Substanzen synthetisch hergestellt. 0,05 g der zu untersuchenden Substanz wurden mit 0,2 g Co-Oxyd und 5 g Boraxkristallen gemischt und geschmolzen. Dieses Material wurde feinst gemahlen, mit Graphitpulver im Verhältnis 1 : 2 gemischt und zu Tabletten (6 mm \varnothing) gepreßt. Die Spektren wurden mit Hilfe eines gesteuerten Gleichstrombogens aufgenommen. Der mittlere Fehler betrug bei 5 Aufnahmen 3 %.

F. BALDI: Die Spektralanalyse von Schlacken.

Für die spektroskopische Untersuchung von Schlacken mit Hilfe eines mittleren Spektrographen, eines Funkenerzeugers und eines Pfeilsticker-Bogens wurden die geeignetsten Arbeitsbedingungen festgelegt. Die Ergebnisse bei einem gesteuerten, einem nicht gesteuerten Funken und einem Bogen (hierbei lag die Probe als Pulver vor) wurden verglichen und ebenso die Ergebnisse unter Verwendung einer komprimierten Mischung aus Schlacken und leitenden Substanzen (z. B. Graphit, Cu-Oxyd, Bi, Zn oder Bronze). Die besten Erfolge wurden erzielt durch Zusammenpressen von Schlacke mit Bronze-Feilspänen und Abfunken mit einem gesteuerten Funken. Bei der Auswertung wurde ein sog. „gegenseitiges Eichverfahren“ angewandt, wenn es sich um das Verhältnis von Metalloxyden zu SiO₂ handelte.

W. MULD: Spektrochemische Analyse der Hauptbestandteile von Mineralien.

Die Substanz wird fein gepulvert und zu einer Tablette verpreßt, die dann gegen eine Graphit-Elektrode angefunkt wird. Bei Lösungsanalysen wird die Substanz in einem Silbertiegel mit KOH oder NaOH geschmolzen und anschließend in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst. Bei der Bestimmung höherer Gehalte bringt man die Lösung in einen Tiegel und verwendet als Gegenelektrode eine rotierende Graphitscheibe. Als Spektrograph wird der Q 24 benutzt. Bei der Untersuchung geringerer Gehalte wählt man als untere Elektrode einen durchbohrten Graphitstab von 6,6 mm \varnothing , in den die Lösung mit einem Überdruck von 2 atü eingepreßt wird. Die obere Elektrode ist ein zugespitzter Graphitstab; der Spitzwinkel beträgt 120°. Die Spitze muß genau über dem Kanal der Zerstäuber-Elektrode justiert sein. Bei der Verwendung einer Funkenentladung beträgt die Genauigkeit der Analyse von SiO₂ 3,1 %, bei den untersuchten anderen Elementen 2 %.

M. F. HASLER: Die Quantometrie im Jahre 1952.

An dem A.R.L.-Quantometer wurden im Frühjahr 1952 verschiedene apparative Verbesserungen vorgenommen. Die technische Ausstattung wurde durch hermetisch abgeschlossene Integratoren ergänzt. Außerdem erhielten die Schalteile Goldauflagen. Ein schwingender Kondensator sowie ein Elektrometerverstärker spezieller Bauart wurden eingebaut. Mit Hilfe dieses Verstärkers werden die direkten Analysen von vollständigen Legierungssystemen, z. B. von rostfreiem Stahl, verbessert. Bei dem Quantometer werden bekanntlich durch die Lichtintensitäten Kondensatoren aufgeladen. Bei dem neuen Gerät wird der einer Linie des Grundelementes zugeordnete Kondensator nur bis zu einem konstanten Wert aufgeladen und schaltet anschließend das komplette Gerät ab. An der Registriervorrichtung kann nunmehr der Analysenbefund abgelesen werden. Eine derartige Analyse von 8 Legierungsbestandteilen kann in etwa 50 sec vorliegen. Es ist sogar möglich, bei den größeren Quantometern gleichzeitig bis zu 45 Elemente zu bestimmen. Eine weitere Neuerung ist eine Eichlampe vom integrierenden Kugeltyp. Zusammen mit einem System von Blenden vor den Empfängerspalt erreicht man eine Empfindlichkeitskontrolle der Elektronenvervielfacher (Multiplier) mit einer Genauigkeit von 0,1 %. Auf diese Weise kann man weitgehend auf die wiederholte Eichung mit Hilfe von Testproben verzichten. Ein allgemeines Verfahren für die spektralanalytische Untersuchung nichtmetallischer Proben wurde methodisch entwickelt und zur direkten Analyse von Hochofenschlacken angewendet. Durch sorgfältige Auswahl von Spektrallinien und Untersuchung der Anregungsbedingungen konnten noch verschiedene Verbesserungen bei der direkten Analyse von Stählen erzielt werden. Quantometer für die Untersuchung hochlegierter Stähle stehen z. B. bei verschiedenen Firmen in Italien und bei der Firma Renault in Paris.

