

0,10 % Mg und die Lösungen in folgender Weise spektralanalytisch untersucht:

Spektrograph Fuess 110 C/II, Spaltbreite 0,020 mm, Kollimatoröffnung 20.

Anregung:

FF 10 = 6500 plko Farad
0,8 Milli Henry
Trafo 4

Elektroden:

Kohle 0,5 mm Ø, Länge 15 mm
Elektrodenabstand: 2 mm
Zwischenbildung: 3000 AE

Die Kohleelektroden wurden 1 min saubergefunkt, dann wurden mit einer Platinöse 5 gleichmäßige Tropfen der Lösung aufgetragen. Nach einer Minute Trockenzeit wurde 1 min. vorgefunkt und 40 sec belichtet, dann noch einmal

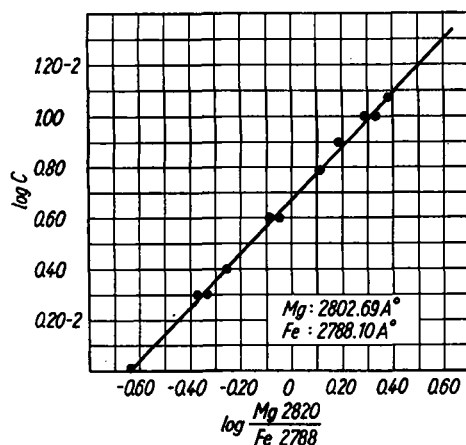


Bild 2. Haupteichkurve

5 Tropfen aufgetragen und wie vorher abgefunkt. (Für die nächsten Aufnahmen müssen neue Kohlen benutzt werden!) Zur Auswertung der Spektren wurde mit Hilfe eines Stufenfilters die Schwärzungskurve der Platte für

den entsprechenden Spektralbereich festgelegt und über diese Kurve der $\log \frac{\text{Intens Mg}}{\text{Intens Fe}}$ bestimmt. Die erhaltene Eichkurve zeigt Bild 2. Die Eichung erfolgte nur für Mg-Gehalte von 0,15–0,01 %. Kleinere Gehalte können aber nach naßchemischer Anreicherung auch bestimmt werden.

Die Analysen in Tabelle 2 wurden entsprechend ausgeführt. Sie zeigen, daß unterschiedliche Nickel-Gehalte auf das Intensitätsverhältnis keinen Einfluß haben. Untersuchungen zur Fehlerbestimmung ergaben bei der Analyse durch eine Aufnahme einen relativen Fehler von ± 8 –10 %. Werden für eine Bestimmung 3 Aufnahmen gemacht, sinkt der Fehler unter ± 5 %. Die benötigte Zeit liegt bei 90 min für 3 Proben.

Zusammenfassung

Das bisher für die Bestimmung des Magnesiums im Eisen vorgeschlagene Verfahren genügt nur bis herab zu 0,05 % Mg, doch werden neuerdings wesentlich kleinere Mengen metallurgisch interessant. Ihre naßchemische Bestimmung erforderte restlose Abtrennung der Schwermetalle, die auch ohne vorheriges Ausäthern bzw. Elektrolyse an der Hg-Kathode durch Fällung mit Ammonsulfid möglich ist. Dabei in Lösung bleibende Spuren werden an Zirkonhydroxyd adsorbiert und entfernt. Im Filtrat, das zur Entfernung der Ammonsalze nicht in Platin abgeraucht werden darf, wird das Magnesium mit Calcium als Oxinat gefällt und nach dem Lösen photometrisch mit Titangelb bestimmt. 1–30 µg in 10 ml sind mit ± 3 % in 8 h bestimmbar. Die spektralanalytische Bestimmung benötigt dagegen nur 90 min (± 5 % Fehler), wenn man mit gelösten Proben arbeitet. In festen Proben können sich Fehler bis zu 300 % ergeben.

Eingeg. am 9. Dezember 1954 [A 628]

Zuschriften

Zur Bestimmung des Glühverlustes in Tonerdehydraten

Von Dr. H. WIELE

Aus der Analytischen Abteilung des Zentrallaboratoriums der Kali-Chemie A.G., Hannover

Bei der Bestimmung des Aluminiums in Tonerdehydraten werden Diskrepanzen gegenüber den aus den Glühverlusten errechenbaren Werten beobachtet^{1, 2}. Miehr, Koch und Kratzert³ zeigen, daß der Fehler auf die nicht genügend hohe Glühtemperatur des Aluminiumoxydhydrates nach der Ammoniak-Fällung zurückzuführen ist⁴. Zum Nachweis des noch verbleibenden bzw. aufgenommenen Wassers erschien die Karl-Fischer-Methode⁵ geeignet.

