

K. HERMANN, Halle/S.: Über die fermentative Oxydation der Gallussäure.

Eines der bedeutsamsten Oxydationsfermente der Pflanzen ist die o-Polyphenoloxidase. Sie oxydiert 2 Mol. Gallussäure in schwach saurem Medium unter Verlust von 4 Atomen Wasserstoff und 2 Molekülen CO_2 zu einem Benzotropolon, der Purpurogallin-carbonsäure. In der Natur ist diese Säure noch nicht gefunden worden, dürfte aber bei der Beschädigung Gallussäure-haltiger Pflanzen auftreten. Sie unterliegt weiterer Oxydation, wobei an Sauerstoff ärmere „Humin“-ähnliche amorphe Kondensationsprodukte entstehen. Die Purpurogallin-carbonsäure zeigt gegenüber der Gallussäure in stärkerem Maße Gerbstoffeigenschaften; als Gerbstoff kann man sie aber noch nicht bezeichnen. Oxydiert man den nahe verwandten Gallusaldehyd, so entsteht kein Benzotropolon.

K. SCHREIBER, Rostock: Über die Glykoalkaloide einiger Solanum-Arten¹⁹⁾.

Es erschien lohnend, einige in ihrem Glykoalkaloidgehalt noch unbekannte Solanum-Arten zu untersuchen, insbes. diejenigen Arten, die sich durch eine auffallende Resistenz bzw. Anfälligkeit gegenüber dem Kartoffelkäfer auszeichnen.

Die Wildkartoffeln *Sol. chacoense* Bitt., *Sol. commersonii* Dun. und *Sol. schickii* Juz. et Buk. enthalten Solanin, also das Glykoalkaloid, das auch in unserer Kulturkartoffel *Sol. tuberosum* L. vorhanden ist.

Aus der südamerikanischen Wildkartoffel *Sol. acaule* Bitt. wurde ein bisher unbekanntes Glykoalkaloid, Solacaulin, isoliert, das aus dem Aglykon Solanidin, 2 Mol. D-Xylose und 1 Mol. D-Glukose zusammengesetzt ist²⁰⁾. Mit Hilfe der Methode von Kuhn und Gauhe wurde die Kartoffelkäferwirksamkeit des Solacaulins getestet. Es zeigte im Vergleich zu dem unwirksamen Solanin und dem stark vergällenden Demissin aus *Sol. demissum* Lindl. eine mittelständige Wirkung.

W. KNOBLOCH, Dresden: Konstitutionsaufklärung eines Nebenproduktes der Codeinhydrierung.

Nach schwierigen und verlustreichen Reinigungsoperationen konnte aus Nebenprodukten der Codeinhydrierung eine chemisch einheitliche Substanz isoliert werden, welche als Hauptbestandteil des Nebenproduktes angesehen werden mußte. Das Produkt bildete Oxim, Hydrazone usw., ist also ein Keton; da es alkalilöslich ist, mußte eine phenolische Hydroxyl-Gruppe angenommen werden. Der Abbau durch erschöpfende Methylierung nach Hofmann lieferte ein Produkt, welches mit dem Abbauprodukt des Dihydrothebainons identisch war. Vergleiche mit authentischem Material ergaben die Einheitlichkeit beider Substanzen. Zur Nutzbarmachung dieses an und für sich wertlosen Produktes wurde ein Verfahren von Schöpf zur Schließung der Äther-Brücke modifiziert und in guter Ausbeute das wertvolle Dihydrocodeinon erhalten.

H.-G. SCHÄFER, Freiberg/Sa.: Steinkohleterpisch, seine Verwendung und Untersuchung.

S. PREISS, Leuna: Untersuchungen über die Zusammensetzung des mitteldeutschen Braunkohleterpoxynols.

Da die Zusammensetzung des Braunkohleterpoxynols sich weder durch Überführung der Phenole in ihre entspr. Methyläther noch durch die bei der Oxydation der aliphatischen Seitenketten aus den Phenolen erhaltenen Oxycarbonsäuren in befriedigender Weise aufklären läßt, wurden die Phenole durch chemische Trennungsmethoden isoliert. Nach Zerlegung des Rohxylenols in eng geschnittene Fraktionen wurden aus diesen einzelne Bestandteile teils über die freien Sulfonsäuren, teils über deren Kaliumsalze, teils über die Natriumsalze, erhalten. Die Untersuchungen bestätigten die Vermutung, daß der Hauptbestandteil der Xylenol-Fraktion Äthylphenole sind. Neben den Xylenolen und ihren Homologen wurden mehrere unbekannte Verbindungen gefunden, darunter Monomethyläther zweiwertiger Phenole, sowie neutrale Äther einwertiger Phenole.

A. HUNYAR, Berlin-Teltow: Über die Polymerisation von Acrylnitril.

Wenn man aus Polyacrylnitril Fasern spinnen will, so muß man an das Polymerisat gewisse Anforderungen stellen. Vortr. zeigte, wie man den Verlauf der Polymerisation so lenken kann, daß ganz bestimmte Eigenschaften des Polymerisates sich ergeben. Es gelingt durch Auswahl der Bedingungen, Polymerisate mit möglichst geringen Abweichungen vom mittleren gemessenen Molekulargewicht herzustellen. [VB 609]

¹⁹⁾ Literaturübersicht erscheint in Chem. Techn.

²⁰⁾ K. Schreiber, Chem. Ber. 87, 1007 [1954].

