

Mikrochemie-Tagung Wien 1955

Zu dieser Tagung vom 12.-17. Juli 1955 in Wien hatte die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie eingeladen. Etwa 100 Vorträge wurden gehalten.

Aus den Vorträgen:

H. BALLCZO und G. DOPPLER, Wien: Die mikro-maß-analytische Bariumsulfat-Bestimmung.

Man schmilzt BaSO_4 mit Na-Metaphosphat bei 1000 °C im elektrischen Ofen. (Das Aufschlußmittel wird durch Erhitzen von Natrium-ammonium-hydrogen-orthophosphat im Pt-Tiegel auf 1000 °C hergestellt). Hierbei entweicht SO_2 . Für 5 mg BaSO_4 sind 100 mg Na-metaphosphat und eine Aufschlußdauer von 15 min ausreichend. Die erkaltete Schmelze wird gelöst und zweimal mit verdünnter Salzsäure zur Trockne gedampft, um die Metaphosphat-Ionen in Orthophosphat-Ionen zu überführen. Zur Neutralisation überschüssiger Salzsäure, sowie entstandenen Na-dihydrogen-orthophosphats wird nach Zusatz eines Überschusses eingestellter Komplexon(III)-Lösung und etwa 30 mg eines festen Mischindikators (1 Gew.-Teil Tropäolin 00 + 2 Gew.-Teile Eriochromschwarz T + 1500 Gew.-Teile NaCl werden innig verrieben) mit konz. Ammoniak tropfenweise bis zum Umschlag von rot nach blaugrün versetzt und dann 1 ml einer Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösung von pH 10 zugesetzt. Das Volumen soll nun 25 ml betragen. Jetzt wird mit 0,01 bzw. 0,001 m MgCl_2 -Lösung bei Zimmertemperatur zurücktitriert, wobei man einen Umschlag von blaugrün über rein grau nach rot bekommt. Die Fehler betragen bei Ba-Mengen zwischen 0,05 und 2 mg maximal 3,7%.

Zur Bestimmung kleiner Barium-Mengen in Mineralwässern wird das Barium an einer mit 0,1 n Salpetersäure vorbehandelten Aluminiumoxyd-Säule angereichert, wobei außer Barium und einer Spur Eisen nur ein kleiner Teil des im Wasser vorhandenen Calciums an der Säule festgehalten wird. Nach der Elution der adsorbierten Ionen wird das Barium aus dem salpetersauren Eluat in der Hitze als Sulfat gefällt, wobei, um ein Mitfallen von Calcium auszuschalten, bei Anwesenheit weniger ml einer 0,1 m Komplexon-Lösung gearbeitet wird. Das so erhaltene BaSO_4 wird dann wie oben bestimmt.

J. BARLOT, Toulouse: Ein mikrochemischer Indium-Nachweis.

Trägt man ein Stückchen reinstes Zink in eine schwach salzaure Indium-haltige Lösung ein, so scheidet sich metallisches Indium in charakteristischen Kristallaggregaten an dem Zink ab. Diese können bei mikroskopischer Betrachtung zur Erkennung und zum Nachweise des Indiums herangezogen werden. Indium-Metall kristallisiert tetragonal, doch entspricht die Erscheinungsform der Kristallite fast dem kubischen System, da die Achsenverhältnisse nur wenig von 1 abweichen. Die einzelnen Kristallite sind derart aneinandergelagert, daß die Verzweigungen Winkel von 90° bilden. Beim Heben und Senken des Mikroskopstabes beobachtet man noch Verzweigungen, die im Raum schräg gerichtet sind und den Achsen des Oktaeders entsprechen. Zu erkennen sind noch $0,1 \mu\text{g}$ Indium. Der Nachweis ist besonders dann nützlich, wenn sich Indium in der zu prüfenden Lösung zusammen mit einer größeren Menge von Metall-Ionen der gleichen analytischen Gruppe befindet, wo sich beim Nachweise des Indiums als Doppelfluorid, Doppelchlorid oder Oxalat leicht Störungen ergeben würden.

T. CASPERSSON, Stockholm: Quantitative ultramikrospektrographische Verfahren.

Die mikrochemische Untersuchung einzelner Strukturen in lebenden Zellen verlangt die Bestimmung derart kleiner Substanzmengen, wie sie mit normalen mikrochemischen Methoden nicht erfaßt werden können. Zu ihrer Bestimmung dürften kaum andere als optische Verfahren in Frage kommen. Es werden die im Verlauf der letzten 20 Jahre entwickelten Apparaturen beschrieben; sie ermöglichen als Ultramikrospektrographen für das Röntgen-, das Hochvakuumröntgen-, das Ultraviolett- und das sichtbare Gebiet die Untersuchung von Objekten von durchweg $0,1-1 \mu^2$ Größe bei einer Schichtdicke weniger μ . Eine große Anzahl der in Zellmaterial vorkommenden organischen Verbindungen zeigt selektive Absorption, besonders im UV und im kurzwelligen sichtbaren Gebiet. Im Infrarot-Gebiet ist wegen der zu großen Wellenlänge des Lichtes das Auflösungsvermögen für intrazelluläres Arbeiten zu gering, so daß hier nur z. B. isolierte Bestandteile aus einer größeren Anzahl von Zellen untersucht werden können. Trockengewichtsbestimmungen werden durch Messung der Absorption von Röntgenstrahlen geeigneter Wellenlänge oder auf interferencesmikroskopischem Wege vorgenommen. Mit dem Röntgenspektrographen erhaltene Mikroradiogramme dienen zur Bestimmung einzelner Elemente. Die Meßverfahren und die Auswertung der Meßwerte wurden weitgehend automatisiert, so daß

z. B. die einer bestimmten Wellenlänge zugeordnete Totalextraktion einer ganzen abgesuchten Fläche angezeigt werden kann, woraus man dann z. B. den Gehalt einer Zelle an einem bestimmten Stoff ermittelt. Weiter werden Methoden und Apparate zur Vorbehandlung der Objekte, zur Messung der Dicke von Mikrotomschnitten, zur Kontrolle der exakten Dimensionen des Objektes, zur Wiederauflfung bestimmter Objektpunkte bei wiederholten Messungen und zur Bestimmung der optischen Eigenschaften beteiligter Substanzen beschrieben.