J. ORSAG, Paris: Die direkte Spektroskopie in der Aluminium-Industrie.

Die Firma Radio Cinema baut unter Pechiney-Lizenz einen direkt anzeigenden Spektrographen, der bereits in verschiedenen französischen Werken für die Analyse von Al und dessen Legierungen verwendet wird. Der Apparat gestattet, spektralanalytische Erscheinungen nur sehr kurzzeitig zu integrieren und kann deshalb sowohl für Grundlagenforschungen als auch für die Normalisierung industrieller Analysen mit Vorteil verwendet werden. Es gelang mit Hilfe dieses Gerätes, Graphit verschiedener Herkunft kritisch zu vergleichen und den Einfluß des Elektrodenabstandes auf die Analyseergebnisse festzustellen.

CHERRIER, WAGNER und VERST, Paris: Die Anwendung von moduliertem Licht in photoelektrischen Gasanalysenapparaten.

Es wurde eine Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe Gase auf Grund selektiver Lichtabsorption analysiert werden können. Zur Messung dienen Photozellen. Man eicht mit Hilfe von Filtern, deren Durchlässigkeit mit bekannten Gaskonzentrationen übereinstimmt. Der Apparat kann zur Bestimmung von Cl, Stickoxyden, SO₂ in Reaktionsgemischen benutzt werden. Auch Wasserdampf kann in der Größenordnung von 10–250 mg pro m³ nachgewiesen werden.

J. SKINNER, London: Die direkte Registrierung von Raman-spektren.

Für die direkte Registrierung von Ramanspektren wurde bei Hilger und Watts eine Apparatur entwickelt, die gelegentlich einer Werksbesichtigung auch vorgeführt wurde. Es wird größter Wert auf große Lichtstärke gelegt, da die schwache Intensität der Ramanspektren bisher die Verwendung für industrielle Zwecke behinderte. Zu dem Zweck werden mehrere Hg-Lampen um ein vertikal stehendes Streurohr angeordnet. Die Intensität der Ramanlinien wird elektronisch gemessen, verstärkt und registriert. K. [VB 459]

Rundschau

Die Bestimmung kleiner Mengen Halogene durch trockene Verbrennung in Proben von 0,5–5 mg gelingt W. Kirsten, indem er die Gase von der Verbrennung im O₂-Strom in einer besonderen Verbrennungskammer mit einem sehr geringen Überschuß H₂ umsetzt und so die Halogene in Halogenwasserstoffe überführt, die durch das gleichzeitig gebildete Wasser absorbiert werden. Das kapillare Ableitungsrohr der Quarzapparatur taucht in einen Tropfen Natronlauge ein, um Halogenwasserstoff-Verluste durch Verdampfen zu vermeiden. Auf diese Weise werden die Halogene in einer hohen Endkonzentration mit einem Minimum an Fremdsalzen erhalten. Stickstoff stört nicht, Schwefel bildet geringe Mengen H₂S, der durch 2 min langes Kochen mit H₂O₂ zerstört wird. Titriert wird mit einer Ultramikrobürette und potentiometrischer Indikation. (Mikrochemie 40, 170–172 [1952]). —Bd. (845)