GDCh-Ortsverband Marl

22. September 1954

J. GOUBEAU, Stuttgart: Thermische Zersetzung flüchtiger Metallalkyle.

Bei den Metallalkylen der 2. und 3. Hauptgruppe werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften, darunter auch das Reaktionsvermögen, stark durch die Struktur dieser Verbindungen beeinflußt. Diese ist bei Beryllium, Magnesium und Aluminium im Gegensatz zum Bor durch starke Assoziation charakterisiert, bedingt durch einen besonderen Bindungsmechanismus. Bei allen untersuchten thermischen Zersetzung (Be, Mg und B) werden Gase (meistens Kohlenwasserstoffe), ferner flüchtige und nicht-flüchtige Metallverbindungen erhalten. Beim Beryllium-diäthyl (untersucht von B. Rodewald und Edgar Klein) müssen fünf verschiedene, meist nebeneinander ablaufende Reaktionstypen angenommen werden:

- 1.) Die Abspaltung von Äthylen führt zu —BeH-Bindungen.
- 2.) Die Abspaltung von Äthan führt zu einer Verknüpfung von zwei Metallalkylen: $2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{BeC}_2\text{H}_4\text{BeC}_2\text{H}_5$. Die letztere Verbindung kann nach 1.) Äthylen abspalten.
- 3.) In Gegenwart von flüssigem Beryllium-alkyl tritt Polymerisation des Äthylens ein.
- 4.) Das mit steigender Temperatur zunehmende Auftreten von Methan bei der Hydrolyse der Reaktionsprodukte beweist die Sprengung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.
- 5.) Aus der Zusammensetzung des nichtflüchtigen Rückstandes — ein hochpolymerer Kohlenwasserstoff, auf 1 bis 3 C-Atome mit je einer Be-R-Gruppe substituiert (R = 70 % H, 10 % CH_3 und 20 % C_2H_5) — muß auf eine von 3.) verschiedene Polymerisations-Reaktion geschlossen werden.

Bei der Vielzahl der Reaktionsprodukte und den zwischen ihnen herrschenden starken zwischenmolekularen Kräften ist eine Reindarstellung einzelner Verbindungen sehr schwierig. Ein gewisser Erfolg wurde durch geeignete Reaktionsführung und durch fraktionierte Destillation erzielt. Durch Anlagerung von Trimethylamin gelang die Reindarstellung der dimeren Verbindung $[\text{C}_2\text{H}_5\text{BeH}-\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$. Beim Magnesium-diäthyl (untersucht von F. Kassack) wurden unter ähnlichen Bedingungen nur die Reaktionen 1., 2.) und 5.) beobachtet. Die nach 2.) entstehende Verbindung (MgC_2H_4) ist wahrscheinlich di- oder trimer. Die thermische Zersetzung von Bortrimethyl (mit H. J. Becher, M. Sauber und R. Epple) verläuft bei wesentlich höheren Temperaturen (über 400°), wahrscheinlich als Radikalreaktion. Unter den sehr zahlreichen Reaktionsprodukten konnte eine leicht flüchtige Verbindung der Formel $(\text{BC}_2\text{H}_5)_x$ und eine feste der Formel $(\text{BCH})_x$ bisher identifiziert werden. Der Vergleich aller bisher bekannten Tatsachen über die thermische Zersetzung von Metallalkylen lehrt, daß die Reaktion sehr stark von der Polarität der Bindung Metall-Kohlenstoff abhängt. [VB 621]

GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

Gmunden (Österreich), 29. August 1954

E. EBERIUS, Duisburg-Hamborn: Die direkte Sauerstoff-Bestimmung in Metalloxyden.

Eine rasche und sichere Bestimmung des Sauerstoffs in Metalloxyden erzielt man durch Auflösung des Oxyds oder der Oxyd-haltigen Substanzen in einem Halogenwasserstoff-haltigen, wasserfreien Lösungsmittel und nachfolgende Titration des durch die Umsetzung des Halogenwasserstoffs mit dem Oxyd gebildeten Wassers mit Karl-Fischer-Lösung. Bewährt hat sich eine gesättigte, ca. 9 proz. Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig. Nach dem Auflösen wird zur Bindung des unverbrauchten Chlorwasserstoffs Pyridin zugesetzt. Das dem gebundenen Sauerstoff äquivalente Wasser wird mit Fischer-Lösung vom Titer 2 bis 4 mg Wasser/ml in bekannter Weise titriert¹⁾ und der Verbrauch abzüglich des Blindwertes für Lösungsmittel und Pyridin auf Sauerstoff bzw. Oxydgehalt umgerechnet.

Auf diese einfache Weise wurden CaO , MgO , HgO , CdO , Cu_2O , Bi_2O_3 , As_2O_3 und ZnO analysiert. Einer zusätzlichen Manipulation bedürfen MnO , CuO , PbO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 und PbO_2 . PbO wird in reinem Eisessig unter späterem Zusatz von KJ gelöst, die Eisenoxide im Chlorwasserstoff/Eisessig-Gemisch unter Zusatz wasserfreier Phosphorsäure. Die Lösung der anderen Oxyde ist nach Zugabe des Pyridins zu dunkel für eine visuelle Titration. Mittels Schwefeldioxyd-haltigem Pyridin werden die Lösungen von MnO , MnO_2 und PbO_2 entfärbt, durch Zusatz von

¹⁾ Vgl. E. Eberius: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Monographie zu Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieurtechnik, Nr. 65, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim a. d. B. 1954.

KSCN die Lösung des CuO. Ungenügend löslich sind BaO, CoO, NiO und Sb_2O_3 , unlöslich SnO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 und Al_2O_3 , was in Übereinstimmung mit energetischen Betrachtungen steht.

