

Es ließ sich aber später zeigen, daß (V) die Struktur eines Produktes der thermischen Disproportionierung von Thiamindisulfid von Zima und Williams³⁾ besitzt und Vortr. konnte es synthetisch darstellen. Das Thiaminthiazolon (V) ist recht stabil und zeigt gewöhnlich keine Tendenz, in Thiochrom (I) überzugehen.

Nach Vortr. ist der erste Schritt der Oxydation des Thiamins die Umwandlung von RS⁻ zu RS[•], und die darauf folgende Addition des Radikals an die C=N-Bindung (dies geschieht in einfachen Modellen sehr leicht); es entsteht ein tricyclisches freies Radikal, welches mit dem Lösungsmittel eine Austauschreaktion eingeht und das autoxydierbare Dihydrothiochrom (IV) bildet. Dieser Mechanismus wird dadurch bestätigt, daß ein Äquivalent Eisen(III)-cyanid ebensoviel Thiochrom (I) gibt wie ein Überschuß, vorausgesetzt, daß Luft anwesend ist, aber nicht in Abwesenheit von Luft, was bedeutet, daß die primäre Oxydation nur ein Elektron betrifft, und die Oxydation dann durch ein autoxydierbares Zwischenprodukt weitergeht.

Oxydation vieler Thiazolium-Verbindungen, die wegen der Abwesenheit einer geeignet gelagerten —NH₂-Gruppe, cyclische Zwischenprodukte in alkalischer Lösung (s. III) nicht geben können, führte zur Bildung der entspr. Disulfide. Das zuerst gebildete RS hat keine additionsfähige C=N-Bindung und dimerisiert, da es sonst keine Reaktionsmöglichkeit hat.

Oxydation von Thiamin in alkalischer Lösung mit zwei-elektronigen Oxydationsmitteln führt mit sich den anfänglichen Zweielektronoxydationsschritt RS⁻ zu RS⁺, worauf mit RS⁺ einer weiteren Molekel RS⁻ reagiert und das Disulfid (II) gibt. Der Ring (B) öffnet sich, da er nicht länger durch —S⁻ stabilisiert ist.

Es wurde auch ein Mechanismus vorgeschlagen, um die Disproportionierung von Thiamindisulfid (II)³⁾ zu Thiochrom (I) und Thiaminthiazolon (V) zu erklären; der Mechanismus der Thiochrom-Bildung ist derselbe wie bei der Oxydation von Thiamin. Es ließ sich zeigen, daß eine geeignet gelagerte —NH₂-Gruppe (wie im Thiamin) wesentlich ist, ehe die Reaktion stattfindet, wobei der erste Schritt die Dehydratation zu einem cyclischen Zwischenkörper (s. III) ist, in welchem die Disulfid-Bindung leicht bricht. Eine Vielzahl von Modell-Disulfiden (z. B. 4—OH, 4—NH CH₃, usw. Thiamin-disulfide), bei denen eine solche Dehydratation nicht stattfinden kann, haben sich als ganz beständig erwiesen, da in ihnen die —S—S-Bindung keineswegs brechen kann. F. [VB 554]

GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

6. Arbeitstagung in Mainz

Die Fachgruppe veranstaltete am 16./17. März 1954 ihre 6. Arbeitstagung im Max-Planck-Institut in Mainz. Die Tagung befaßte sich in erster Linie mit den Möglichkeiten der radiometrischen Analyse und gab Gelegenheit zur Besichtigung einer Bestrahlungsanlage und eines Laboratoriums für Massenspektrometrie. Es wurden folgende Vorträge gehalten:

F. A. PANETH, Mainz: *Einführungsvortrag.*

Vortr. gab einen Überblick über die Benutzung radioaktiver Elemente als Indikatoren. Die erste Arbeit bei der dieses Hilfsmittel verwendet und die Bezeichnung „radioaktive Indikatoren“ eingeführt wurde, betraf vor 41 Jahren einen Fall der analytischen Chemie.