Perfluoralkyl-nitroso-Verbindungen stellt J. Banus dar durch photochemische Zersetzung von Perfluoralkyljodiden unter vermindertem Druck, in Gegenwart von Stickoxyd und Quecksilber zur Absorption des Jods. Zunächst entsteht dabei Perfluoralkyl-Radikal, das sich dann an NO anlagert. Im Gegensatz zu den Alkylnitroso-Verbindungen dimerisieren oder isomerisieren sich die perfluor-alkylierten Substanzen nicht, da der starke induktive Zug der elektronegativen Gruppe das verhindert. Perfluor-1-nitrosopropan wurde in ca. 80proz. Ausbeute erhalten. Es ist ein blaugrünes Gas, kondensiert sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit und ist im festen Zustand purpurviolett. Die Verbindung siedet bei –14,5 °C. Die latente Verdampfungswärme am Siedepunkt von 7270 cal. und die Trouton-Konstante von 28 zeigen, daß die Flüssigkeit stark assoziiert ist; sie ist diamagnetisch. Der Fp liegt bei –151 °C. Die magnetischen und optischen Messungen stützen die Formulierung als monomere Nitroso-Verbindung C₃F₇NO. Perfluoralkyl-nitroso-Verbindungen werden leicht oxidiert und von Alkalien vollständig absorbiert. (Nature [London] 171, 174 [1953]). —J. (867)

Die Bestimmung freier Säure neben Ionen wie Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, gelingt L. P. Pepkowitz, W. W. Sabol und D. Dutina mittels Leitfähigkeits-titration. Durch Zugabe von 3 mMol Natriumfluorid je 1 mMol Kation wird eine Hydrolyse der genannten Ionen vermieden, so daß bei der Titration mit Natronlauge am Äquivalenzpunkt ein scharfer Sprung in der Titrationskurve auftritt. Der Überschuß an NaF darf allerdings nicht mehr als 25 % der stöchiometrisch erforderlichen Menge betragen. Bei Lösungen, die 0,03 m Äquivalente HNO₃ oder H₂SO₄ enthalten, wurde eine Genauigkeit von ± 4 % erreicht; die Empfindlichkeitsgrenze der Methode liegt bei ~ 0,003 mMol Säure. (Analyt. Chemistry 24, 1956–59 [1952]). —Bd. (844)

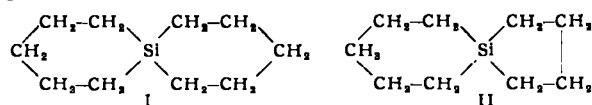
Einige physikalische und chemische Eigenschaften des Selenhexafluorids untersuchten A. A. Banks und A. J. Rudge. Sie erhielten die Verbindung aus den Elementen bei 300 °C in einem Kupferrohr mit über 90 % Ausbeute; das Gas wurde bei –160 °C kondensiert und anschließend die Substanz sublimiert. Als Molekulargewicht wurde 192,6 ± 1 gefunden. SeF₆ ist löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in 5proz. wäßriger NaOH-Lösung. Mit Hg gibt es langsam Quecksilberfluorid; mit einer NaJ-Lösung in Aceton bildet sich NaF, Se und J in stöchiometrischen Mengen. Bei 700 °C reagiert SeF₆ mit Pyrexglas. Der Dielektrizitätswert von SeF₆ zu Luft verhält sich wie 2,9 : 1 (SF₆ : Luft wie 2,4 : 1). (Nature [London] 171, 390 [1953]). —Bo. (846)

6-Nitro-2-mercaptobenzthiazol als Reagens zur Identifizierung von Alkyldihalliden wird von H. B. Culler und A. Kreuchunas vorgeschlagen. Es reagiert leicht mit allen primären und mit einigen sekundären Dihalliden unter Bildung von 2,2'-(Alkyldithio)-bis-(6-nitrobenzthiazolen). 0,005 Mol Alkyldihallid werden zu einer