Angewandt wurde die neue Methode auf die Sauerstoff-Bestimmung in Oxyden, auf Oxide in Metallpulvern (Zinkstaub, Bleistaub, Sintermetallpulver), oxydatische Erze und Spate, Abbrände von Kiesen und Blenden, oxydatische Schlacken, Laugenschlämme und Pigmente.

H. SPECKER, Dortmund: Anreicherung und Bestimmung von Spurenelementen in sulfidischen Erzen.

In sulfidischen Erzen — Kupferkiesen, Pyriten usw. — lassen sich mehr als 30 Spurenelemente nachweisen. Ohne Anreicherung können davon nur wenige quantitativ spektrochemisch bzw. photometrisch bestimmt werden. Fe und Cu lassen sich quantitativ als Thiocyanate mit Äther und Tetrahydrofuran von 12 Spurenelementen abtrennen; diese werden dann entweder spektrochemisch oder photometrisch (Al, Ni, Mn) bestimmt.

Bei Pyriten kann man aus Tartrat-haltigen, ammoniakalischen Lösungen das Eisen mit Acetylaceton und Benzol ausschütteln. In der wässrigen Phase bleiben die Elemente: Cu, Zn, Ca, Sn, Pb, Mg, Cd, V, Co und Ni zurück. Andere Elemente wurden noch nicht untersucht. Nach Vorversuchen ist zu erwarten, daß auf diesem Wege noch mehr Elemente sich von Eisen abtrennen lassen.

Die photometrische Mn-Bestimmung als Permanganat macht in sulfidischen Erzen Schwierigkeiten, da gefärbte Schwermetallionen die Photometrierung stören. Bei einer neuen photometrischen Mn-Bestimmung mit Diäthyl-dithiocarbaminat wird der Mangan(III)-diäthyl-dithiocarbaminat-Komplex bei p_H 6 bis 6,6 mit Chloroform ausgeschüttelt; er bleibt längere Zeit stabil. Das Lambert-Beersche Gesetz ist von 0 bis 20 μg Mn/ml streng erfüllt. Die störenden Kationen, die gleichfalls gefärbte Komplexe mit Diäthyl-dithiocarbaminat ergeben, werden mit Ausnahme von Nickel vorher als Thiocyanate mit Äther und Tetrahydrofuran entfernt. Diese Mn-Bestimmung wurde an Rohstählen und sulfidischen Erzen geprüft und ergab gute Übereinstimmung mit anderen Methoden.

G. GRAU E, Duisburg-Ruhrort: Die naßchemische und spektralanalytische Bestimmung des Magnesiums im Gußeisen und im Stahl.

Durch Zusatz von Magnesium zum flüssigen Roheisen kann man Gußeisen mit sphärolitischem, nachträglich verformbarem Gefüge erhalten, doch hängen dessen Eigenschaften weitgehend von der Mg-Menge ab, die zwischen 0,1 und 0,01 % schwanken kann. Das bisher für die Bestimmung vorgeschlagene Verfahren genügt nur bis herab zu 0,05 % und gibt bei 0,01 Mg schon Fehler von $\pm 33\%$. Neuerdings werden Mg-Mengen bis herab zu 0,001 % im Eisen metallurgisch interessant und müssen bestimmt werden. Am günstigsten für die Mg-Bestimmung ist an sich die Spektralanalyse, die aber die naßchemische Kontrolle und bei sehr kleinen Mengen eine chemische Anreicherung erfordert. Bei der naßchemischen Analyse werden die Schwermetalle mit Schwerammonium abgetrennt. Scheinbare Mg-Verluste beruhen auf Störungen durch Schwermetallspuren bei der anschließenden photometrischen Mg-Bestimmung. Deshalb werden nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffes in einem aliquoten Teil des Filtrats die Schwermetallspuren sowie Schwefel an Zirkonhydroxyd gebunden und entfernt. Aus dem noch Ammoniumchlorid-haltigen Filtrat wird das Magnesium mit Oxin gefällt, wobei Nickel als Trägersubstanz dient, das bei der anschließenden photometrischen Bestimmung mit Titangelb ohnehin erforderlich ist. Die Eichkurve ist zwischen 1 und 30 $\mu g/10$ ml geradlinig und die Blindwerte sind völlig gleichmäßig, ob man von Stahl oder von Gußeisen ausgeht. Nur Nickel bringt eine geringe Abweichung. Die Übereinstimmung mit der Spektralanalyse ist sehr gut, wenn man bei dieser von gelösten Proben ausgeht, da im festen Material durch Steigerungen Differenzen bis zu 300 % auftreten können. Bei drei Aufnahmen gelöster Proben lag der spektralanalytische Fehler bei $\pm 5\%$ und der Zeitaufwand in der Serie bei 90 min, naßchemisch benötigt man 8 h bei einer Fehlerbreite von $\pm 3\%$, die auch für Mikromengen gilt.

MARIANNE ROHMER, Oberhausen-Holten: Die Bestimmung von Mangan in Stahl durch Dead Stop-Titration (nach Versuchen von I. Richter und M. Rohmer).

Es wird über eine Methode zur elektrometrischen Endpunktanzeige der maßanalytischen Verfahren zur Mangan(II)-Bestimmung mit $KMnO_4$ unter Bildung von Braunstein berichtet. Die Verfahren nach Volhard-Wolff (unter Zusatz von Zinkoxyd und Zinksulfat) bzw. nach Reinitzer-Conrath (in essigsaurer, Natriumacetat-haltiger Lösung) haben den Vorteil, daß das Mn nach dem Lösen der Stahlprobe durchweg zweiwertig vorliegt und direkt

titriert werden kann. Sie haben jedoch den Nachteil, daß der Titrationsendpunkt infolge der Braunstein-Abscheidung visuell nur schwer erkennbar ist.