H. FLASCHKA und H. ABDINE, Graz: 1-(2-Pyridyl-
azo)-2-naphthol als komplexometrischer Indikator.

Mit einer größeren Zahl von Metall-Ionen gibt 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) gefärbte Komplexe, die es als Indikator bei komplexometrischen Titrationen geeignet erscheinen lassen. Manche Metall-Ionen reagieren jedoch nicht momentan mit dem Reagens oder die entstehenden Verbindungen sind zu farbschwach. Deshalb ist es zweckmäßiger, nicht direkt mit Komplexon zu titrieren, sondern stets einen Komplexonüberschuß zuzugeben, der dann mit eingestellter Cu^{2+} -Lösung bis zum Umschlag nach violett zurücktitriert ist. Hierbei ist jedoch eine kleine Indikatorkorrektur in Rechnung zu setzen. Da in eissigsaurer Lösung titriert werden kann ist es möglich, eine Reihe von Metallen bei Anwesenheit von Erdalkali-Ionen und nicht zu großer Mengen Mangans zu titrieren. Die Bestimmung von Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb und Fe wird beschrieben. Al läßt sich so nicht titrieren. Auch in ammoniakalischer Lösung lassen sich die genannten Metalle titrieren. Man setzt hier PAN, Komplexonüberschuß und etwas Puffer von pH 10 hinzu, titriert dann mit Cu^{2+} -Lösung auf violett und schließlich mit Komplexon auf gelb. Ca, Mg und Mn werden dabei mittitriert. Mn reagiert mit PAN selbst, Ca und Mg aber nicht, doch wird bei ihrer Anwesenheit eine zur Bildung des violetten Cu-PAN-Komplexes ausreichende Menge an Cu aus dem Cu-Komplexonat verdrängt, so daß auch sie titrimetrisch erfassbar sind. Der Vorteil der Titration mit 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol als Indikator gegenüber der mit Eriochromschwarz T besteht darin, daß es durch anwesende Schwermetall-Spuren nicht gestört wird. Titrationen können nacheinander in saurer und alkalischer Lösung in der gleichen Probe vorgenommen werden, so daß zwei Metalle, wie z. B. Ni-Mg, Zn-Mn usw. nacheinander bestimmt werden können.

J. B. GILLIS, J. van der STOCK und J. HOSTE, Gent:
Die mikrogravimetrische und spektralphotometrische Bestimmung
des Calciums mittels Loretin.

des *Cauculus millefolii* Loretin.
Das Loretin (7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure) bildet mit Ca^{2+} eine schwerlösliche Verbindung der Formel $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NJOHSO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Zur Herstellung der Reagenslösung gibt man 7 g Loretin durch Auflösen in 2 n Natronlauge und anschließendes Fällen mit Salzsäure gereinigtes Handelsprodukt, in 100 ml einer 0,25 m Li_2CO_3 -Lösung und filtriert nach einigen Stunden vom Unglelosten ab.

Arbeitsvorschrift (gravimetrisch): 25 ml der neutralen Probelösung, enthaltend 5–50 mg Ca, wird mit 1,5 ml Eisessig und 25 ml Reagenslösung versetzt. Nach 2 h Stehen bei Zimmer-temperatur wird filtriert, zweimal mit je 2 ml Äthanol, zweimal mit je 2 ml Aceton gewaschen und bei 105 °C getrocknet: Aus-waage 0,05045 = mg Ca. Es stören: Pb(II), Mn(II), As(III) bei Konzentrationen von 10^{-3} m, K und Mg in Konzentrationen größer als 10^{-3} m, ebenso stören einige organische Stoffe, wie Alkohol, Aceton, Aminosäuren, Albumin. Die Fehler betragen bei Ca-Mengen von 5 mg etwa 0,5 %. Mikrogravimetrisch kann man ent-sprechend noch 0,2 mg Ca bestimmen.

Arbeitsvorschrift (spektralphotometrisch): 1 ml Probe-lösung, die 20–200 µg Ca enthält, wird mit 1 Tropfen 10proz. Essigsäure und 2 ml Reagenslösung versetzt. Nach 2–6 h (je nach Menge des vorhandenen Ca) wird durch ein Filterstäbchen filtriert, einmal mit 1 ml Äthanol und einmal mit 1 ml Aceton gewaschen. Dann gibt man 10 ml einer Fe(III)-Lösung (1,718 g Fe(III)-Alaun in 1 Liter 0,100 n Salzsäure, unmittelbar vor Gebrauch mit Wasser auf das 10fache verdünnt) hinzu, röhrt mit dem Filterstäbchen bis zur völligen Auflösung des Niederschlags und misst die Extinktion der grünen Lösung bei 625 mµ. Der mittlere Fehler wird mit 0,35 % angegeben.

