

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 ml aufgebracht. Da das Zirkon zur Bildung verwischener Zonen neigt, wird dem Aufsatztropfen 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 Äthanols 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. GOTTE, Mainz: Quantitative Analyse Schwefel-haltiger organischer Substanzen auf radiometrischem Wege.

Mit Hilfe von  $^{35}\text{S}$ -Thioharnstoff war eine quantitative Analyse der bei der Konservierung von Citrusfrüchten aufgenommenen Mengen dieses Konservierungsmittels möglich. Die Analysenergebnisse stimmen, was die Anteile des in Gesamtfrucht 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 cm<sup>3</sup> 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 Apfelsinenhälften 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 Analysenergebnissen gegeben ist.

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

Mit Hilfe von  $^{204}\text{Tl}$  wird die Löslichkeit der Tetraphenylbor-Verbindung des Tl<sup>I</sup> 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 pH 5–8,9 mit  $\text{CCl}_4$  extrahieren läßt und sich zur kolorimetrischen Bestimmung des Tellurs eignet. Das Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt bei 428 m $\mu$  ein zu quantitativen Messungen brauchbares Maximum. Durch Festlegung des pH-Bereichs bei der Extraktion auf pH 8,5–8,9 lassen sich Störungen durch eine Reihe von Elementen ausschalten. Außer Tellur reagieren bei pH 8,5–8,9 mit I noch weitere 19 Elemente, doch lassen sich diese durch Zugeben von Komplexon (Äthyldiamin-tetraacidsäure) und KCN komplexe 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 $\mu$  keine nennenswerte Absorption zeigt. Antimon und Wismut lassen sich vor der Bestimmung des Tellurs durch Extraktion mit Kupferron und  $\text{CHCl}_3$  bei pH 1–2 abtrennen. Selen wird bei pH-Werten oberhalb von 7 mit I und  $\text{CCl}_4$  nicht extrahiert, so daß die Bestimmung von 10–150 µg 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  $\text{CCl}_4$  bei pH 8,5–8,9 in Anwesenheit von KCN und Komplexon erforderlich. Der Extrakt wird eingedampft, der Abdampfrückstand mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  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 µg Hg/l HCl bis 2,3 mg Hg/l HCl. Eine fast Quecksilber-freie Säure (5–10 µg 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: I) Die Darstellung von N,N'-alkylierten Indigofarbstoffen über die technischen Indigosole. II) Über die Absorptionsspektren von Indigoarbstoffen und den Feinbau der Indigomoleküle.

Wenn man die Carbonyl-Gruppen des Indigo ausschaltet, indem man von den Indigosolen (=Anthrasonen) ausgeht, gelingt die bei Indigo unmögliche Alkylierung der NH-Gruppen mit Ausbeuten über 90 %. Man arbeitet mit Dialkylsulfat oder Benzylchlorid in 42 proz. Natronlauge bei 50–70 °C unter heftigem Rühren. Die wohlkristallisierten Alkylinindigosole lassen sich mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Salz — nicht mit salpetriger Säure — in die grünen Dialkylinindigos 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-Vinylen-indigo wurden verglichen. Der „Kurzschluß“ der beiden Methyl-Gruppen des grünen Dimethyl-indigo zum blauvioletten Äthylen-indigo macht bei  $\lambda_{\text{max}}$  80 m $\mu$  aus, wobei allerdings auch die erzwungenen cis-Stellung mitwirkt. Denn nach Wyman und Brode<sup>1</sup>) ist durch Belichtung gewonnener cis-Thioindigo gelborange, die trans-Verbindung purpurrot. Diese Forscher konnten keinen Indigoarbstoff durch Belichten in die cis-Form umlagern<sup>2</sup>) 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 hat<sup>3</sup>). N,N'-Diacetylinindigo, der keine NH-Gruppe enthält, könnten die Forscher umlagern. Die Fixierung der trans-Form könnte auch durch polare Anziehung der Gruppen  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(+)\text{(-O-C)}$  geschehen, die bei Diacetylinindigo gleichfalls unmöglich wäre. Deshalb hat Vortr. N,N'-Dimethylindigo mit Orangeflicht bestrahlt und auch hier eine allerdings viel schwächere reversible Veränderung des Absorptionsspektrums feststellen können. UV-Belichtung verändert Dimethyl-indigo gar nicht, während sie Thioindigo-Lösung nach trans verschiebt. Also scheint Dimethyl-indigo auch weitgehend trans orientiert zu sein, wohl durch polare Anziehung im obigen Sinn.

Die frühere Untersuchung der Indigosalte<sup>4</sup>) wurde mit großen Säureüberschüssen fortgesetzt und gefunden, daß ohne solche teilweiser Zersetzung der Salze eingetreten war. Die Farbvertiefung ist für  $\lambda_{\text{max}}$  bei Indigo-hydrochlorid 70 m $\mu$ , die Absorptionskurve ist ähnlich, aber flacher als die des Indigo, so daß man nicht zu analoger Formulierung gezwungen ist. Für das Salz scheint eine einseitig o-ohnoide Formulierung plausibel, weil diese halbchinoide Formel die vertiefte Farbe gut erklärt. Die Anlagerung einer zweiten Säuremolekel im Dimethyl-indigo-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]

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

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

<sup>3)</sup> Vgl. Madelung u. Wilhelm, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 237 [1929].

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 62, 368 [1950].