Normalerweise benutzt man bei der Dead Stop-Titration zwei Elektroden, von denen bei Gleichspannung die eine als Kathode und die andere als Anode wirkt. In dem vorliegenden System bedeckt sich aber die Anode mit einer Braunstein-Schicht. Dies bewirkt eine Potentialänderung, die mit der den Äquivalenzpunkt kennzeichnenden Polarisation nichts zu tun hat und somit die Erkennung des Äquivalenzpunktes erschwert. Daher ist es zweckmäßig, die zwischen Kathode und Lösung erfolgende Potentialänderung mit einer unbelasteten dritten Elektrode abzutasten. Die Indikation des Äquivalenzpunktes wird auf diese Weise nicht durch die „Vergiftung“ der Anode gestört.

Der Polarisationswiderstand des Systems ändert sich stark während der Titration²⁾. Um dennoch eine konstante Stromstärke von etwa 10 μA aufrecht erhalten zu können, muß ein Vorschaltwiderstand R , der viel größer als der Zellenwiderstand ist ($R \approx 10^7 \Omega$), in den Stromkreis gelegt werden. Für die Gleichspannungsquelle E sind daher etwa 80 bis 100 Volt erforderlich. Der Absolutfehler der Bestimmungen beträgt $\pm 0,5\%$.

K. E. STUMPF, Duisburg: Flammenphotometrische Bestimmung geringer Strontiumgehalte in Barium-Verbindungen (nach Versuchen von K. E. Stumpf und W. Brokopf).

Die quantitative Trennung von Barium und Strontium bzw. ihre Bestimmung nebeneinander gehört zu den noch keineswegs befriedigend gelösten Problemen der analytischen Chemie. Die älteren, auf der Chromatfällung bzw. auf der Löslichkeit der Strontium-Halogenide in geeigneten organischen Lösungsmitteln beruhenden Verfahren geben brauchbare Werte nur infolge Fehlerkompensation oder erfordern Korrekturen. Zur Bestimmung weniger Zehntelprozente Strontium in Barium-Verbindungen wurde ein Verfahren unter Verwendung des Beckman-DU-Flammenphotometers ausgearbeitet, das noch 0,1 % Sr in Barium-Verbindungen (Schwerspat, Bariumcarbonat usw.) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,03\%$ abs. in kurzer Zeit erfaßt.

Hierbei waren zu berücksichtigen der große Ba-Überschuß, da Ba in dem für die Sr-Bestimmung geeigneten Gebiet (Sr-Linie 460,7 $\mu\mu$) ebenfalls emittiert (wahrscheinlich Bariumoxyd-Banden), sowie der Einfluß von Ca^{2+} als Verunreinigung und von den aus der Aufarbeitung der Probe stammenden Reagentien. Geht man stets von der gleichen Einwaage und der gleichen Reagensmenge aus und arbeitet mit Eichlösungen mit den entsprechenden Zusätzen und konstantem Ba-Gehalt, so lassen sich die durch den Einfluß der Lösungspartner bedingten Fehler praktisch vollständig ausschalten. Der durch Unterschiede des Ba-Gehaltes der Proben gegenüber den Eichlösungen entstehende Fehler läßt sich nach der Ba-Bestimmung korrigieren, da die Emission des Bariums im Gebiet der Sr-Linie der Konzentration des Bariums linear proportional ist (Intensitätsverhältnis Ba : Sr bei 460,7 $\mu\mu$ = 1 : 375; 1 % $CaSO_4$ entspricht also 0,0033 % Ca^{2+} in der Probe).

HELMUT BODE, Hannover: Neue Möglichkeiten zur analytischen Anwendung von Dithiocarbaminaten.

Die Tatsache, daß die Diäthyl-dithiocarbaminsäure (DDTC) mit etwa 30 Elementen reagiert, ist wiederholt zur gleichzeitigen Anreicherung von Spurenelementen ausgenutzt worden. Die Beständigkeit und die Bildungsbedingungen der DDTC-Verbindungen der verschiedenen Elemente sind aber so unterschiedlich, daß das Reagens zu Trennungen und quantitativen Bestimmungen verwendet werden kann, wenn man den p_H -Wert der Lösung variiert und störende Elemente durch Komplexbildner, wie Äthylendiamin-tetraessigsäure (Komplexon) und KCN, maskiert. Die DDTC-Verbindungen der einzelnen Elemente lassen sich mit CCl_4 extrahieren. Zur Bi-Bestimmung extrahiert man bei p_H 11 bis 14 bei Anwesenheit von Komplexon und KCN. Man mißt die Extinktion des erhaltenen Extraktes bei 366 $\mu\mu$. Bei 1 cm Küvettenlänge lassen sich 2 bis 20 μg Bi/ml Extrakt bestimmen. Das Beer-Lambertsche Gesetz ist gültig. Tl(III) stört, Tl(I) und Pb dürfen bis zu 2 mg, Hg bis zu 5 mg, alle anderen Elemente bis zu 100 mg und mehr vorhanden sein.