G. HANSEN, Oberkochen: Spektrophotometrische Messungen an kleinsten Flüssigkeitsmengen.

Es wird untersucht, ob es bei Extinktionsmessungen mit Photometergeräten möglich ist, bei einer vorgegebenen Schichtlänge das Volumen der zu untersuchenden Lösung beliebig zu verkleinern, oder ob dem auch theoretisch eine Grenze gesetzt ist. Es wird ge-

zeigt, daß zwischen dem geringsten Volumen V und der Schichtlänge s einer Küvette mit kreisförmigem Querschnitt folgender Zusammenhang besteht:

$$V = \frac{s^2}{n} \sqrt{B}$$

(n = Brechungsvermögen der Substanz, Φ = Lichtstrom der erforderlich ist, um das Anzeigegerät zum Vollausschlag zu bringen, B = Leuchtdichte der Lichtquelle), wenn ein Filterphotometer betrachtet wird, bei dem wegen der Herstellbarkeit der Lichtfilter in beliebiger Form keine Beschränkungen in geometrischer Hinsicht für den Bau der übrigen Teile der Apparatur bedingt sind. Für ein bestimmtes Gerät und eine bestimmte Substanz ist demnach das erforderliche Volumen dem Quadrat der vorgegebenen Küvettenlänge proportional. Wird das Lichtfilter durch einen Monochromator ersetzt, so kann diese einfache Gleichung nicht mehr verwendet werden. Da hier der Spalt rechteckig geformt ist, kann also höchstens der Teil einer Küvette mit kreisförmigem Querschnitt ausgenutzt werden, der einem quadratisch geformten Spalt entspricht, wodurch das zur Füllung erforderliche Volumen größer wird als das optisch genutzte. Ferner muß der Lichtleitwert des Monochromators, der im wesentlichen von seinem Auflösungsvermögen sowie von der Spaltbreite abhängig ist, berücksichtigt werden. Der Spektralbereich, der bei der Benutzung eines quadratischen Spaltes eine Strahlungsleistung liefert, die ausreicht, um Vollausschlag des Anzeigegerätes zu erhalten, ist natürlich größer als bei Ausnutzung der gesamten Spaltlänge. Bei handelsüblichen Spektralphotometern ist es bei einer Wellenlänge von z. B. 5500 Å möglich, bei einer Küvettenlänge von 10 cm mit einem Volumen von weniger als 0,1 ml auszukommen; der quadratische Spalt besitzt dabei eine Kantenlänge von 0,07 mm, entsprechend einem Spektralbereich von 33 Å.

J. JANÁK, Brünn: *Systematische chromatographische Mikroanalyse der Gase*.

Es wird zunächst ein als Gas-Chromatograph bezeichnetes Gerät beschrieben, bei dem das zu analysierende Gasgemisch (erforderlich 0,1–2 ml Gas je Anteil) mit Hilfe von Kohlensäure als Trägergas durch eine mit einem Adsorptionsmittel (Aktivkohle, Silicagel, Tonerde oder mit Lösungsmitteln versetzte Kieselgur) gefüllte Röhre geleitet wird, wobei sich die einzelnen Komponenten der Probe den Adsorptionsenergien an dem betreffenden Adsorptionsmittel entsprechend verteilen. Durch geeignete Kolonnendimensionierung kann vollständige Fraktionierung erreicht werden. Das aus der chromatographischen Säule austretende Gas wird in einem mit konz. KOH gefüllten Azotometer aufgefangen, wobei eine austretende Komponente der Probe am Anwachsen und späteren Verschwinden der Blasen im Azotometer angezeigt wird. Das durch die Kalilauge hindurchtretende Gas wird in einem Auftriebsglöckchen gesammelt, das mit einem Lichtschreiber gekoppelt ist, der die Zunahme des Auftriebes in Abhängigkeit von der Zeit automatisch aufzeichnet. Man bekommt dabei eine Kurve, die weitgehend einem Polarogramm entspricht. Die Lage einer Stufe gibt die Art des Gases an, ihre Höhe seine Menge. Die Analysezeit beträgt 5–30 min.

Ferner werden die Zusammenhänge bei dieser Gas-chromatographischen Fraktionierung kurz behandelt und hierbei die Größen V_{\max} (das Trägergasvolumen, bei dem das geförderte Gas hinter der chromatographischen Säule in Maximalkonzentration erscheint), U (das Adsorptionsvermögen des verwendeten Adsorbens für ein bestimmtes Gas) und R_t (das Verhältnis der von dem transportierten Gase zurückgelegten Strecke gegen die Front des Trägergases) eingeführt und ihr Zusammenhang untereinander und mit $\Delta\lambda$, dem Unterschied in den Adsorptionsenergien zweier Gase, durch eine Formel ausgedrückt. Die Größe U gibt bei der Ellusions-Chromatographie die Art der Gaskomponente an (sie entspricht praktisch dem Halbweltenpotential der Polarographie). Das Verhältnis $\log U/T$ ist in breitem Temperaturbereich linear. Diese Zusammenhänge ermöglichen die Bestimmung der Reihenfolge einzelner Gase, Vorhersage von Trennmöglichkeiten, Berechnung von Kolonnen und Identifizierung unbekannter Komponenten.

In einem weiteren Abschnitt werden Zusammenhänge zwischen der Größe von U und der Struktur der verschiedenen gasförmigen Stoffe besprochen. So ist z. B. $\log U$ bei Paraffinen und Olefinen eine lineare Funktion der Anzahl der Kohlenstoffatome einer Molekül.

