

Symposium über Analytische Chemie

Birmingham, 25. Aug. bis 1. Sept. 1954

Das Symposium wurde durch Prof. H. W. Melville eröffnet.

Prof. Feigl, Rio de Janeiro, berichtete zusammenfassend über Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Tüpfelanalyse. Zum Phenol-Nachweis behandelt man die zu untersuchende Substanz in essigsaurer Lösung mit $\text{Na}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$; dabei bildet sich am aromatischen Kern ein o-Nitroso-phenol, das sofort mit dem vorhandenen Kobalt zu einer braunen Chelat-Verbindung reagiert. Auch Methoxyl-Gruppen enthaltende Verbindungen, z. B. Narcotin, lassen sich so nach Umsetzung mit Jodwasserstoffsäure identifizieren. Aromatische Amine sind ebenfalls nachweisbar, wenn man sie vorher zu Phenolen verkocht. Amine und Phenole lassen sich vor dem Nachweis leicht mit Lauge trennen. Als weiteres Beispiel wurde der Nachweis von Verbindungen mit enolisierbarer Nitro-Gruppe, z. B. p-Nitrophenol, durch Rotfärbung in benzolischer Lösung mit Rhodamin B vorgeführt. Rhodamin B löst sich farblos in Benzol. So kann man leicht o- und p-Nitrophenol unterscheiden. Auch Sedulon, ein pharmazeutisches Präparat, kann man nach Abräuchen mit Salpetersäure und Umsetzung mit der farblosen benzolischen Lösung von Rhodamin B an der Rotfärbung erkennen. Da Eosin-Farbstoffe nur mit sekundären Aminen Rhodamine geben, lassen sich auf diesem Wege auch leicht primäre neben sekundären Aminen nachweisen. Bei einer auf der Skraupschen Synthese beruhenden Nachweisreaktion für Glycerin, die noch 0,5 γ Glycerin erkennen lässt, setzt man mit o-Aminophenol und konz. Schwefelsäure um und erkennt die gebildete geringe Menge Oxin nach Sublimation auf festes MgO an dessen Fluoreszenz im UV-Licht. Als Nachweisreaktion, die sich für o-Oxy-aldehyde und -ketone eignet, wurde die Fluoreszenz im UV nach Umsetzung mit Hydrazin gezeigt. Während Aldehyde sofort nach Verdampfen des organischen Lösungsmittels fluoreszieren, tritt das gleiche bei Ketonen erst nach einigen Minuten ein. Salicylaldehyd läßt sich so auf mit Hydrazin behandeltem Papier in Spuren nachweisen. Auch Phenole sind so erkennbar nach Behandlung mit Chloroform und Alkali (Reimer-Tiemann) in Mengen von 3 bis 20 γ. Zum Nachweis kleinsten Mengen (0,005 γ) Cumarin wird zunächst mit KOH behandelt, wobei eine o-Oxy-zimtsäure entsteht, die in ihrer cis-Form zwar keine Fluoreszenz zeigt, aber durch UV-Bestrahlung in die trans-Form umgelagert wird, welche nun grün fluoresziert. Cumarin-Nachweise in Pflanzen sind so möglich. Eine Nachweisreaktion für aliphatische primäre und sekundäre Amine und als einzigm aromatischen Amin für o-Phenylendiamin wurde im Erhitzen der Hydrochloride und Nachweis des entstandenen NH_4Cl mit Neßlers-Reagenspapier gezeigt. Ein Nachweis für jede, auch noch so leichte flüchtige Substanz, die Kohlenstoffatome enthält, besteht im Erhitzen mit MoO_3 . An der durch teilweise Reduktion eintretenden Blaufärbung ist sogar Äther erkennbar.