A. FLAMMERSFELD, Mainz: *Aktivierung durch Bestrahlung.*

Das Verfahren ist in dieser Zeitschrift bereits ausführlich behandelt worden⁴⁾. Die verschiedenen Neutronenquellen, wie Hochspannungsanlagen, Cyclotrons und Kernreaktionen, wurden vom Vortr. beschrieben und die Primär-Energien und Ausbeuten an langsamen Neutronen nebeneinandergestellt. Während Hochspannungsanlagen etwa 10⁹ Neutronen pro sec und cm² ergeben, liefern Uran-Reaktoren etwa 10¹¹ bis 10¹⁴ Neutronen pro sec und cm². Die damit bei Spurensuche theoretisch erzielbaren Nachweisgrenzen eines Elementes sollten bei Ausschluß von Störungen durch andere Elemente und bei einem Wirkungsquerschnitt für ein Atom des betreffenden Elementes von $\sigma = 1 \cdot 10^{-24}$ cm² etwa 10 γ , 10⁻² γ , 10⁻⁴ γ für Neutronenintensitäten von 10⁹, 10¹² bzw. 10¹⁴ Neutronen pro sec und cm² betragen.

Nachmittags fand eine Besichtigung der Mainzer Hochspannungsanlage statt, bei der Proben von Silber, Aluminium und Nickel mit Neutronen aktiviert wurden. Es handelt sich bei der Hochspannungsanlage um einen Kaskadengenerator der Spannungen bis 2 Mill. Volt hergibt.

³⁾ Ebenda 73, 941 [1940].

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 679 [1952].

H. HINTENBERGER, Mainz: *Über die Verwendung stabiler Isotope als Indikatoren in der Chemie.*

Stabile Isotope, z. B. von Stickstoff und Sauerstoff, sind vorteilhaft, wenn auf eine Genauigkeit der Resultate Wert gelegt wird, die mit Hilfe der radioaktiven Meßmethoden nicht erreicht werden kann. Besonders bei der Auswertung von Verdünnungsanalysen ist das der Fall. Hierfür wurden folgende Beispiele behandelt:

1.) Elementaranalysen von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel in organischen Verbindungen.

2.) Quantitative Bestimmung von organischen Verbindungen in komplizierten Gemischen, etwa die Bestimmung einer Aminosäure in einem Gemisch von anderen Aminosäuren und

3.) die Bestimmung von kleinen Substanzmengen, die bei Atomkernreaktionen entstehen.

Mit verschiedenen stabilen Isotopen kann die gleiche Molekel auch an verschiedenen Stellen gleichzeitig markiert werden, was zur Lösung komplizierter reaktionskinetischer Fragen oft von Bedeutung ist. Mit radioaktiven Indikatoren ist eine solche Mehrfachindizierung nicht möglich, weil sich die Strahlungen der einzelnen Indikatorisotope gegenseitig stören würden. Als Beispiel einer Doppelindizierung wurde die Aufklärung des Reaktionsmechanismus für die Umwandlung von Serin in Glycin im Tierkörper mit Hilfe von Serin, das in der Amino-Gruppe mit schwerem Stickstoff, in der Carboxyl-Gruppe mit schwerem Kohlenstoff markiert ist, genannt.

W. HERR, Mainz: *Radiometrische Arbeitstechnik mit Vorführungen⁵⁾.*

Vortr. zeigte an praktischen Beispielen, z. B. Papierelektrophorese, die Verwendungsmöglichkeiten von Radioisotopen. Der Vortr. hat die Trennung der Elemente Tc (⁹⁹Tc, T = 1,2·10⁵ a) und Re und Ru, Os auf Papier ausgearbeitet und berichtete auch über die Chloroform-Extraktion der Tetraphenylarsonium-Komplexe. Auf die Aktivierungsanalyse eingehend wurden Radiographien von im Neutronenreaktor bestrahlten sehr reinen Mo-Glanz Mineralien vorgeführt, die die ungleichmäßige Verteilung der Spurenelemente, insbes. des Re zeigen. Die Bedeutung solcher Untersuchungen, wie etwa die Verteilung von radioaktiven Spuren (Zn, Ru) im Kristallgefüge von Reinstmetallen (Al und Ag) wurde an einer Gegenüberstellung von Mikroradiographien und Ätzbild ersichtlich. Die einfache radiometrische Analyse des Li, des Uran und des Thorium mit Hilfe der Kernphotoplatte wurde geschildert.

W. GEILMANN und A. GÄNSSLE, Mainz: *Anwendung radioaktiver Isotope zur Ermittlung von Fehlerquellen in der Silicat-Analyse.*

Mit Hilfe der radioaktiven Isotope von Kalium, Rubidium und Caesium werden Fehlerquellen der Alkalibestimmung in Silicaten überprüft. Es wird gezeigt, daß infolge von Versprühen beim Flußsäureaufschluß merkliche Verluste möglich sind, während beim Aufschluß nach Smith Verluste durch Verdampfen von Alkali eintreten können. Ebenso werden die beim Abtrennen von Begleitstoffen durch Adsorption oder Einschluß in dem ausfallenden Niederschlag auftretenden Alkaliverluste festgestellt und es werden Wege zur Vermeidung bzw. Ausschaltung dieser Fehler gezeigt⁶⁾.