Zur Bestimmung von Sb extrahiert man das Sb-Diäthyl-dithiocarbaminat bei p_H 9,0 bis 9,2 aus Komplexon-, KCN- und Tartrat-haltiger Lösung, wobei mit begrenztem Reagensüberschuß gearbeitet werden muß, um Störungen durch geringe Anteile mitextrahierten Reagenses auszuschalten. Den erhaltenen CCl_4 -Extrakt schüttet man mit einer alkalischen Cu(II)-Salzlösung, wobei das Sb-DDTC in Cu-DDTC übergeführt wird, dessen Extinktion in

²⁾ U. F. Franck, Z. Elektrochem. 58, 348 (1954).

bekannter Weise bei 436 bzw. 600 μm gemessen wird. Bei 1 cm Küvettenlänge lassen sich so 1 bis 40 μg Sb/ml Extrakt bestimmen. Störende Elemente lassen sich durch Extraktion mit DDTc und CCl_4 bei $\text{pH} > 11$ aus Komplexon- und KCN-freier Lösung beseitigen. Te stört auch in kleinen Mengen noch nach der Extraktion. Andere Elemente können bis zu max. 10 mg vorhanden sein. Tl(III) läßt sich in gleicher Weise wie Bi bestimmen, nur wird bei 426 μm gemessen. Es lassen sich jedoch nur Tl-Mengen von mehr als 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Extrakt erfassen.

Vanadium läßt sich bei pH 5,5 bis 6,0 mit DDTc und CCl_4 quantitativ extrahieren. Man mißt bei 390 bis 400 μm . As und Se stören, falls sie in größeren Mengen vorhanden sind, Sn stört auch bei kleinerer Konzentration. Alle anderen Elemente, die mit DDTc und CCl_4 bei pH 5,5 bis 6,0 reagieren, lassen sich durch vorherige Extraktion mit den gleichen Reagentien bei pH 8,0 bis 8,5 beseitigen. Bei 1 cm Küvettenlänge lassen sich 2 bis 20 μg V/ml Extrakt bestimmen.

Die sehr geringe Löslichkeit der Dithiocarbamate in Wasser gestattet es, die Dithiocarbaminat-Verbindungen vieler Elemente zu deren quantitativen Bestimmung mit Hilfe von Trübungsmessungen zu benutzen. Während es sich oberhalb von pH 6 das DDTc für diesen Zweck gut eignet, ist es bei kleineren pH -Werten wegen seiner hier beträchtlich ansteigenden Zersetzungsgeschwindigkeit dem Pyrrolidin-dithiocarbaminat unterlegen. Letzteres ist bei pH 2,0 erst nach 27 min zur Hälfte zerfallen. Bei pH 2 bis 5 gibt nun Gallium mit Pyrrolidin-dithiocarbaminat einen farblosen Niederschlag, der sich zur quantitativen Bestimmung dieses Elementes durch Trübungsmessung eignet. Bei Anwesenheit von wenig Weinsäure lassen sich so bei einer Küvettenlänge von 1 cm 2 bis 25 μg Ga/ml-Lösung bestimmen. Alle mit Pyrrolidin-dithiocarbaminat reagierenden Elemente außer Ga müssen natürlich vorher entfernt werden, doch stört ein 100facher Überschuß an Al die Ga-Bestimmung nicht.

H. MALISSA, Düsseldorf: Beiträge zur Verwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der analytischen Chemie.

Die Dithiocarbamate bewähren sich wegen ihrer relativ geringen Spezifität vor allem als Anreicherungs- und Gruppenfällungsreagentien sowohl in der Mikroanalyse als auch in der Spurenanalyse.

Mikrochemische Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Schwefel- und Metallbestimmungen haben bewiesen, daß sich z. B. Kupfer und Nickel mit zwei, Eisen und Kobalt mit drei Carbamat-Molekülen stöchiometrisch verbinden. Daher können gravimetrische Ni-, Co-, Fe- und Cu-Bestimmungen durchgeführt werden, wenn man folgende Faktoren verwendet: Fe: 0,1117; Cu: 0,1766; Ni: 0,1847; Co: 0,1173.

Viele Elemente geben mit Dithiocarbamaten gut kristallisierte Verbindungen, deren Farbe und Habitus verschieden sind. Cu, Zn und Fe geben mit Diäthyl-dithiocarbamat monokline Kristalle, Ni rhombische und Co laubblattförmige Kristalle. Mit Pyrrolidin-dithiocarbamat erhält man mit Fe und Co hexagonale, mit Cu und Ni rhombische Kristalle. Ag gibt mit Diäthyl-dithiocarbamat eine weiße, mit Acetanilid-dithiocarbamat eine gelbe, mit Succinimid-dithiocarbamat eine gelb-grüne, mit Phthalimid-dithiocarbamat eine gelb-braune und mit Phenyläthylbarbituryl-dithiocarbamat eine braune Fällung. Die Nachweisempfindlichkeit ist außerordentlich verschieden. Der Reaktionsumfang, d. h. die Zahl der Elemente, die bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen mit den verschiedenen Carbamaten eine Fällung geben, ist außerdem sehr unterschiedlich.

A. SCHLEICHER, Aachen: Katalyse bei Redox-Titrationen.

Zur Erklärung der Chlor-Entwicklung bei der Fe(II)-Oxydation durch Mn(VII) in chlorid-haltigen Lösungen bedient man sich der Annahme einer instabilen, höher als dreiwertigen Oxydationsstufe des Eisens und bezeichnet die Erscheinung als Induktion³). Zugesetztes Mn(II) verhindert sie. Bei der innerelektrolytischen Reduktion des Mn(VII) mit Zink nach W. Oelsen⁴) wirkt zugesetztes Fe(III) als Katalysator. Es findet also ein- und derselbe Vorgang seine Erklärung einmal durch Induktion, das andere Mal durch Katalyse. Geht man aber dem Begriff der Induktion, so wie ihn die Physik anwendet, nach, so ergeben sich zwei fundamental neue Erkenntnisse. Erstens beruht schon jede einzelne Oxydation, wie auch jede einzelne Reduktion bereits auf Induktion. Es entstehen Magnetfelder, welche in ihren Spannungswerten den Redox-Potentialen entsprechen. Zweitens entspricht jeder Redox-Vorgang einer Magnetbildung. Sie beruht auf einer sog. gegenseitigen Induktion. — Neben dieser kennt die Physik und