H. Holness, London, berichtete über einige Änderungen des üblichen Analysenganges. Er schlägt z. B. die Verwendung einer 1 proz. LiOH -Lösung vor, die 5 proz. an KNO_3 ist, an Stelle des üblichen gelben Schwefelammoniums zur Abtrennung der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn. Das Reagens hat den Vorteil, daß es nicht in der Lage ist, CuS zu lösen und später lästige Schwefel-Mengen wegfallen. Vor CO_2 muß man es allerdings beim Kochen etwas schützen. Die Verwendung eines Gemisches aus Brom und Salzsäure an Stelle des üblichen Königswassers wurde vorgeschlagen, weil man bei praktisch gleicher lösender Wirkung nach dem Kochen eine salzaure (ca. 6 n) Lösung erhält, die frei von Oxydationsmittel ist. Außerdem lassen sich Gold, Tellur, Selen und Platin (bei Anwesenheit von Se als PtSe_3) dann mit Hydrazin fällen. Auf charakteristische Färbungen, welche mit Tannin und Ti, Nb, Ta, Sn und W gebildet werden, wurde aufmerksam gemacht.

A. A. Smales, Harwell, trug über die Bestimmung von Rubidium und Caesium in Seewasser vor, welche nach Aktivierung mit Neutronen im Pile, Anreicherung im Ionenaustauscher-Harz, Fällung mit $\text{Na}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$ und Umfällung mit H_2PtCl_6 mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ auf 0,012 mg/l Rb und 0,0005 mg/l Cs führte.

P. Hersch, Birmingham, befaßte sich mit der galvanischen Analyse. Durch Verwendung einer unter 5 n KOH liegenden Bleielektrode und einer etwas über die Oberfläche der Lösung herausragenden Silberelektrode läßt sich mittels Potentialmessung zwischen diesen Elektroden eine Sauerstoff-Bestimmung vornehmen, für 0 bis 1 mg/kg auf $\pm 0,05$ genau. Temperaturkonstanz ist nicht nötig, jedoch ist das Element nach einigen Monaten unbrauchbar.

H. Weiß, Wien, berichtete über einen Trennungsgang in einem Tropfen, der den Nachweis von Pb, Bi, Cu, Cd, Sn, Sb, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zn, Al und Ti in einem Tropfen ausführbar

macht. Eine vollständige Analyse, die auf Rundfilterpapier mit Hilfe eines Ringofen ausgeführt wird, dauert 1 Stunde. Man bringt den Probetropfen (etwa 1,5 μl) genau auf die Mitte eines auf dem Ringofen von 105 °C liegenden Rundfilters, fixiert mit H_2S -Gas, wäscht mit einigen Tropfen 0,1 n Salzsäure und erhält so einen scharf begrenzten Ring I, der Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Al, Cr und Ti enthält, während im Tüpfelfleck die Sulfide von Pb, Bi, Cu, Cd, Sb und Sn verbleiben. Man stanzt den verbleibenden Tüpfelfleck aus, bringt ihn auf ein neues Rundfilter und behandelt wie eben mit Ammoniak-Lösung, nachdem man vorher mit Bromdampf oxydiert, über Ammoniak neutralisiert und anschließend getrocknet hat. Beim Auswaschen entsteht ein Ring II, der Cu und Cd enthält. Durch Auswaschen des Filterscheibchens auf einem neuen Rundfilter wie oben mit gelbem Schwefelammonium erhält man einen Ring III, der Sb und Sn als Sulfide enthält, während sich im Tüpfelfleck nur noch die Sulfide von Pb und Bi befinden. Zum Nachweis der einzelnen Ionen schneidet man Sektoren aus den Ringen heraus und benutzt die üblichen Tüpfelnachweisreaktionen. Es lassen sich so Legierungsanalysen mit nur 0,035 mg Substanz ausführen.

