

stoff-Gehalt besitzt. Flußabwärts tritt die Bedeutung des Planktons als Sauerstoff-Produzent immer mehr in den Hintergrund.

Zwischen Mannheim und Bingen sinkt die Strömungsgeschwindigkeit. Das führt zu einem intensiveren Abbau der Abwässer und damit erhöhtem Sauerstoff-Verbrauch. Die Wiederaufnahme des verbrauchten Sauerstoffs aus der Luft wird langsamer. Der Main, der hier dem Rhein die größte Abwasserlast bringt, hat strömungsmäßig im Rhein keine günstige Vorflut. Er benötigt bis zur völligen Vermischung mit dem Rheinwasser die große Strecke bis nach Oberwesel/Boppard. Dadurch kommt es z. B. im Rheingau am rechten Ufer zu der auf der vorliegenden Strecke größten Sauerstoff-Einbuße, die unter ungünstigen Umständen bis 60 % beträgt.

Faßt man auch die sonstigen verschiedenen Einflüsse zusammen, so ergibt sich eine große Sauerstoffverlust-Strecke von Mannheim bis Niederlahnstein (bei Niederlahnstein beträgt das Sauerstoff-Defizit, abgesehen von Zeiten hoher Wasserführung, im Mittel 20–25 %). Flußabwärts steigt der Sauerstoff-Gehalt dann wieder langsam an (Sauerstoff-reiche Nebenflüsse, Wasserdurchwirbelung ab Bingerbrück).

**W. HUSMANN**, Essen: *Kontinuierliche Messungen zur Kontrolle von Vorflutern, Kläranlagen, häuslichen und industriellen Abwässern.*

Die kontinuierlichen Messungen der  $p_H$ -Werte, der Leitfähigkeit, des Schlammgehaltes und des Sauerstoff-Gehaltes in den verschiedensten Abwässern und in Vorflutern bereiten erhebliche

Schwierigkeiten. Erkenntnisse und Erfahrungen, die im sauberen Brauch-, Trink- oder Kesselspeisewasser gemacht wurden, lassen sich nicht ohne weiteres auf das Abwasser bzw. Vorflutwasser übertragen.

Auf Grund langjähriger Erfahrungen können für die  $p_H$ -Messung sowohl Meßgeräte mit Antimon- als auch mit Glaselektroden empfohlen werden, wenn für eine kontinuierliche Reinigung der Elektrode gesorgt wird. Die Bestimmung des Salzgehaltes eines Abwassers oder Gewässers ist über die Leitfähigkeit möglich. Die üblichen Leitfähigkeitsmeßgeräte sind im Abwassersektor nicht ohne weiteres verwendbar, es sei denn, daß man die Elektrode laufend reinigt. Ausgezeichnet hat sich das „Dephimeter“ bewährt, bei dem auf eine Elektrode, die im Abwasser arbeitet, verzichtet wird. Die Ermittlung der Schlammstoffe im Abwasser und Gewässer ist auf Grund der Entwicklung der Meßtechnik heute durch Lichtabsorptionsmessungen ohne weiteres möglich, wobei Eigentreibungen und Verfärbungen des Abwassers ausgeschaltet werden können. Schlammgehaltsbestimmungen, die auf Lichtreflektion beruhen, sind im Abwassersektor nicht möglich. Auch die direkte Schlammbestimmung ist heute kontinuierlich möglich, wobei die Einzelergebnisse photographisch aufgenommen werden. Die kontinuierliche Bestimmung des  $O_2$ -Gehaltes im Abwasser und im Gewässer bereitet noch immer einige Schwierigkeiten, da gewisse Stoffe in den Wässern störend wirken. Es ist aber zu hoffen, daß auch auf diesem Sektor die Entwicklung weitergeht und man zu Geräten kommt, die zur kontinuierlichen  $O_2$ -Bestimmung brauchbar sind. [VB 696]