Reinstes Aluminium (Merok) wurde hierzu auf seinen Reinheitsgrad nach der Oxychinolin-Methode überprüft. In den Versuchen wurde das Aluminium nach der Thiosulfat- bzw. Ammoniak-Methode gefällt und der Niederschlag nach Filtration und gutem Auswaschen verglüh. In einer zweiten Versuchsreihe wurde reinstes Aluminium nach Aktivierung in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 110°C bis 150°C auf einem Gasbrenner schwach verglüh. Es wurden dann die Präparate in einem Kammerofen mit Silicium-Heizung zwischen 900°C und 1450°C in einem Sinterkorund-Tiegel verglüh, die auch bei 1500°C noch eine ausgezeichnete Gewichtskonstanz bei mehrfachem Glühen zeigten.

¹) Miehr u. Koch, Tonind.-Ztg. 52, 2057, 2076 [1928].

²) Hahn, Vieweg u. Bruné, Z. analyt. Chem. 71, 125 [1927].

³) Miehr, Koch u. Kratzert, diese Ztschr. 43, 250 [1930].

⁴) Biltz, Lemke u. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. 186, 373 [1930].

⁵) Diese Ztschr. 48, 394 [1935]; vgl. auch E. Eberius: Wasserbest. mit Karl-Fischer-Lösung; Monographie zur Angew. Chem. u. Chem.-Ing.-Technik Nr. 65; Verlag Chemie, Weinheim 1954.

Die Versuche ergaben eindeutig eine kontinuierliche Gewichtsabnahme der verglühten Substanz mit steigender Temperatur bis hinauf zu 1500°C. Nach Glühzeiten von 1, 2 bzw. 3 h wurde die Substanz nach 1 h Stehen im Exsikkator über Phosphoroxoxyd nach Karl-Fischer titriert. Die verglühte Substanz wurde hierzu in wasserfreies Methanol gegeben, unter Rühren bei Luftabschluß extrahiert und im gleichen Gefäß nach Karl-Fischer titriert (Dead-Stop-Methode⁶). Das bei 1500°C verglühte Aluminiumoxyd entsprach der Einwaage, zeigte aber bei der Titration nach Karl-Fischer einen konstanten Titer von 0,14 % (als Wasser berechnet), der als Blindwert berücksichtigt wurde. Es muß angenommen werden, daß es sich hierbei um eine adsorptive Eigenschaft des Aluminiumoxyds gegenüber dem freien Jod der Titerlösung handelt.

In bei 1400°C verglühten Aluminiumoxyden konnte durch die Fischer-Reaktion kein Wasser mehr nachgewiesen werden, während unterhalb dieser Temperatur eindeutig Wasser gefunden wird. Heizt man auf 900°C und titriert sofort, so findet sich ein verschwindend geringer Teil von Restwasser. Nach 1 h Stehen des Glühproduktes im Exsikkator über Silicagel wurden jedoch bereits 4 % Wasser gefunden. Nach Glühen auf 1400°C ist die hygroskopische Eigenschaft des Glühproduktes völlig erloschen.

Es war zu vermuten, daß auch beim Verglühen technischer Tonerdehydrate bei 1400°C Gewichtskonstanz und vollständige Wasserabgabe bzw. Erlöschen der hygroskopischen Eigenschaften erreicht wird. Die Versuche ergaben jedoch das Gegenteil; erst bei 1500°C kann bei technischen Tonerdehydraten von Konstanz der Glühverluste gesprochen werden. Der Versuch lehrt, daß für die Hygroskopizität nicht allein die verbliebene γ -Form des Oxyds verantwortlich zu machen ist, sondern wahrscheinlich die Bildung kleiner Mengen Natrium-Aluminium-Silicat im System Oxyd-

⁶) Foulk u. Bawden, J. Amer. chem. Soc. 48, 2045 [1926].

Silicat die Hygroskopizität weitergehend steigert und diese dann erst oberhalb von 1400 °C verschwindet. Es ist zu vermuten, daß Natrium-Ionen eine ähnliche ausgeprägte Stabilisierung des Zustandes bedingen, wie sie von Kordes*) bereits am System γ -Tonerde-Lithium-Oxyd beschrieben worden ist.

Um reproduzierbare und exakte Analysenwerte bei der Bestimmung des Glühverlustes von Aluminiumoxyden und technischen Tonerdehydraten zu erhalten, muß man also die Substanz mindestens 3 h bei 1400 °C in keramischen Tiegeln verglühen, besser aber, 1 h die Temperatur bei 1500 °C halten.

Eingeg. am 31. Januar 1955 [Z 153]

Die Struktur einiger Schwammnucleoside

Von Prof. Dr. WERNER BERGMANN^{1, 2)} und
Dr. DEREK F. BURKE

Aus dem Chemischen Institut der Yale Universität,
New Haven, Conn.