Lösung von 0,01 Mol Reagens in 30 cm³ 2-(2-Butoxyäthoxy)-Äthanol und 5 cm³ 2n NaOH gegeben und mehrere Std. (0,5–8) am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Eiswasser verdünnt, das Derivat mit n NaOH, Wasser und schließlich mit Äthanol gewaschen und aus Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Kohle umkristallisiert. 1,1-Dichloräthan, 1,2-Dichlorpropan und 2,3-Dibrombutan lieferten keine Reaktionsprodukte. Die Schmelzpunkte der Derivate folgender Dihalide sind: 1,1-Dichlormethan, 1,1-Dibrommethan und 1,1-Dijodmethan, Fp 232–233 °C; 1,2-Dichloräthan, 1,2-Dibromäthan und 1-Brom-2-chloräthan, Fp 201,5–202,5 °C; 1,1-Dibromäthan, Fp 145–146 °C; 1,3-Dichlorpropan und 1,3-Dibrompropan, Fp 194–195 °C; 1,2-Dichlorbutan und 1,2-Dibrombutan, Fp 164–165 °C; 1,3-Dichlorbutan, Fp 185,5–186 °C; 1,4-Dichlorbutan, Fp 167–168 °C; 1,5-Dibrompentan, Fp 132–133 °C; Ausbeute: 10 bis 75 %. (Analyt. Chemistry 25, 198 [1953]). —Ma. (852)

Trilone bei Grignard-Reaktionen. Trilone bilden Komplexverbindungen mit zwei- und mehrwertigen Metallen. Diese Reaktion wurde von J. Métivier bei Grignard-Reaktionen angewendet, um das Magnesium aus der Reaktionslösung abzutrennen. So wurde 2-Methyl-14-dimethylamino-pentadekanol-2 aus Methylmagnesiumjodid und dem Methylester der 13-Dimethylamino-myristinsäure dargestellt. Die Auflösung von 12 g Magnesium, die bei der Reaktion verwendet wurden, war mit einer Lösung von 500 g Trilon B (= Tetranatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) in 600 ml Wasser bei 40–45 °C möglich. Nach Extraktion mit Äther und einmaliger Destillation im H.V. (Kp_{0,3} 150–151 °C) betrug die Ausbeute 78 % gegenüber 30 % bei der klassischen Methode, bei der das Magnesium mit 400 g Ammoniumchlorid in 1 l Wasser aufgelöst wurde. (Bull. Soc. Chim. France [5], 19, 965 [1952]). —K. (842)

Die Darstellung von Alkyl-dilithium-Verbindungen und Organosilikon-spiranen teilen R. West und E. G. Rochow mit. Verbindungen des erstgenannten Typs wurden erstmals aus 1,5-Dibrompentan und 1,4-Dichlorbutan durch Einwirkung von Li bei –25 °C in ätherischer Lösung erhalten. Zur Darstellung der Spirane I und II wurden die erhaltenen Organo-Li-Verbindungen



unter Rühren in eine ätherische Lösung von Cyclopentamethylen-dichlorosilan eingetropft, die Mischung zum Sieden erhitzt und nach Entfernung der Li-Salze I und II durch fraktionierte Destillation isoliert. Die Spirane sind farblose Verbindungen von schwach Campher-ähnlichem Geruch und der Stabilität von Tetraalkylsilanen. I wird z. B. von verd. Säuren oder Basen nicht angegriffen und reagiert langsam nur mit geschmolzenem Na. I, C₁₀H₂₀Si, Ausbeute 54 %, Kp 227 °C, n_D²⁰ 1,4869, d₄²⁵ 0,900; II, C₉H₁₈Si, 60 %, Kp 203 °C, n 1,4860, d 0,899. (Naturwiss. 40, 142 [1953]). —Ma. (886)

Aromatische N-Glycoside lassen sich transglycosylieren nach der Formel:



Die Reaktion ist, wie R. Bogndr und P. Nándsi mitteilen, vom p_H abhängig und in manchen Fällen reversibel. Sie gibt in Lösungsmitteln, wie Methyl- oder Äthylalkohol, in wenigen Minuten bei niedrigen Temperaturen gute Ausbeuten. Als Katalysator dient i. a. Chlorwasserstoff; das Amin wurde im doppelten Überschuß angewandt. Dieser Transglycosylierung können nicht nur freie Glycoside, sondern auch ihre Acetate unterworfen werden. (Nature [London] 171, 475 [1953]). —J. (878)