die Elektrotechnik auch die Erscheinung der sog. Selbstinduktion, einer gleichzeitigen Oxydation und Reduktion im übertragenen Sinne. Der Chemiker bezeichnet diese Erscheinung als Disproportionierung. — Wendet man das Prinzip der Solenoid-Bildung in magnetischen Spulen auf den obigen Vorgang und seine Katalysatoren an, so erscheint die Katalyse als eine wiederholte gegenseitige Induktion, während der Redox-Vorgang des Katalysators als eine Selbstinduktion auftritt. Bedingung ist 1., daß die Anzahl Elektronen in allen Teilvergängen die gleiche ist und 2., daß das Normalpotential des Katalysators zwischen denjenigen der beiden anderen Partner liegt. Die letztere ist in den beiden obigen Vorgängen erfüllt, die erstere aber erst dann, wenn man der Fe(II)-Salz-Lösung von vorne herein noch Mn(II) in reichlichen Mengen zusetzt. Es erscheint dann der Vorgang $\text{Mn(III)} \rightleftharpoons \text{Mn(II)}$ als der Katalysator.

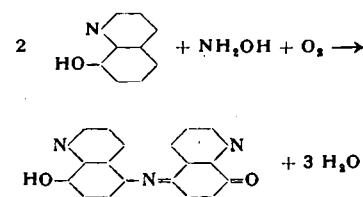
R. BOCK, Frankfurt/M-Höchst: Redoxpotentiale einiger analytisch wichtiger Systeme.

Die Redoxpotentiale der Systeme AsV/As^{III} , SbV/Sb^{III} , $\text{Sn}^{IV}/\text{Sn}^{II}$, $\text{Ti}^{IV}/\text{Ti}^{III}$ und $\text{Cr}^{VI}/\text{Cr}^{III}$ wurden gemessen. Sie sind stark von der Säurekonzentration und der Art der zugesetzten Säure abhängig. Messungen am AsV/As^{III} -System mit verschiedenen Salzbrücken (KCl, NaNO_3 und Li-Acetat) ergaben Unterschiede bis zu ca. 30 mV. Im SbV/Sb^{III} -System wurde die Beschleunigung der Potentialeinstellung durch Jod-Zusatz untersucht.

W. PRODINGER, Mödling bei Wien: Analytische Anwendungsmöglichkeiten von Indo-oxin.

Vortr. gab zunächst eine Berichtigung der in seinem Buche „Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse“ (3. Aufl. Stuttgart 1954) aufgestellten Behauptung, daß R. Berg das 8-Oxychinolin in die analytische Praxis eingeführt habe und teilt mit, daß — ungeachtet der Verdienste R. Bergs — die Priorität F. L. Hahn gebühre, der bereits 1926 auf der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf (diese Ztschr. 39, 1198 [1926]) über 8-Oxychinolin vortrug.

Bei der Kondensation von 8-Oxychinolin (Oxin) mit Hydroxylamin in sodaalkalischer Lösung entsteht bei Gegenwart von Luftsauerstoff Chinolinchinon-(5,8)-[8-oxychinolyl-5-imid]-(5) (Indo-oxin) nach folgender Bruttogleichung⁵):



Es enthält dieselbe spezifische Atomgruppierung wie 8-Oxychinolin und ist ein typischer Innerkomplexbildner, der mit einer Reihe von Metall-Ionen Fällungen gibt. Das Indo-oxin-natrium läßt sich durch Kondensation von 5-Amino-8-oxy-chinolin mit 8-Oxy-chinolin in einer Ausbeute von 89,9 % d.Th. (bezogen auf Oxy-chinolin) in analysenreiner Form gewinnen. Aus dessen essigsaurer Lösung läßt sich mit Benzol das Indo-oxin extrahieren. Die Absorptionspektren von 10^{-4} molaren Lösungen in Äthanol, Aceton, Benzol und Dioxan zeigen einen ziemlich übereinstimmenden Verlauf. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels steigt die Absorption im langwelligen Bereich an. Die Absorptionspektren der Lösungen des Natriumsalzes in Essigsäure ($\text{pH} = 4,0$) und in Natronlauge ($\text{pH} = 9,5$) zeigen, daß die Farbintensität alkalischer Lösungen weit stärker ist als die saurer Lösungen. Dies wird verständlich durch die erhöhte Mesomeriemöglichkeit des Farbstoff-Anions. Indo-oxin eignet sich für gravimetrische und mikrogravimetrische Bestimmungen nicht. Die Vorteile, die durch die niedrigen Erfassungsgrenzen und die günstigen Umrechnungsfaktoren gegeben sind, werden durch die schlechte Filtrierbarkeit und Auswaschbarkeit der Niederschläge weitgehend aufgehoben. Es gelingt jedoch beispielsweise bei der Zn-Bestimmung, den Komplex durch exakte Einhaltung bestimmter pH -Werte in Lösung zu halten und eine photometrische Bestimmung vorzunehmen. Da die Extinktionskurve nicht linear verläuft, werden Eichkurven verwendet. Vor der eigentlichen Bestimmung orientiert man sich bei $\text{pH} = 4,88$ unter Verwendung

³) S. H. Schäffer, diese Ztschr. 66, 229 [1954].

⁴) Diese Ztschr. 64, 76 [1952].