F. H. Pollard, Bristol, sprach über Papierchromatographie in einem zusammenfassenden Bericht und demonstrierte eine auf papierchromatographischem Wege erreichte Trennung der Seltenen Erden. Zur Trennung der Halogen-Ionen hat sich folgendes Solvens bewährt: 40 ml Butanol, 20 ml Pyridin/Wasser, 10 ml Ammoniak ($d = 0,88$) gut schütteln, zur Chromatographie obere Phase verwenden. Man wäscht anschließend mit Silbernitrat-Lösung und Wasser und entwickelt die Flecken mit Schwefelwasserstoffgas. Zur Trennung von Elementen, die als Ionen in verschiedenen Oxydationsstufen vorliegen, z. B. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oder $\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$, nimmt man ein Gemisch aus 50 ml Äther, 30 ml Methanol, 4 ml konz. Salzsäure und 15 ml Wasser. Zum Sichtbarmachen hält man über Ammoniak und besprüht mit $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ -Lösung oder Oxin-Lösung (beobachten im UV-Licht). Auch die Alkalitionen lassen sich trennen. Hierzu benutzt man ein Gemisch aus 70 % Methanol und 30 % Butanol, wäscht mit Silbernitrat und Wasser und entwickelt mit H_2S -Gas. Voraussetzung ist, daß die Chloride der Alkalien vorliegen.

Eine Ausstellung neuester Apparate, historischer chemischer Literatur, Demonstrationen modernster analytischer Arbeitsmethoden und ein Besuch von Industriewerken schloß sich an die Tagung an.

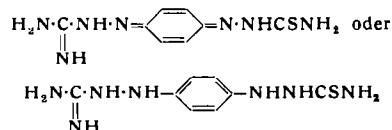
—Br. [VB 608]

Medizinische Gesellschaft für Oberösterreich

am 27. Juni 1954 in Linz

G. DOMAGK, Wuppertal-Elberfeld: Neuere Erkenntnisse der Sulfonamidtherapie.

Die wirksamsten Sulfonamide sind heute bestimmte Pyrimidinhaltige Sulfonamide. Ihre Kombination mit Penicillin erhöht die Wirkung des Penicillin erheblich. Man kombiniert zweckmäßig, indem man Penicillin anstatt in Wasser in Solu-supronal löst oder aber parenteral injiziertes Penicillin mit oraler Darreichung von Supronal oder einem der wirksamen Pyrimidin-haltigen Sulfonamide, am besten mit 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-pyrimidin (Debenal oder Sulfadiazine) oder 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-4-methylpyrimidin (Debenal-M oder Sulfamerazine) kombiniert. Letzteres ist eine Komponente des Supronal neben dem Anaerobier-wirksamen Marbadal. Diese Mischung ist zweckmäßig, da man zuweilen, z. B. bei Puerperalinfektionen nicht weiß, ob nur Streptokokken oder auch anaerobe Wundinfektionserreger aus der Gasbrandgruppe vorliegen, die auch bei allen erdverschmutzten Wunden Anlaß zu schwersten, sehr rasch tödlich verlaufenden Anaerobier-Infektionen sein können. Zur Verhütung sind frühestens Lokal- und Allgemeinbehandlung notwendig. Gegenüber Streptokokken- und besonders auch Enterokokken-Infektionen tritt eine starke Wirkungsverhöhung der Sulfonamide durch Zusatz von Chinon-Derivaten in Erscheinung:



in der zweckmäßigsten Kombination 9 Teile bzw. 19 Teile Debenal + 1 Teil dieser Chinon-Derivate. Beim Kaninchen erzielte Vorr. damit noch bessere Blutspiegel als mit Penicillin oder den Sulfonamiden allein bzw. sogar der Kombination Penicillin + Sulfonamide. Am infizierten Tier wurden durch die neuen Verbindungen und ihre Kombinationen bessere Heilerfolge erzielt, als bisher mit den besten Sulfonamiden erreicht werden konnten. Ob das auch in der Praxis bei entspr. Infektionen des Menschen der Fall ist, steht noch nicht fest.

—D. [VB 589]