H. KAKIHANA, Nagoya: *Die Anwendung von Ionenaustauschern zum qualitativen Nachweise einiger Elemente*.

Farblose oder hellgelb gefärbte Anionenaustauscher werden zur Ausführung qualitativer Nachweise verwendet. Da die Konzentration der nachzuweisenden Ionen am Harz gewöhnlich erheblich größer ist als in der Lösung, ist die Empfindlichkeit des Nachweises größer. Durch Auswahl eines geeigneten Austauscher-

materials, Einstellen des p_H -Wertes innerhalb und außerhalb des Harzes und Imprägnieren eines Harzes mit einem bestimmten für das nachzuweisende Ion spezifischen oder selektiven Reagens können Störungen durch andere Ionen weitgehend ausgeschlossen werden. Als Anwendungsbeispiele werden die Nachweise für Co(II), Cr(VI) und Ge(IV) beschrieben. Zum Nachweise von Ge(IV) z. B. wird ein Anionenaustauscher-Harz (z. B. Dowex 1 X -1, -2 oder Amberlite IRA 411), das in der RCl-Form vorliegt mit Hämatoxylin imprägniert. Das durch Reagens gelb gefärbte Harz bringt man in kleiner Menge in den etwa 0,1 n salzauren Probetrophen. Es entsteht je nach der Menge des vorhandenen Germaniums eine braune bis rotviolette Färbung, 0,005 µg Germanium können noch erkannt werden. Störende Ionen, wie Fe(III), Bi(III), Al(III), Zn(II) und Cu(II), können z. T. dadurch beseitigt werden, daß man unmittelbar vor dem Zugeben des imprägnierten Harzes eine kleine Menge eines fein gepulverten stark sauren Kationenaustauschers (z. B. Dowex 50 X -10, -12 oder Amberlite IR -120) hinzugibt. Da hierdurch die H^+ -Ionen-Konzentration im Probetrophen so groß wird, daß die Farbentwicklung Germanium-Hämatoxylin nicht eintritt, beläßt man das mit Reagens getränktes Harz etwa 1/2 h in der Probelösung bis das Germanium an seiner Oberfläche adsorbiert ist und bringt es dann in ein Tröpfchen 0,1 n Salzsäure, in welcher die Farbentwicklung vor sich geht.

W. J. KIRSTEN, Uppsala: *Einige Ultramikromethoden in der quantitativen organischen Elementaranalyse*.

Der nach trockener Verbrennung und folgender Hydrierung des Schwefels quantitativ gebildete Schwefelwasserstoff wird in 1 ml 10 n Natronlauge absorbiert. Dann gibt man 2 ml 10 proz. Jodsäure-Lösung zu, wodurch beim Erwärmen der Sulfidschwefel quantitativ zu Sulfat oxydiert wird. Die dabei entstandene Jodid-Menge setzt sich bei anschließendem Ansäuern mit überschüssig vorhandener Jodsäure um unter Bildung von elementarem Jod, das mit CCl_4 ausgeschüttelt wird. Die Extinktion dieser Lösung wird gemessen, wobei, wenn nötig, mit CCl_4 verdünnt werden kann. 5 H_2S entsprechen hier 4 J_2 .

Empfindlicher ist folgende Arbeitsweise. Man löst elementares Jod in Kalilauge wobei es rasch in einander äquivalente Mengen an Jodat und Jodid disproportioniert. Erwärmte man diese alkalische Jodid-Jodat-Lösung mit Sulfid, so wird unter Oxydation des Sulfids eine diesem entsprechende Menge an Jodat zu Jodid reduziert. Säuert man nun an, so wird das gesamte Jodat sich mit dem vorhandenen Jodid zu elementarem Jod umsetzen. Eine dem vorher vorhanden gewesenen Sulfid entsprechende Jodid-Menge bleibt jedoch unverändert. Vertreibt man elementares Jod durch einen warmen Pentan-Gasstrom, so kann man anschließend das verbliebene Jodid durch Zugeben überschüssigen neuen Jodats zu elementarem Jod oxydieren, das nun mit CCl_4 extrahiert und kolorimetriert wird. 1 H_2S entspricht hier 4 J_2 . Das Verfahren erlaubt noch die Bestimmung von 0,5 µg S mit zufriedenstellender Genauigkeit.

Für die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wird die Probe zusammen mit einem Stück metallischen Kupfers unter reinem Sauerstoff in ein dünnes Quarzrohr eingeschmolzen. Beim Durchglühen des Rohres verbrennt die Substanz im Sauerstoff, dessen Überschuß mit dem Kupfer reagiert. Nach der Verbrennung sind die einzigen gasförmigen Stoffe Wasser, Stickstoff und Kohlendioxyd. Das Röhrchen wird im evakuierten Apparat über Quecksilber zerbrochen und das Volumen bei etwa 10 mm Hg gemessen (1), dann wird das Volumen bei Barometerdruck gemessen (2), etwas KOH in den Apparat gesaugt und erneut bei Barometerdruck das Volumen gemessen (3). Volumen (3) ist Stickstoff, (2) Kohlendioxyd + Stickstoff, (1) Kohlendioxyd + Stickstoff + Wasser. Bei Substanzmengen von 0,1–0,2 mg wurden Analysenfehler gefunden, wie sie wegen der Wägefehler bei der Einwaage erwartet werden mußten.