W. GEILMANN und WALTERAUD GEBAUHR, Mainz: *Zur Bestimmung des Sulfat-Ions als 4-Chloro-4-amino-diphenylsulfat.*

Die Überprüfung der von R. Belcher, A. J. Nutten und W. Stephan vorgeschlagenen Bestimmung⁷⁾ ergibt, daß die nach diesem Verfahren erhaltenen vorzüglichen Ergebnisse auf einer Fehlerkompensation beruhen, die dadurch bedingt ist, daß ein Mitfallen von Reagenz eintritt, während sich ein Teil des Sulfates der Fällung entzieht oder ausgewaschen wird. Bei geeigneter empirischer Arbeitsweise sind brauchbare Bestimmungen möglich, die schneller als bei der Bariumsulfat-Fällung anfallen.

H. GÖTTE, Mainz und DORIS PÄTZLE, Wiesbaden: *Papierelektrophoretische Identifizierung radioaktiver Atomarten.*

In Gemischen in unwägbarer Menge vorliegende radioaktive Atomarten können mit Hilfe des Trägerverfahrens nach den klassischen Methoden der Radiochemie getrennt und analysiert werden. Meist läuft eine solche Identifizierung auf die chemisch reine Abtrennung eines der zugegebenen Trägerelemente hinaus, was umfassende und sehr spezielle analytische Verfahren erfordert. Mit Hilfe papierelektrophoretischer Trennungen kann man eine sol-

⁵⁾ S. a. diese Ztschr. 65, 303, 568 [1953].

⁶⁾ Vgl. Glastechn. Ber. 27, 80 [1954].

⁷⁾ Microchimica Acta 42, 51 [1953].

che Aktivitätsanalyse vereinfachen. Am Beispiel der nicht mit Schwefelwasserstoff fällbaren kationischen Spaltprodukte des Urans wird gezeigt, wie eine solche Radioaktivitätsanalyse möglich ist.

Zunächst wurde ein papierchromatographisches Trennverfahren für die Elemente Cs (Rb), Sr, Ba, Ce (LaY und seltene Erden) sowie Zr entwickelt. Es zeigte sich, daß die Trennung dieser Mischung in einem Lösungsmittelgemisch von 20 % 2n Salzsäure, 40 % Äthanol und 40 % Methanol vorgenommen werden kann. Die zu trennenden Stoffe werden in salzsaurer Lösung in Mengen von je 20 γ in einem Gesamtvolumen von 2 mm³ aufgebracht. Da das Zirkon zur Bildung verwaschener Zonen neigt, wird dem Aufsatzzpunkt eine der Zirkon-Menge entspr. Quantität Phosphorsäure zugefügt, so daß das entstehende Zirkonphosphat am Startpunkt verbleibt. Nur in dem vorgenannten Lösungsmittelgemisch bleiben die Alkalimetalle Cäsium und Rubidium zwischen Barium und Strontium, während sie bei Verwendung reinen Methanols oder Äthanolts entweder mit dem Strontium oder dem Barium wandern. Gibt man zu der genannten Trägermischung einzelne trägerfreie Isotope der Trägerelemente oder ein entspr. Radioisotopengemisch, so läßt sich an Hand der Aktivitätsverteilung über die Flecken angeben, um welche Radioaktivitäten es sich handelt.

Das Verfahren könnte auch für die präparative Gewinnung von Spaltproduktaktivitäten modifiziert werden.