⁵) R. Berg u. E. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 172 [1940]; vgl. auch Ztschr. f. anal. Chem. 119, 81 [1940].

von 3 ml Reagenslösung über den angenäherten Gehalt. Die Optima für die einzelnen Bereiche sind:

Für 100 bis 10 μg Zn/ml ... $\text{p}_\text{H} = 3,95$

und 10 ml Reagenslösung/ml Zn-Lösung

Für 10 bis 1 μg Zn/ml ... $\text{p}_\text{H} = 4,50$

und 4 ml Reagenslösung/ml Zn-Lösung

Für 1 bis 0,1 μg Zn/ml ... $\text{p}_\text{H} = 7,54$

und 3 ml Reagenslösung/ml Zn-Lösung

Die Fehlerbreite der einzelnen Bestimmungen beträgt bei Einhaltung der jeweils festgelegten Arbeitsweise $\pm 1\%$.

Entscheidend für die Reproduzierbarkeit ist CO_2 -Freiheit des Wassers und die Genauigkeit der Zugabe der Reagenslösung, da sonst die Eigenfarbe der Reagenslösung zu streuenden Werten führen könnte. Die Abmeßgenauigkeit muß mindestens $\pm 0,005 \text{ ml}$ betragen, was jedoch mit den üblichen Mikrobüretten leicht erreichbar ist.

Die vom Vortr. bereits früher⁶⁾ beschriebene Methode zur Bestimmung von Hydroxylamin mittels Oxin wird zur Analyse der Oxime benutzt. Diese werden sauer hydrolysiert, das entstehende Hydroxylamin mit Oxin zu Indo-oxin umgesetzt und dieses photometrisch bestimmt. Die Methode ist auch dann brauchbar, wenn nur so wenig Ausgangsmaterial vorliegt, daß die Genauigkeit der üblichen Hydroxylamin-Bestimmungen nicht mehr ausreicht. Wie am Beispiel des Cyclohexanon-oxims gezeigt wurde, erhält man befriedigende Werte bei Einwaagen von nur 250 μg . Es ist notwendig, nach der Verseifung die organischen Spaltprodukte möglichst rasch zu entfernen, um die Gefahr der Oxim-Rückbildung auszuschalten. Man darf hier nicht Äther als Lösungsmittel nehmen, denn die Peroxyde reagieren mit dem Indo-oxin. Auch absolut peroxyd-freier Äther gibt nur dann richtige Resultate, wenn in inerter Atmosphäre gearbeitet wird. Diese Schwierigkeiten umgeht man dadurch, daß man die organischen Spaltstücke mit reinem Benzol extrahiert. Ammonium-Salze stören erst bei 1000fachem Überschuß.

Die Genauigkeit der Methode ist immerhin so groß, daß sie bei Konstitutions-Fragen mit Erfolg eingesetzt werden kann.

EDGAR WEBER, Witten: *Bemerkungen über die Zweckmäßigkeit einer einheitlichen Grundlage der chemischen Kennzahlen.*

Die in der Fett-, Lack- und Lebensmittelchemie gebräuchlichen chemischen Kennzahlen wie SZ, JZ, COZ usw. bilden kein logisches System, weil sie auf verschiedene Stoffe wie mg KOH, % Jod, mg Carbonyl usw. bezogen sind. Sie können daher nicht direkt miteinander verglichen werden. Von K. Meier⁷⁾ wurde auf Anregung von J. D'Ans empfohlen, die gebräuchlichsten Kennzahlen auf das Äquivalentsystem zurückzuführen, indem man das Analysenergebnis in ml Normallösung ausdrückt, die zur Titration verbraucht werden. Wir halten es für vorteilhaft, das Äquivalentsystem auch auf alle anderen analytisch bestimmmbaren Atome oder Atomgruppen, wie z. B. Cl, S, N, Na usw. auszudehnen, indem man die Ergebnisse der Wägung durch das Äquivalentgewicht teilt, wie es in der anorganischen Analyse seit langem Brauch ist. Die Analysenergebnisse stehen dann bei reinen Stoffen im Verhältnis multipler Proportionen. Die Ermittlung der Zusammensetzung einer unbekannten Substanz wird hierdurch wesentlich erleichtert.

Z. B. habe die Analyse einer unbekannten Substanz zu folgendem Ergebnis geführt: SZ 169; JZ 76; Cl 10,7 %. Nach der neuen Ausdrucksweise erhält man dagegen, bezogen auf 100 g Substanz: Säureäquivalent 301; Doppelbindungsäquivalent 301; Chloräquivalent 301. Es ist sofort zu ersehen, daß vermutlich eine reine, ungesättigte, chlorierte Carbonsäure vorliegt mit dem MG 100000: 301 = 332 oder einem Vielfachen.

Ähnliche Ausdrucksformen wurden bereits von Kötsdorfer („Säuregrade“) u. a., aber leider erfolglos, vorgebracht. Die Umbildung der Kennzahlen ist keine leichte Aufgabe und kann von Einzelnen kaum durchgeführt werden. Die Arbeit, bes. die Neuordnung der Tabellenwerke müßte von einem zu gründenden, oder bereits bestehenden Ausschuß übernommen werden.

K. PFEILSTICKER, Stuttgart: *Chemische Vorbereitungen für die Spektralanalyse.*

Bei der spektrochemischen Analyse nichtleitender Substanzen haben chemische Vorbereitungen auch heute noch ihre Bedeutung. Zur Befestigung der Substanz auf der Elektrode verwendet man

eine Haftlösung, die als wesentlichen Bestandteil ein makromolekulares, wasserlösliches Kondensationsprodukt von 5 Tln. Glucose, 1 Tl. Glykokoll und 1 Tl. Harnstoff enthält. Man kondensiert auf dem Wasserbad bis zu einem Gewichtsverlust von 14 %. Die wäßrige Lösung bildet nach dem Eintrocknen bei 95 °C auf der Hilfselektrode (Al, Cu, Ag, Graphit) einen harten lackartigen Überzug, der die Probe fest mit der Elektrode verbindet. Die so vorbereitete Hilfselektrode kann wie eine gewöhnliche Elektrode abgefunkt werden. Das Verfahren ist einfach, allgemein anwendbar und erfordert nur eine kleine Substanzmenge.