L. KOSTA und *J. HOSTE*, Gent: *Die Trennung kleiner Mengen Indium von Zink durch Verteilen zwischen zwei Flüssigkeiten*.

In (III) läßt sich durch Diäthyläther aus 4,5 m HBr leicht extrahieren. Unter diesen Bedingungen wird jedoch auch Zn(II) vom Diäthyläther merklich aufgenommen. Schüttelt man 10 ml einer wässrigen $ZnBr_2$ -Lösung, die 4 m an HBr ist, mit 10 ml Diäthyläther, so wird etwa 9 % des Zinks von der organischen Phase gelöst. (Dieser Wert ist doppelt so hoch wie der bisher in der Literatur angegebene). Der Verteilungskoeffizient für Zink ist im Konzentrationsbereich $9 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ Mol Zn/l praktisch konstant, bei weiter zunehmender Zn-Konzentration steigt er schwach an. Bei der Verwendung von Isopropyläther zur Extraktion zeigen sich bei den beiden betrachteten Elementen wesentlich größere Unterschiede in den Extrahierbarkeiten (s. Ta-

belle), wenn gleiche Volumina 0,1 m $ZnBr_2$ - bzw. $1,4 \cdot 10^{-4}$ m $InBr_3$ -Lösungen unterschiedlicher HBr-Konzentrationen und Isopropyläther angewendet wurden. Der Verteilungskoeffizient des $ZnBr_2$

HBr Mol/l	Zn % extr.	In % extr.
1	0,4	0,5
3	0,7	21
4	0,7	65
5	0,7	91
6	0,7	97
7	1,0	95
8	1,5	31

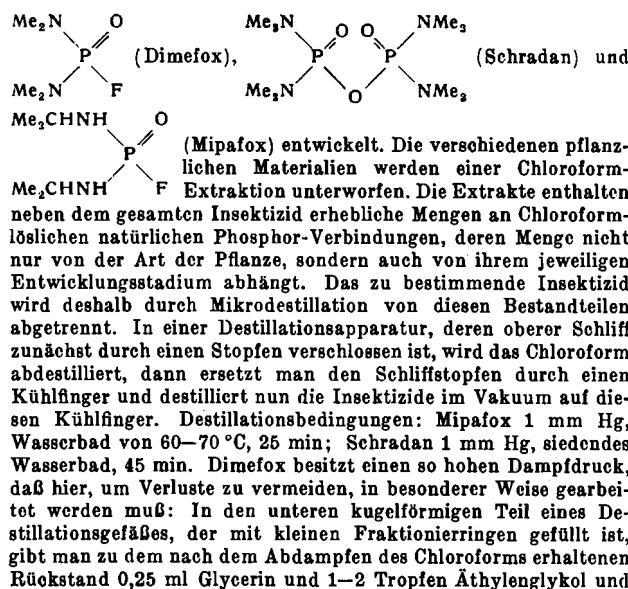
bleibt im Konzentrationsbereich $6,5 \cdot 10^{-4}$ bis 1 Mol/l praktisch konstant, während die extrahierte In-Menge bei einer Zunahme der In-Konzentration von $1,4 \cdot 10^{-4}$ auf 10^{-1} Mol In/l von 97,2% auf 99,3% ansteigt, wenn jeweils mit an HBr 6 m Lösungen gearbeitet wird. Aus stark konzentrierten $ZnBr_2$ -Lösungen, die 6 m an HBr sind, wird $InBr_3$ nur in wesentlich geringerem Ausmaß extrahiert, doch lassen sich aus einer an Br^- 8 m Lösung (4 m HBr + 2 m $ZnBr_2$), die $1,4 \cdot 10^{-4}$ Mol In/l enthält, 95% des Indiums durch einmalige Extraktion mit Isopropyläther abtrennen. Im Gegensatz zum Diäthyläther sind die Volumveränderungen der beiden Phasen bei der Anwendung von Isopropyläther nur gering. — Die Versuche wurden unter Verwendung von radioaktivem ^{65}Zn bzw. ^{114}In ausgeführt. Die Extraktion mit Isopropyläther wird als besonders geeignetes Trennungsverfahren bei der Bestimmung von Indium in metallischem Zink und in Zinkkonzentraten angesehen.

M. OOSTING, Rijswijk/Holland: Eine neue selektive und empfindliche Wismut-Bestimmung.

Gibt man zu 50–100 ml einer 1–2 n schwefelsauren Lösung, die 10–400 μ g Wismut enthält, 2 ml halbgesättigter wässriger SO_2 -Lösung, 3 ml 10 proz. KJ-Lösung und 5 ml einer 1 proz. Lösung von Bruin in 25 proz. Citronensäure-Lösung, so läßt sich eine gelb gefärbte Bruin-Wismut-Jodid-Verbindung mit Chloroform extrahieren. Die Extraktion ist gewöhnlich schon mit 2 mal 5 ml Chloroform vollständig. Die Extinktion des Extraktions wird bei 425 μ m gemessen. Sind die störenden Elemente Ag, Cu, Hg, Pb, Cd, Sb und Sn vorhanden, so wird zunächst das Wismut mit Hilfe von diäthyl-dithio-carbaminsaurem Natrium bei pH 11–12 mit Chloroform, bei Anwesenheit eines Überschusses von KCN, Komplexon und Tartrat zur Maskierung der Störelemente, durch Extraktion abgetrennt, dann der Extrakt zu 25 ml 2 n Schwefelsäure gegeben und schließlich das Chloroform verdampft, wobei das Wismut in die wässrige Phase übergeht, in der man es dann wie oben beschrieben bestimmt. Wismut läßt sich so mit guter Genauigkeit neben der 10^4 fachen Menge an Kupfer oder an Blei bestimmen.