## Neuere Methoden der analytischen Chemie

Tagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR

1. bis 2. Juli in Leipzig

**G. RIENÄCKER**, Berlin, skizzierte an einigen Beispielen Bedeutung und Aufgaben der analytischen Chemie.

Der Hochschulunterricht bedarf einer Anpassung an die heutigen Erfordernisse. Auch wenn man berücksichtigt, daß der analytische Unterricht wesentlich der Erwerbung allgemeiner chemischer Grundkenntnisse dient, ist es notwendig, den Studenten mit modernen analytischen Verfahren bekannt zu machen. Die Einführung der Halbmikrotechnik im qualitativen Praktikum verbindet die Anwendung moderner Methodik mit der Erziehung zu einem sauberen Arbeitsstil. Die Hochschullehrer könnten durch die Wahl auch analytischer Themen für Diplom- und Doktorarbeiten dazu beitragen, Interesse für analytische Arbeiten bei dem Nachwuchs zu wecken, die Industrie könnte diese Bemühungen dadurch unterstützen, daß sie analytische Probleme an die Universitäten heranträgt.

**D. JENTZSCH**, Dresden: *Die Bedeutung von Ionenaustauschern für die Analyse der NE-Metalle.*

Vortr. zeigte Möglichkeiten für die Verwendung von Ionenaustauschern in der Serienanalyse von NE-Metallprodukten: Anionenaustauscher sind durch die Ausnutzung der verschiedenen Chloro-Komplexe der Metalle verwendbar und lassen gute Trenneffekte erreichen. Quantitative Messungen der Adsorptionsfähigkeit gestatten Rückschlüsse auf die Komplexzusammensetzung. Ionenaustauscher haben sich in der Spurenanalyse bewährt.

**J. MASSONNE**, Leipzig: *Die Trennung der Elemente der Cerit-Gruppe an Kationenaustauschern (Polymerisationsharzen).*

Kennzeichnend für die Methode ist die Komplex-Elution mittels Äthylendiamintetraessigsäure (Enta-Säure). Der Austauscher liegt in der Ammonium-Form vor; die Erden werden an der Spitze der Säule adsorbiert. Die Elution mit 0,5 % iger Enta-Säure bewirkt bis zum  $p_H$  5,8 eine Abtrennung des Lanthans, welches nahezu vollständig festgehalten wird, während die schwereren Erden durchlaufen. Größere Mengen, bis zu 200 g, werden nach *Spedding* durch einen Austauscher eluiert, der mit Kationen, die mit Enta-Säure stabilere Komplexe als mit den Seltenen Erden bilden, beladen ist. Die schwereren Elemente wandern infolge größerer Komplexstabilität und geringerer Affinität zum Austauscher schneller als die leichteren.

**G. ZIMMERMANN**, Leipzig: *Komplex-Papierchromatographie Seltener Erden.*

Mit einem Lösungsmittelgemisch von Aceton-Wasser-Eisessig mit Zusatz von Oxin als Komplexbildner konnte eine eindeutige Trennung der Ionenpaare La-Ho, La-Y, La-Tb, Ce-Ho, Ce-Y, Ce-Tb, Pr-Ho, Pr-Y, Nd-Ho, Nd-Y, Sm-Ho erzielt werden; für eine Reihe weiterer Paare ist die Trennschärfe für den Nachweis völlig ausreichend. Die geometrische Gestalt des Papiers

ist von Bedeutung. Die  $R_F$ -Werte steigen mit der Entwicklungszeit schwach an, ihre Bedeutung als kennzeichnende Konstante für komplex-papierchromatographische Trennungen wurde diskutiert.

**W. KEMULA**, Warschau: *Anwendung der chromatopolarographischen Methode in der analytischen Chemie.*

Eine einfache Apparatur, aus einer chromatographischen Säule mit nachgeschalteter polarographischer Durchflußzelle bestehend, ermöglicht zusammen mit einer photographischen Registrierung (Polarograph mit Zeitschalter) eine völlig automatische Kontrolle des Trennvorganges. Die Zusammensetzung der Lösungsmittel entspricht den für polarographische Arbeiten üblichen Vorschriften; der Zusatz von Leitelektrolyt beeinflusst gleichzeitig die Adsorptions- bzw. Verteilungsisothermen günstig und hält dadurch die Schwanzbildung hintan. Eine Füllung der Säule mit Gummi, durch verschiedene organische Lösungsmittel aufgequollen, erlaubt die Anwendung des Prinzips der „inversed phase“-Verteilungschromatographie. Es gelang so z. B. die Trennung der o-, m- und p-Isomeren von Nitrophenol, Chlornitrobenzol und Nitranilin mit Substanzmengen von 0,2 bis 2,5 mg.