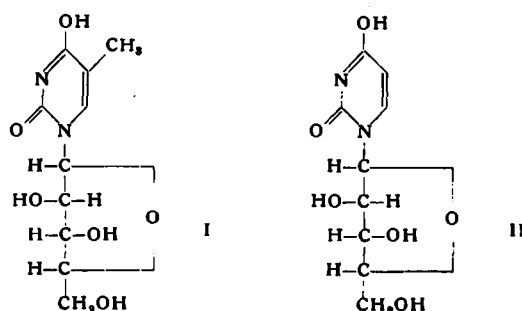
Vor einigen Jahren gelang es uns, aus dem Meeresschwamm *Cryptothelia crypta* eine Mischung von Nucleosiden unbekannter Struktur zu isolieren³⁾. Eines, welches wir Spongothymidin genannt haben, läßt sich in besonders guter Ausbeute und schön kristallisiert erhalten. Durch Hydrolyse zum Thymin, Bildung eines Tribenzoates und Oxydation mit Perjodsäure konnte die Struktur als die eines Thymin-pentafuranosids festgelegt werden. Es gelang uns damals nicht, die Struktur des Zuckers genau festzulegen, jedoch nahmen wir an, daß es sich um Xylose handele. Unsere Annahme, daß das Nucleosid kein Ribosid sei, wurde durch die spektrographischen Untersuchungen von Fox und Shugar⁴⁾ bestätigt. Makino und Satoh⁵⁾ glaubten durch Hydrolyse und Chromatographie festgestellt zu haben, daß der Zucker in der Tat Xylose sei.

Der Widerstand der Pyrimidinnucleoside gegen saure Hydrolyse und die damit verbundenen Schwierigkeiten der Identifizierung der Zucker ist bekannt. Nur beim Uridin gelang es Levene⁶⁾ diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem er zunächst die Uraeil-Hälfte katalytisch hydrierte. Das erhaltene Produkt ließ sich unter Bedingungen spalten, die milde genug waren, den Zucker zu erhalten. Spongothymidin läßt sich jedoch nur unter ganz extremen Bedingungen hydrieren³⁾, die zu einer Zerstörung des Zuckers führen.

Inzwischen ist es dem einen von uns gelungen⁷⁾, Pyrimidin-nucleoside mit Natrium und Äthanol in flüssigem Ammoniak zu hydrieren. Über einer Dowex-50-Säule werden diese Reduktionsprodukte leicht hydrolysiert, und die Zucker lassen sich aus dem Eluat erhalten. Die Reaktion ist gut mit 5 mg-Mengen möglich und man kann den Zucker dann papierchromatographisch bestimmen. Anwendung der neuen Methode auf Uridin und Cytidin gab D-Ribose, auf eine Reihe von synthetischen Pyrimidin-pentafuranosiden die respektiven Pentosen und auf Thymin und Desoxythymidin die 2-Desoxyribose. Dies ist übrigens der erste direkte chemische Beweis, daß diese Desoxyribose in der Tat der Zucker der natürlichen Pyrimidin-desoxypentose ist.

Unter den gleichen Bedingungen ließ sich auch das Spongothymidin hydrolysieren. Der erhaltene Zucker konnte durch Papierchromatographie, Ionophorese im Phosphat-Puffer und durch Bildung des Phenyllosazons und dessen Ultrarotspektrum als Arabinose erkannt werden. Das Vorkommen einer C₂-C₃-trans-Glykol-Gruppe wurde außerdem auch durch die Perjodat-Oxydation und Ionophorese im Phosphatpuffer bestätigt. Die Perjodat-Oxydation des Spongothymidins verläuft verhältnismäßig langsam; 0,1 Mol in 5 min, 0,48 Mol in 1 h und 0,9 Mol in 5 h. Dagegen werden die bekannten Ribonucleoside mit cis-ständigen Hydroxyl-Gruppen recht schnell oxydiert; 0,95–0,98 Mol in 5 min. Durch Papierionophorese läßt sich zeigen⁸⁾, daß bei cis-Glykolen Komplexbildung mit Borat-Ionen die Wanderungsgeschwindigkeit sehr erhöht. Spongothymidin wird von Borat-Ionen nicht bemerkenswert beeinflußt, was wiederum auf die trans-Konfiguration der Glykol-Gruppe hindeutet. Aus einem

Vergleich der optischen Drehungen der Perjodat-Oxydationsprodukte von synthetischem Thyminglucoopyranosid und Spongothymidin läßt sich schließen, daß im letzteren eine β -glycosidische Bindung vorliegt und daß deshalb Spongothymidin das Thymin- β -arabofuranosid (I) ist.



Chromatographische Fraktionierung über Dowex-1 ergab aus der ursprünglichen Nucleosid-Mischung ein weiteres einheitliches Produkt, welches wir Spongouridin genannt haben, weil es bei der Hydrolyse mit Ameisensäure Uraeil liefert.