I. OTTER, Chesterford Park, Essex: Methoden zur Rückstandsbestimmung von Insektiziden in pflanzlichem Material.

Es werden Methoden zur Bestimmung von



destilliert i. V. der Wasserstrahlpumpe 10 min aus einem auf 180 bis 200 °C erhitzten Heizbad. Die erhaltenen Destillate werden mit H_2SO_4 bzw. $HClO_4$ mineralisiert und aus dem kolorimetrisch bestimmten P-Gehalt die Menge an Insektizid berechnet. Ein Gehalt von $0,1 \cdot 10^{-4}$ % Insektizid läßt sich noch einwandfrei feststellen.

K. PETERS, Wien: Über die Anwendung des Gegenstromprinzips in der Mikrogasanalyse.

Es wird ein Apparat beschrieben, der gestattet, Gasmengen von weniger als 0,01 ml aus einem strömenden inerten Gas unter Verwendung möglichst geringer Mengen an Waschflüssigkeit zu absorbieren und so der quantitativen Bestimmung zuzuführen. Das Gerät besteht aus einem senkrecht stehenden Glasrohr von etwa 20 mm Durchmesser, an dessen innerer Wandung 10 kurze Glasspiralen, die den Rohrquerschnitt fast ausfüllen, übereinander festgeschmolzen sind. Das untere Ende jeder Spirale ist als Abtropfkörper ausgebildet. Am Kopfe dieses Absorptionsgefäßes wird aus einer Mikrobürette langsam das Absorptionsmittel einfließen gelassen, derart, daß am unteren Ende jeder Spirale ein Tropfen der Absorptionsflüssigkeit (für CO_2 z. B. eine mit Phenolphthalein rot gefärbte 0,01 n Na_2CO_3 -Lösung) hängt. Bei weiterem langsamem Zutropfenlassen der Absorptionsflüssigkeit wird der am oberen Glaskörper hängende Tropfen so groß, daß er abtropft und dann der am zweiten Glaskörper hängenden Tropfen verdrängt u.s.f. Die Tropfgeschwindigkeit der Absorptionsflüssigkeit kann man nun so einstellen, daß der unterste Tropfen farblos abfällt, während die höheren Tropfen zunehmend rot gefärbt sind. Durch die Spiralen wird die Absorptionsflüssigkeit auf eine große Oberfläche verteilt, wodurch eine quantitative Absorption des interessierenden Gases gewährleistet ist. Mit dieser Anordnung wurde z. B. die Oberflächentension frisch zerkleinerter Carbonat-Mineralien unterhalb 100 °C untersucht.

E. R. REICHL, Wien: Papierchromatographische Strukturanalyse. Bestimmung der Anzahl der Carboxyl-Gruppen in organischen Verbindungen.

Der Wert $R_M = \log \frac{R_f}{1 - R_f}$ nimmt innerhalb einer homologen Reihe von Glied zu Glied um einen bestimmten Betrag zu. Es wurde gezeigt, daß die Additivität der R_M -Werte nicht auf homologe Reihen beschränkt ist, sondern daß sämtliche Gruppen und strukturellen Eigentümlichkeiten einer Moleköl einem additiven Beitrag zu dem R_M -Wert des betreffenden Stoffes liefern. Danach müssen sich die R_f -Werte eines Stoffen aus der Struktur berechnen lassen, wenn man die Gruppenkonstanten kennt, die natürlich für jedes Lösungsmittel einen anderen Wert haben müssen. Hieraus ergibt sich prinzipiell die Möglichkeit einer papierchromatographischen Gruppenanalyse, nämlich dann, wenn Paare von Lösungsmittelgemischen gefunden werden, in denen sämtliche Gruppenkonstanten mit Ausnahme einer einzigen paarweise gleich oder sehr ähnlich sind. Man kann dann durch Vergleich der R_M -Werte in beiden Lösungsmitteln das Vorhandensein, das Fehlen und auch die Anzahl bestimmter Gruppen in der Moleköl erkennen. Solche Lösungsmittelpaare zu finden ist allerdings schwierig, denn eine Änderung des Lösungsmittels wirkt sich gewöhnlich nicht nur auf eine Gruppenkonstante allein aus. Es gelingt aber z. B. bei der Bestimmung der Anzahl der Carboxyl-Gruppen organischer Säuren die Änderung der anderen Konstanten gegenüber denen der zu bestimmenden Gruppe so klein zu halten, daß verlässliche Carboxyl-Gruppen-Bestimmungen bei allen bisher geprüften Verbindungen möglich waren, deren R_f -Werte in den angewandten Lösungsmitteln kleiner als 0,90 waren und die keine sterisch unmittelbar benachbarten Carboxyl-Gruppen enthielten. Als erstes Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus 3 Teilen Aceton und 1 Teil 0,5 n Essigsäure, als zweites ein Gemisch aus 3 Teilen Aceton und 1 Teil 0,5 n Ammoniumacetat-Lösung verwendet. Der Unterschied in den erhaltenen R_M -Werten wird dadurch erklärt, daß die Carboxyl-Gruppen in der sauren Lösung undissoziiert, in der neutralen hingegen ionisiert sind. Es wird mit eindimensionalen Chromatogrammen nach der aufsteigenden Methode gearbeitet. Die erhaltenen Schwankungen der ΔR_M -Werte sind zwar ziemlich groß, doch kommt es nicht zu Überschneidungen. Aminosäuren zeigen nach dieser Methode eine Carboxyl-Gruppe weniger an, als sie besitzen. Es läßt sich also dann nicht ohne Weiteres entscheiden, ob eine Carbonsäure mit n Carboxyl-Gruppen oder eine Aminosäure mit $n+1$ Carboxyl-Gruppen vorliegt. Durch Ersetzen des Lösungsmittels 1 durch ein Gemisch aus 2 Teilen Essigester, 1 Teil Eisessig und 1 Teil Wasser lassen sich aber auch die Carboxyl-Gruppen der Aminosäuren vollständig erfassen. Das Prinzip der Methode scheint bei Anwendung anderer Lösungsmittelkombinationen auch auf die Bestimmung anderer Struktur-einheiten organischer Moleköl anwendbar zu sein.