**D. JENTZSCH**, Dresden: *Neue Arbeitsverfahren und Arbeitsorganisation im analytischen Laboratorium der NE-Metallurgie.*

Polarographische, potentiometrische u. a. Verfahren sowie die ausgedehnte Anwendung von Ionenaustauschern rationalisieren die analytische Arbeit. Eine Umstellung des Arbeitsablaufes im Laboratorium ist notwendig. Sie besteht im wesentlichen darin, daß die Analyse Arbeitsgruppen, die für ein bestimmtes Verfahren spezialisiert sind, durchläuft.

**D. ENDERS**, Schkopau: *Über die automatische, registrierende Messung kleiner Mengen an freiem Chlor in Gasen mittels physikalischer Methoden.*

Für die registrierende Überwachung des Gehaltes an freiem Chlor in HCl-Gas und in Acetylen gab Vortr. zwei Methoden an, die in den Chemischen Werken Buna entwickelt wurden. Im ersten Falle wird die Absorption der Hg-Linie 365 m $\mu$  mit einer Vakuum-Photozelle gemessen. Gehalte bis zu 3 Vol % sind so erfaßbar. Cl $_2$ -Spuren in Acetylen (10 $^{-2}$  bis 10 $^{-3}$  Vol %) werden mittelbar durch die Entfärbung einer kontinuierlich zutropfenden Methylrot-Lösung lichtelektrisch erfaßt.

**E. HINTZSCHE**, Merseburg: *Bestimmung von Quecksilber-Spuren in organischen Substanzen wie Harn und Blut.*

Das chlorierte Material wird mit NaCl eingedampft, der Rückstand mit konz. H $_2$ SO $_4$  in einer speziellen Quarzapparatur verdampft. Die Abgase werden in Wasser aufgefangen und darin das Hg in stark salzsaurer Lösung durch extraktive Titration mit Dithizon bestimmt.

**E. HINTZSCHE**, Merseburg: *Schnellbestimmung von Schwefel und Chlor in Industrielaboratorien.*

Es wird ein Sauerstoff-Aufschluß in einem neuartigen Quarzrohr verwendet. Die Verbrennungsgase werden in Perhydrol aufgefangen und Chlor wird darin potentiometrisch titriert, Sulfat kann titrimetrisch, nephelometrisch oder kolorimetrisch erfaßt werden. Gehalte von 80 % bis 0,0003 % können mit entsprechender Abänderung der Bedingungen bestimmt werden.

**H. SANDER**, Leipzig: *Beobachtung von Sekundärstruktur-Änderungen mit Hilfe von Sorptionsisothermenreihen.*

Die Auswertung von mit der Durchströmungsapparatur von Kubelka aufgenommenen Isothermen erlaubt eine Charakterisierung poröser Substanzen und darüber hinaus eine Beschreibung der Veränderungen, die durch verschiedenartige Beanspruchung im Mikroporensystem hervorgerufen werden. Thermische Alterungsversuche an Aktivtonerden und der Vorgang der Abscheidung von Hochpolymeren an Molybdänsäure-Tonerde-Kontakten wurden näher behandelt.

**W. SPICHALE**, Leipzig: *Zur Bestimmung des mittleren Atomgewichtes von Seltenerd-Gemischen in Gegenwart von Cer.*

Durch Titration des „disponiblen Sauerstoffs“ mit Ammonium-eisen(II)-sulfat und  $\text{KMnO}_4$  gegen Ferroin gelang es, den Gehalt an Cer(IV)-oxyd ausreichend genau zu bestimmen. Andere Bestimmungsmethoden konnten auf Grund gewisser spezifischer Reduktionseigenschaften des Hydroperoxyds angewendet werden.

**K. BERNHARDT**, Leipzig: *Über eine neue Nachweisreaktion für Yttrium neben Seltenern Erden durch Fluoreszenz.*

In alkoholischer Lösung tritt mit Chinizarin bei pH 5 eine orangefarbene Fluoreszenz auf; mittels der Analysenquarzlampe sind 6  $\gamma$ /ml nachweisbar. In wäßriger Lösung ist 1,4-Dioxyanthrachinon-2-sulfonsäures Kalium als Reagens geeignet. Die Messung der Fluoreszenzintensität gestattet auch quantitative Aussagen. Die Metalle der Seltenen Erden fluoreszieren unter gleichen Bedingungen nicht.