H. GÖTTE, Mainz: *Quantitative Analyse Schwefel-haltiger organischer Substanzen auf radiometrischem Wege.*

Mit Hilfe von ³⁵S-Thioharnstoff war eine quantitative Analyse der bei der Konservierung von Citrusfrüchten aufgenommenen Mengen dieses Konservierungsmittels möglich. Die Analyseergebnisse stimmen, was die Anteile des in Gesamtf Frucht und Gesamtfleisch bzw. Saft übergegangenen Mengen betrifft, zufriedenstellend mit amerikanischen Messungen bzw. Schätzungen an kalifornischen Früchten überein (0,48 mg gegen 0,55 mg je 100 cm³ Saft und 3,5 mg gegen 4,3 mg je 100 g Frucht unter vergleichbaren Bedingungen). Hingegen ergibt eine kolorimetrische Analyse der amerikanischen Autoren in den Schalen der Apfelsinen einen erheblich niedrigeren Wert als er radiometrisch ermittelt wurde. Die auftretende Diskrepanz (11,55 mg/100 g Schale gegen 1,8 mg/100 g Schale) ließ sich nicht allein aus der Unsicherheit der kolorimetrischen Methode im gefärbten Schalenauszug erklären. Durch papierchromatographische Trennung konnte gezeigt werden, daß sich ein Teil des Thioharnstoffs mit den Substanzen der Apfelsinenschalen zu einer getrennt von Thioharnstoff mit dem Farbstoff wandernden Verbindung umsetzt. Der so in andere Verbindungen überführte Thioharnstoff läßt sich kolorimetrisch ziemlich sicher nicht erfassen, so daß damit ein Hinweis auf die Ursache der Unterschiede in den Analyseergebnissen gegeben ist.

W. GEILMANN, Mainz: *Die Bestimmung des Thallium(I) als Tetraphenylbor-Verbindung.*

Mit Hilfe von ²⁰⁴Thallium wird die Löslichkeit der Tetraphenylbor-Verbindung des Tl^I zu 5–6 γ /100 ml bestimmt. Die Verbindung ist infolge der geringen Korngröße für eine gravimetrische Bestimmung des Thalliums weniger geeignet, jedoch erlaubt sie eine Bestimmung von Thallium-Mengen unter 1 mg/100 ml durch Trübungsmessung.

H. BODE, Mainz: *Ein Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung des Tellurs und zu seiner Abtrennung von großen Mengen Selen.*

Te(IV) bildet mit Diäthyl-dithiocarbaminsäure (I) eine gelbe Verbindung, die sich bei p_H 5–8,9 mit CCl₄ extrahieren läßt und sich zur kolorimetrischen Bestimmung des Tellurs eignet. Das Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt bei 428 m μ ein zu quantitativen Messungen brauchbares Maximum. Durch Festlegung des p_H-Bereichs bei der Extraktion auf p_H 8,5–8,9 lassen sich Störungen durch eine Reihe von Elementen ausschalten. Außer Tellur reagieren bei p_H 8,5–8,9 mit I noch weitere 19 Elemente, doch lassen sich diese durch Zugabe von Komplexon (Äthylendiamin-tetraessigsäure) und KCN komplex binden und so maskieren, ausgenommen Quecksilber, Antimon und Wismut. In Mengen bis zu 1 mg stört Quecksilber jedoch nicht, da seine Verbindung mit I bei der zur Bestimmung des Tellurs verwendeten Wellenlänge von 428 m μ keine nennenswerte Absorption zeigt. Antimon und Wismut lassen sich vor der Bestimmung des Tellurs durch Extraktion mit Kupferron und CHCl₃ bei p_H 1–2 abtrennen. Selen wird bei p_H-Werten oberhalb von 7 mit I und CCl₄ nicht extrahiert, so daß die Bestimmung von 10–150 μ g Tellur neben bis zu 200 mg Selen ohne Weiteres möglich ist. Bei noch geringeren Tellur-Gehalten ist eine Vortrennung des Tellurs von der

Masse des Selen mittels I und CCl₄ bei p_H 8,5–8,9 in Anwesenheit von KCN und Komplexon erforderlich. Der Extrakt wird eingedampft, der Abdampfdruckstand mit H₂SO₄ und HNO₃ abgeraucht und anschließend das Tellur bestimmt. Es lassen sich so Gehalte bis 10⁻⁴ % Tellur in Selen bestimmen.

K. BIELFELDT und A. GÄNSSLE, Mainz: *Quecksilber-Gehalt verschiedener Salzsäuren des Handels.*

Zufällige Beobachtungen ergaben, daß die heutige Salzsäure des Handels oft Quecksilber in schwankenden Mengen enthält. Das gilt sowohl für chemisch reine Säuren „pro analysi“, als auch für „technische“ Qualitäten. Der Gehalt, der bis zu 2,3 mg Hg/l HCl betragen kann, schwankt sowohl bei Produkten verschiedener Firmen, als auch bei verschiedenen Lieferungen der gleichen Firma. Beobachtet wurden Gehalte von weniger als 5 μ g Hg/l HCl bis 2,3 mg Hg/l HCl. Eine fast Quecksilber-freie Säure (5–10 μ g Hg/l) kann durch Einleiten von käuflichem HCl-Gas in Wasser erhalten werden. Auch die fraktionierte Destillation verunreinigter Säure ergibt in der ersten Hälfte ein praktisch Quecksilber-freies Destillat.