Die thermische und chemische Stabilität organischer perfluorierter Verbindungen erfordert zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor besondere analytische Verfahren. Die Verbrennung im Sauerstoff-Strom über Kupferoxyd oder Quarz und Platin bei 950 bzw. 1000 °C gibt zu niedrige Kohlenstoff-Werte, während die zu brauchbaren Werten für Kohlenstoff führende Verbrennung über Quarz und Platin bei 1200 °C eine ziemliche Belastung der Verbrennungsrohre bedeutet. Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich aber durch Verbrennen im Sauerstoff-Strom schon bei niedrigeren Temperaturen bestimmen, wenn folgende Rohrfüllungen angewendet werden, die man auf den angegebenen Temperaturen halten muß. (1) 5 cm Ag bei 950 °C; (2) 16 cm 3 MgO-Al₂O₃, 2 cm Ag bei 950 °C; (3) 4 cm Ag, 4 cm PbO₂ bei 450 °C; (4) 3 cm Ag, 2 cm PbO₂, 3 cm Ag bei 180 °C. Die Probe selbst wird dabei im Sauerstoff-Strom auf 950–1000 °C erhitzt. Als Testverbindungen wurden (C₄F₉)₂O und o-C₆F₅O verwendet. Verbindungen, die zusätzlich Elemente wie N, P, S, Cl, Br enthielten, gaben ebenfalls korrekte Resultate.

Zur Bestimmung des Fluors werden die Substanzen mit metallischem Natrium in einer Nickelbombe aufgeschlossen. Es wird eine Blei- oder Kupferdichtung verwendet. Der untere Bombenteil wird mit einem Gläschen 20 sec auf Rotglut erhitzt. Das gebildete Fluorid wird in üblicher Weise mit Thoriumnitrat-Lösung titriert.

Phosphor, Chlor, Brom, Jod und Schwefel lassen sich im Anschluß an einen Aufschluß nach Carius bestimmen. Bei der Stickstoff-Bestimmung versagt die Methode nach Kjeldahl, hingegen ist die Bestimmung nach Dumas ohne Schwierigkeiten möglich. Die Sauerstoff-Bestimmung ist bisher nicht in befriedigender Weise gelungen; die Methode nach Unterzaucher gibt viel zu hohe Werte.

H. SPITZY und H. LIEB, Bad Hall: *Zur Methodik der Blutjodbestimmung*.

Die Blutjodbestimmung nach Klein¹⁾ wurde unter Verwendung von radioaktivem ¹³¹I kontrolliert. Hierbei wurde gefunden: 1.) die Blutjodbestimmung durch photometrische Auswertung des katalytischen Einflusses von Jodid auf die Entfärbung von Ce(IV)-Sulfat-Lösungen durch arsenige Säure entspricht den gestellten Anforderungen. Es sind noch 0,002 µg Jodid in 6 ml bestimmbar. 2.) Bei der Destillation der Aufschlußlösung, wie sie nach Veraschen der Substanz mit Schwefel- und Chromsäure und anschließender Reduktion des entstandenen Jodats mit phosphoriger Säure vorliegt, wird in dem von Klein nach einer Destillationsdauer von 15 min vorgeschriebenen Volumen des Destillats von 10–12 ml nur 79 % der vorgegebenen Jod-Menge (0,2–20 µg markierter Jodid) gefunden. Die fehlenden 21 % haften teils an den Wandungen der Glasapparatur, zum größten Teil dagegen befinden sie sich noch in der Versuchslösung, aus der bei fortgesetzter Destillation in gleichbleibendem Tempo weiteres Jodid abdestilliert werden kann. Erhöhter Zusatz von phosphoriger Säure oder Verwendung anderer Reduktionsmittel waren ohne Einfluß. Zur Füllung des Absorptionsgefäßes reicht Natronlauge allein aus, sie bewirkt vollständige Absorption des Jods in der Vorlage. Es wird vorgeschlagen, in 15 min 18–19 ml abzudestillieren und dem dann gefundenen Wert 10 % zuzurechnen. 3.) Wasserstoffperoxyd erhöht nicht die Menge des überdestillierenden Jodids, sondern verhindert nur das Übergehen unbekannter, die Jod-Katalyse störender Substanzen. Wasserstoffperoxyd macht auch die Zugabe eines organischen Trägers (gewöhnlich Glykokoll) bei der Jod-Bestimmung in stark Wasser-haltigen Substanzen unnötig. 4.) Bei der sauren, offenen Veraschung mit Schwefel- und Chromsäure treten auch bei stark Wasser-haltigen Materialien, selbst wenn schließlich bis auf 250 °C erhitzt wird, keine Jod-Verluste auf. Dabei ist es gleichgültig, ob das Jod in organischer oder in anorganischer Bindung vorliegt. Analysenergebnisse bestätigen als Normalwerte des Gesamtjods im Serum 4–10 µg%, von denen 3,5–8 µg% durch Trichloressigsäure fällbar sind.