Im Ultraviolettpektrum bei verschiedenen pH-Werten, in der Perjodat-Oxydation und Ionophorese sowie in der reduktiven Spaltung zur Arabinose gleicht das Spongouridin dem Spongothymidin. Nach einem direkten Vergleich verläuft die Perjodat-Oxydation des Uridins mindestens zehnmal schneller als die des Spongouridins. In beiden Fällen wurde das gleiche Oxydationsprodukt von $[\alpha]_D + 15^\circ$ erhalten, was wiederum auf eine β -glycosidische Bindung hinweist. Das Spongouridin ist deshalb als Uraeil- β -arabofuranosid (II) anzusehen.

Eingeg. am 31. Januar 1955 [Z 152]

Partialsynthese einiger Glyko-steroidalkaloide

Solanum-Alkaloide. II. Mittell.)*

Von Dr. KLAUS SCHREIBER

Aus der Forschungsstelle für Kartoffelkäfer-Bekämpfung
Mühlhausen/Thür.

In Anlehnung an verschiedene Vorschriften¹⁾ gelang es uns, die in der Tabelle 1 aufgeführten Glyko-steroidalkaloide synthetisch darzustellen. Die Maximalausbeute beim β -D-Glucosido-solanidin betrug 35 % der Theorie (bezogen auf das umgesetzte Solanidin). Bei den anderen Glykosiden liegen die Ausbeuten zwischen 10 und 20 %. Die intermediär entstehenden Acetyl-Verbindungen wurden nicht isoliert. Die letzten drei Glykoside konnten noch nicht

Glykoalkaloid	Summenformel	FP(Zers.)	$[\alpha]_D$ (Py)
3- β -D-Galactosido-solanidin	C ₃₃ H ₅₃ O ₆ N	252–254°	–29 \pm 6°
3- β -D-Glucosido-solanidin	C ₃₃ H ₅₃ O ₆ N	240–242°	–58 \pm 4°
3- β -D-Glucosido-demissidin	C ₃₃ H ₅₃ O ₆ N	258–263°	–25 \pm 6°
3- β -D-Xylosido-solanidin	C ₃₃ H ₅₁ O ₆ N	251–260°	–36 \pm 4°
3-L-Rhamnosido-solanidin	C ₃₃ H ₅₃ O ₆ N	224–234°	–6 \pm 5°
3- β -Lactosido-solanidin	C ₃₉ H ₆₃ O ₁₁ N	248–265°	–38 \pm 10°

Tabelle 1

Partialsynthetisch neu dargestellte Glyko-steroidalkaloide

kristallin erhalten werden. Alle übrigen kristallisieren aus Methanol, Äthanol bzw. Dioxan-Wasser in farblosen Nadeln. Die α - β -Konfiguration am C-Atom 1 der glycosidisch gebundenen Kohlenhydrate wurde mit Hilfe der von W. Klyne²⁾ angegebenen Regeln bestimmt. Nach der vollständigen Hydrolyse wurden die in Freiheit gesetzten Zucker papierchromatographisch identifiziert.

Die von R. Kuhn und I. Löw³⁾ aus *Solanum tuberosum* L. und *Sol. chacoense* Bitt. isolierten Glykoalkaloide γ -Solanin und γ -Chaconin sind wahrscheinlich mit unseren synthetisch dargestellten Glykosiden 3- β -D-Galactosido-solanidin und 3- β -D-Glucosido-solanidin identisch.

Eingeg. am 21. Januar 1955 [Z 150]

*) I. Mittellung: K. Schreiber, Chem. Ber. 87, 1007 [1954].

1) C. Meysse u. K. Miescher, Helv. Chim. Acta 27, 231 [1944]; B. Helferich u. K.-F. Wedemeyer, Chem. Ber. 83, 538 [1950]; B. Helferich, A. Doppstadt u. A. Gottschlich, Naturwiss. 40, 441 [1953].

2) Proc. Biochem. Soc. 288th Meet.; Biochem. J. 47, XLI [1950].

3) Diese Ztschr. 66, 639 [1954].

*) Kordes, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 91, 193 [1935].

1) Z. Zt. Chemisches Institut der Univers. Heidelberg. Vorgetragen vor der Freiburger Chemischen Gesellschaft am 17. Dezember 1954.

2) Contributions to the Study of Marine Products. XXXVIII. Unterstützt von Grant G-3789 der National Institutes of Health, U.S.P.H.S.

3) Bergmann u. Feeney, J. org. Chemistry 16, 981 [1951].

4) Biochem. Biophys. Acta 9, 369 [1952].

5) 12th. Intern. Cong. Pure a. Appl. Chem., 317 [1951].

6) Levene u. Bass, Nucleic Acids, A.C.S. Monograph No. 56, The Chemical Catalog Co., New York, 1931.

7) Burke, Chem. and Ind. 1954, 1393.