—W. [VB 570]

GDCh-Ortsverband Nordbayern und Chemische Gesellschaft Erlangen

am 22. Juni 1954 in Erlangen

R. PUMMERER, Erlangen: 1) *Die Darstellung von N,N'-alkylierten Indigofarbstoffen über die technischen Indigosole.* 11) *Über die Absorptionsspektren von Indigofarbstoffen und den Feinbau der Indigomolekel.*

Wenn man die Carbonyl-Gruppen des Indigo ausschaltet, indem man von den Indigosolen (=Anthrasolen) ausgeht, gelingt die bei Indigo unmögliche Alkylierung der NH-Gruppen mit Ausbeuten über 90 %. Man arbeitet mit Dialkylsulfat oder Benzylchlorid in 42proz. Natronlauge bei 50–70 °C unter heftigem Rühren. Die wohlkristallisierten Alkylindigosole lassen sich mit Fe³⁺ Salz — nicht mit salpetriger Säure — in die grünen Dialkylindigos überführen, deren Leukoverbindungen kaum mehr Affinität zur Baumwollfaser haben, auch nicht bei starker Brom-Substitution in den Kernen. Mit Äthylenbromid und Trimethylenbromid lassen sich aus Indigosol Äthylen- und Trimethylen-indigo darstellen.

Die Absorptionsspektren von Indigo, Dimethylindigo, Äthylenindigo und N,N'-1,2-Vinylindigo wurden verglichen. Der „Kurzschluß“ der beiden Methyl-Gruppen des grünen Dimethylindigo zum blauvioletten Äthylenindigo macht bei λ_{\max} 80 m μ aus, wobei allerdings auch die erzwungenen cis-Stellung mitwirkt. Denn nach Wyman und Brode¹⁾ ist durch Belichtung gewonnener cis-Thioindigo gelborange, die trans-Verbindung purpurrot. Diese Forscher konnten keinen Indigofarbstoff durch Belichten in die cis-Form umlagern²⁾ und schließen daraus und aus der UR-Absorption auf die Fixierung der trans-Form durch Wasserstoffbrücken = C=O...HN, die hier erstmalig R. Scholl geahnt hat³⁾. N,N'-Diacetylindigo, der keine NH-Gruppe enthält, konnten die Forscher umlagern. Die Fixierung der trans-Form könnte auch durch polare Anziehung der Gruppen

$$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(+) (-)\text{O}-\text{C}$$
 geschehen, die bei Diacetylindigo gleichfalls unmöglich wäre. Deshalb hat Votr. N,N'-Dimethylindigo mit Orangelicht bestrahlt und auch hier eine allerdings viel schwächere reversible Veränderung des Absorptionsspektrums feststellen können. UV-Belichtung verändert Dimethylindigo gar nicht, während sie Thioindigo-Lösung nach trans verschiebt. Also scheint Dimethylindigo auch weitgehend trans orientiert zu sein, wohl durch polare Anziehung im obigen Sinn.

Die frühere Untersuchung der Indigosalze⁴⁾ wurde mit großen Säureüberschüssen fortgesetzt und gefunden, daß ohne solche teilweiser Zerfall der Salze eingetreten war. Die Farbvertiefung ist für λ_{\max} bei Indigo-hydrochlorid 70 m μ , die Absorptionskurve ist ähnlich, aber flacher als die des Indigo, so daß man nicht zu analoger Formulierung gezwungen ist. Für das Salz scheint einseitig o-chinoide Formulierung plausibel, weil diese halbochinoide Formel die vertiefte Farbe gut erklärt. Die Anlagerung einer zweiten Säuremolekel im Dimethylindigo-diperchlorat verschiebt das Maximum bedeutend nach kürzeren Wellen. Diese Kurve ist nicht mehr Indigo-ähnlich, sondern breit und flach, die Lösung des Diperchlorats in Acetonitril hat blauviolette Farbe.

—P. [VB 575]

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 1487 [1951] u. J. Res. nat. Bur. Standards 47, 170 [1951].

²⁾ Brode, Pearson, Wyman, J. Amer. chem. Soc. 76, 1034 [1954].

³⁾ Vgl. Madelung u. Wilhelm, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 237 [1929].

⁴⁾ Diese Ztschr. 62, 368 [1950].