W. SCHÖNIGER, Basel: *Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen*.

Die zu analysierende Substanz wird in ein Stück aschefreien Filterpapiers eingewickelt und diese Rolle in ein, zu einem schmalen U gebogenen, an einem Platindraht befestigten Platinnetz ein-

geklemmt. Man bringt alles in einen mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben und verbrennt dort. Die Verbrennungsprodukte werden entweder in Natronlauge oder in Wasser absorbiert. Der Gehalt der zu bestimmenden Elemente wird maßanalytisch ermittelt. Bei geringstem apparativen Aufwand sind so Bestimmungen der genannten Elemente bei Einwaagen von einigen Milligrammen Substanz mit einer Genauigkeit von ± 0,3 % möglich.

G. SVENSSON, Stockholm: *Bestimmung von Absorption und Brechungsindex extrem hochabsorbierender Lösungen im Mikromßstab*.

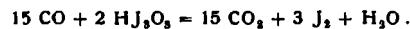
Die benutzte Küvette besteht aus einer plakonvexen Linse von bekanntem Krümmungsradius, die sich auf einer planparallelen Platte befindet. An den Berührungsrand beider wird die zu untersuchende Lösung gebracht. Weil die Schichtdicke der Lösung variiert, muß die Lichtabsorption an einer sehr kleinen Meßfläche gemessen werden. Mit einem Mikrospektrophotometer werden Flächen von nur wenigen µ² ausgebendet. Man führt eine größere Zahl von Messungen längs einer Linie aus, die durch die optische Achse der Linse geht und bekommt eine Extinktionskurve, die symmetrisch zur optischen Achse verläuft. Die Extinktion einer Lösung kann, bei Verwendung von weniger als 0,1 µl Probelösung, im Bereich einer Extinktion zwischen 0,01 und 5 per µ mit einer Genauigkeit bestimmt werden, die besser als ± 1 % ist. Eine Kontrolle der Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes für einen bestimmten Fall ist möglich. Mit der gleichen Anordnung kann auch der Brechungsindex von Lösungen bestimmt werden und zwar mit Hilfe der Newtonschen Ringe, die in der Linsenküvette sichtbar sind, wenn diese aluminisiert oder verlbert ist. Die Genauigkeit der Bestimmung des Brechungsindex ist besser als 0,005, die benötigte Substanzmenge weniger als 0,1 µl. Es kann sowohl im UV wie auch im sichtbaren Lichte gemessen werden.

H. FLASCHKA, Graz: *Extraktionsanalytische Verwendung des unsulfonierten Eriochromschwarz T*.

Ebenso wie Eriochromschwarz T bildet auch die entsprechende nicht sulfonierte Verbindung mit einer Reihe von Metall-Ionen stabile Komplexe. Die so entstehenden Verbindungen sind wegen des Fehlens der Sulfon-Gruppen in Wasser weniger löslich als die entsprechenden Komplexe mit Eriochromschwarz T. Sie lassen sich daher unter Verwendung von Butanol aus ammoniakalischen Lösungen extrahieren. Die Versuche zeigen, allerdings nur qualitativ, daß eine Extraktion der zweiwertigen Metall-Ionen und außerdem von Indium und Gallium möglich sein sollte.

J. UNTERZAUCHER, Leverkusen: *Kristallisierte Anhydrojodsäure, HJ₂O₃, als Oxydationsmittel bei der direkten Sauerstoff-Mikrobestimmung in organischen Substanzen*.

Das Verfahren des Vortr. zur direkten Mikro-Sauerstoff-Bestimmung an Wasserstoff-haltigen Substanzen ergibt nur dann richtige Werte, wenn als Oxydationsmittel Anhydrojodsäure verwendet wird. Jodperoxyd liefert insbes. bei Wasserstoff-haltigen Substanzen z. T. um mehrere Prozente zu hohe Sauerstoff-Werte. Die Umsetzung verläuft nach dem Schema:



Wegen der Bedeutung des Reinheitsgrades der Anhydrojodsäure wurde ein Verfahren zur Herstellung sehr reiner kristalliner Anhydrojodsäure durch Umkristallisieren der käuflichen aus siedender 60 proz. Salpetersäure ausgearbeitet. Grelles Tageslicht, Feuchtigkeit und Staub sind bei der Herstellung auszuschließen. Bei Aufbewahrung im Vakuumexsikkator über P₂O₅ und KOH zeigt das Präparat auch nach Jahren keine Veränderung. Verwendet werden nur Präparate, die bei der Gebrauchstemperatur ihr weißes Aussehen behalten; mit diesen erhält man ohne Abzug eines Blindwertes korrekte Sauerstoff-Werte. Bei unzerbrochenen Kristallen wurde bisweilen eine beschränkte Reaktionsfähigkeit mit CO beobachtet. Solche Füllungen können durch mehrtägiges Erhitzen auf 150 °C aktiviert werden. Füllungen mit mechanisch zerbrochenen Kristallen waren dagegen stets vollkommen reaktionsfähig.

[VB 723]

¹⁾ Biochem. Z. 322, 388 [1952].