**B. SAGORTSCHEV**, Sofia: *Eine neue Variante der Methode der inneren Elektrolyse.*

Als Diaphragma wird eine Soxhlet-Extraktionshülle aus Cellulose, mit Kolloidumlösung getränkt und getrocknet, benutzt. Ein Luftstrom besorgt die Rührung. Verschiedene Anodenmetalle, auch Amalgame, können benutzt werden. Die Versuchsanordnung ist äußerst einfach und liefert genaue Ergebnisse, wie an der Cu-Bestimmung gezeigt wurde.

**G. ACKERMANN**, Dresden: *Erfahrungen der Einführung der qualitativen Halbmikroanalyse im anorganisch-chemischen Praktikum.*

Die neue Arbeitstechnik hat auch bei weniger geschickten Praktikanten nicht zu Schwierigkeiten geführt. Abgekürzte Trennungsgänge unter Verwendung von Spezialreagenzien würden zwar einen Zeitgewinn bringen, sind aber wenig geeignet, den Studenten mit allgemeinen Grundkenntnissen vertraut zu machen.

**H. GRUNZE**, Berlin: *Die Fällbarkeit des Magnesiumammoniumphosphates in Gegenwart von Polyphosphat.*

Die Fällung von Monophosphat mit äquivalenten und überschüssigen Mengen Magnesiamixtur in Abhängigkeit von der Polyphosphat-Menge (Graham'sches Salz) und der Verdünnung wurde untersucht. Es ergaben sich eindeutige Beziehungen zwischen diesen Variablen und der Gesamtmenge ausgefällt Phosphors. Alle Fällungen enthielten Polyphosphat. Bei Verwendung überschüssiger Magnesiamixtur konnte im Bodenkörper die ganze Reihe niedermolekularer Polyphosphate papierchromatographisch nachgewiesen werden. Sie entstehen durch Hydrolyse des mitgefällten hochmolekularen Polyphosphates unter heterogenkatalytischem Einfluß der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen der Lösung.

**H. HOLZAPFEL**, Leipzig: *Bestimmung des Ammoniaks neben Hydroxylamin und Hyponitrit.*

Das Verfahren von v. Knorre, bei welchem  $\text{NH}_2\text{OH}$  durch  $\text{Cu}^{2+}$  oxydiert und  $\text{NH}_3$  dann wie üblich nach der Destillationsmethode bestimmt wird, erwies sich als unbrauchbar. In Hydroperoxyd wurde ein geeignetes Oxydationsmittel gefunden, das  $\text{NH}_2\text{OH}$  in alkalischer Lösung rasch oxydiert. Die Methode ist auch bei Anwesenheit von Hyponitrit anwendbar. [VB 714]

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Südwestdeutscher Arbeitskreis, 9. Tagung, Weinheim, am 6. Mai 1955

**NEY**, Metz: *Arthur von Hübl als Chemiker und Physiker.*

Arthur Freiherr von Hübl, am 20. März 1852 in Großwardein (Ungarn) geboren, studierte als Artillerie-Offizier besonders analytische Chemie und Photochemie. 1884 erschien in Dinglers Polytechnischem Journal seine Abhandlung: „Eine allgemein anwendbare Methode zur Untersuchung der Fette“ über die Jodzähl als Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren, die noch heute vielfach gebräuchlich und in Frankreich die offizielle lebensmittelchemische Methode ist.