Zur Anreicherung der Schwermetall-Spurenelemente in biologischem Material wird bei 500 °C trocken verascht. Dabei werden die Schwermetalle in keiner Phase des Verfahrens gelöst, sondern die Ballaststoffe Na, K, Ca, Mg, P werden aus der Kohle und der Asche mit einem Reagens, das die organischen Schwermetall-Fällungsmittel Anthranilsäure, 8-Oxychinolin und Pyrrolidin-dithiocarbamat in NH_4 -Acetatpuffer enthält, bei $\text{p}_\text{H} 4,8$ herausgelöst. Darauf wird das Reagens mit einem Filtersiebstäbchen aus Plexiglas und gereinigten Papierfilterchen von 1 cm Durchmesser abgesaugt. Die Kohle und Asche bleiben im 10-ml-Platin- oder Quarzsäckchen. Das Glühen bei 500 °C und das Auszischen mit Reagens wird wiederholt, bis der größte Teil der Ballaststoffe entfernt ist. Bei kleinen Substanz-Mengen wird die Asche in Mikro-Zentrifugengläschen überführt und mit einer Schraub-Mikropipette zusammen mit Haftlösung auf 3-mm-Elektroden gebracht. [VB 622]

Verein Österreichischer Chemiker

In Klagenfurt fand vom 20.—22. September 1954 die diesjährige Ordentliche Generalversammlung des Vereins Österreichischer Chemiker statt. Aus dem Tagungsprogramm seien folgende Vorträge referiert:

E. HAYEK und **E. SCHNELL**, Innsbruck: *Das Verhalten des Magnesiumoxyds gegen Magnesiumsulfat-Lösungen.*

Während im System Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid-Wasser in konzentrierter Lösung Hydroxychloride bekannt sind und solche auch in den entspr. Magnesia-Zementen auftreten, sind Hydroxysulfate noch nicht in Sorel-Zementen nachgewiesen worden. Es konnte auf Grund von präparativen Versuchen und Gleichgewichtsmessungen festgestellt werden, daß sich das Salz $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ (mit wahrscheinlich 3 Mol. Wasser) in Lösungen von über 2 molar bildet, wobei die Umwandlung des Oxyds in dieses Salz bei 90 °C erst nach etwa 20 h vollständig ist. Durch Extraktion des bei der Isolierung gleichzeitig ausfallenden $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit Glycerin kann die Substanz rein erhalten und dann röntgenographisch charakterisiert werden.

Für die Bildung des Zementes ist die instabile Löslichkeit des MgO in der Salzlösung wesentliche Voraussetzung, welche als Komplexbildung aufzufassen ist. Eine solche, aber stabile Komplexbildung ist ausführlich an Perchlorat-Lösungen studiert worden. Dort konnte z. B. ein Komplex des Quecksilbers als $[\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} \leftarrow \text{OHg}]^{2+}$ formuliert und näher durch das UV-Absorptionspektrum untersucht werden. Ein analoger Komplex kann sich beim Magnesium nur bilden, wenn das Oxyd im Zustand hoher Aktivität als kaustische Magnesia vorliegt, welche trotz des $2\frac{1}{2}$ mal so großen Molvolumens des MgCO_3 pseudomorph zu diesem auftritt, also äußerst locker gebaut ist und viele Fehlstellen aufweisen muß. Die Lösung des Komplexes wird in verdünnten Sulfat-Lösungen (unter 2 molar) durch die Hydratisierung des MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zerstört. Die Wasseraufnahme des Oxyds als kaustische Magnesia geht ziemlich langsam vor sich, sie ist in $1\frac{1}{2}$ molarer Sulfat-Lösung bei 90 °C erst in ca. 15 min praktisch vollständig. ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist auch im Zustand feiner Verteilung nicht zu einer solchen Komplexbildung fähig). Aus konz. Sulfat-Lösungen über 2 molar scheidet sich nach der Aufnahme des Oxyds langsam das basische Salz ab, bzw. das zunächst ausgeschiedene Gel wandelt sich in mikrokristallines Produkt um.

Wenn die Bedingungen zur Zementbildung gegeben sind, d. h. ein großer Überschuß von MgO vorhanden ist, wird es zunächst von der Ausgangskonzentration der Sulfat-Lösung abhängen, ob es zur Ausscheidung eines basischen Salzes kommen kann. Andererseits wird sie aber wegen der langsamen Bildung dieser Verbindung unter Umständen gar nicht eintreten, wenn nämlich die vollkommene Verfestigung, d. h. die Bindung des Wassers durch das MgO , rascher vollendet ist als die Ausscheidung des Hydroxysalzes. Die Bildung des basischen Salzes als feste Phase ist also für die Zementbildung nicht notwendig, wohl aber die Komplexbildung in Lösung ihre Voraussetzung. Der Erhärtingsvorgang ist die Folgereaktion und durch die Verkittung des MgO mit dem ausgeschiedenen Gel, das aus Hydroxyd oder basischem Salz bestehen kann, bedingt.

⁶⁾ W. Prodinger u. O. Svoboda, Mikrochim. Acta (Wien) 1953, 426.

⁷⁾ Farbe u. Lack 57, 438 [1951].