Später war v. Hübl vor allem auch auf dem Gebiet der photochemischen und optischen Forschung tätig. Neben vielen Aufsätzen und 24 Monographien erschien 1927 sein Werk „Die Lichtfilter“ in 3. Auflage. Nach Studien über die Platinotypie und die Erzeugung galvanoplastischer Druckplatten führte v. Hübl den Offsetdruck für die Massenerzeugung von Karten 1909 im Wiener Militärgeographischen Institut ein. Zu seinen erfolgreichsten Arbeiten zählen theoretische Forschungen über die Farbensensibilisierung von Bromalberplatten; sein Badeverfahren wird noch heute für wissenschaftliche Zwecke angewendet. Zusammen mit E. König schlug v. Hübl 1904 das Pinaverdol als Grünsensibilisator für Kolloidum-Emulsionen vor. 1917 erfand er einen Farbenmeß- und Mischapparat. Von ihm stammt der Ausdruck „Absorptionsrelief“, welcher den Begriff der Extinktion veranschaulicht. Er starb am 7. April 1932 im 80. Lebensjahr.

**H. KAISER**, Stuttgart: *Beitrag zum Nachweis von E 605-Vergiftungen.*

Für den Nachweis von E 605 in biologischem Material reicht die Anwendung von nur einer Methode selten aus. Bei der Untersuchung von Mageninhalt wird dieser zunächst mit Alkohol oder Trichloressigsäure enteiweißt. Je nach der vorhandenen Menge E 605 zeigt er mit 15–30 % iger Natronlauge unmittelbar oder nach dem Erwärmen die beständige gelbe Färbung des p-Nitrophenolats, welche auf Säurezusatz verschwindet; Gelbfärbung durch Verunreinigungen verläßt von selbst. Mit benzolischer Lösung von Rhodamin geben E 605 und p-Nitrophenol nach Pfeil eine Rotfärbung, im UV-Licht eine orangefarbene Fluoreszenz. Der Lösungsvermittler von E 605 forte läßt sich durch

Unterschichten mit konz. Schwefelsäure nachweisen; an der Berührungszone entsteht ein blauer Ring. Nach einer papierchromatographischen Methode des Vortr. und Th. Haag kann man E 605, p-Nitrophenol und den Lösungsvermittler auf einem Chromatogramm gleichzeitig nachweisen. Störsubstanzen können auf dem Chromatogramm vor der Entwicklung verseift werden. Für die quantitative Bestimmung des E 605 im Mageninhalt wird dieses nach Averell und Norris mit Zink in salzsaurer Lösung zu p-Aminophenyl-diäthylmonothiophosphat reduziert, diazotiert und mit N-l-Äthylendiamin-chlorhydrat zu einem charakteristisch rotvioletten Azofarbstoff gekuppelt (Erfassungsgrenze etwa 20  $\gamma$ ). Störungen durch andere kupplungsfähige Stoffe aus Blut oder Fleisch konnten durch Benzol-Extraktion umgangen werden. Da aber weitere Stoffe bei Anwendung der Methode Azofarbstoffe ergeben können, ist eine Sicherung der Befunde erforderlich. Vorgeschlagen worden ist auch die Abtrennung des E 605 durch Wasserdampf. An chemischen Methoden ist der Nachweis als Indophenol- oder Indaminfarbstoff zu erwähnen. Bei der spektralen Bestimmung des E 605 müssen für das UV-Spektrum Störstoffe durch Differenzkurven berücksichtigt werden; der Nachweis im Ultrarot-Bereich gelang bisher nicht.

Als Ergänzung zu chemischen Nachweismethoden ist bei der Untersuchung von Blut die Bestimmung der Cholinesterase-Aktivität von Wert. Für den Nachweis des E 605 im Blut gibt es noch keine befriedigende chemische Methode. Pfeil und andere wiesen das p-Nitrophenol im Blut papierchromatographisch nach; eigene Versuche verliefen durch zu geringe Konzentration im Blut oder durch Veränderungen des E 605 im Leichenblut unbefriedigend<sup>1)</sup>. Der Nachweis des E 605 als vermeintliches S-Äthylisomer ist nicht möglich; hierbei handelt es sich vielmehr um ein im Leichenblut stets vorhandenes Abbauprodukt des Hämoglobins. Die Schnellmethode von Schwerd und Schmidt (Gelbfärbung mit Natronlauge) ist für forensische Zwecke zu unspezifisch. Eigene Versuche mit E 605-Leichenblut, p-Nitrophenol nach Extraktion als Indophenolblau zu bestimmen, schlugen fehl. Organmaterial allein wird zur chemischen Untersuchung sehr selten, z. B. bei Exhumierungen eingeliefert. Über das Schicksal

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 424 [1953].