

Lösungen: $\sim 0,01$ n Thoriumnitrat-Lösung: 1,74 g kristallisiertes Thoriumnitrat, 1000 cm³ H₂O. Natriumalizarinsulfonat-Lösung: 0,05proz. wäßrige Lösung; $\sim 0,25$ n HCl; $\sim 0,1$ n NaOH.

Vergleichsprobe: Man gibt in mindestens 3 Reagenzgläser je 10 cm³ H₂O, 0,1 cm³ Natriumalizarinsulfonat-Lösung, 0,05 cm³ NaOH-Lösung, 0,15 cm³ HCl-Lösung und 0,01 cm³ Thoriumnitrat-Lösung, vergleicht sie im Komparator untereinander und wählt diejenige mit dem mittleren Farbton als Vergleichsprobe. Die Vergleichsprobe wird täglich neu hergestellt.

Zu analysierende Probe: Zu einer Mischung von 10 cm³ des H₂SiF₆-haltigen Destillats, 0,1 cm³ Natriumalizarinsulfonat-Lösung, 0,05 cm³ 0,1 n NaOH, 0,15 cm³ 0,25 n HCl, wird mit einer 0,1 cm³ fassenden Mikropipette Thoriumnitrat-Lösung bis zur Farbgleichheit mit der Vergleichsprobe gefügt.

Eichkurve und Genauigkeit

Bild 2 gibt die mit bekannten F-Mengen, die den Analysengang unter den normierten Bedingungen durchlaufen haben, erhaltene Eichkurve zwischen Thoriumnitrat-Verbrauch und F-Gehalt wieder. Der positive Ordinatenab-

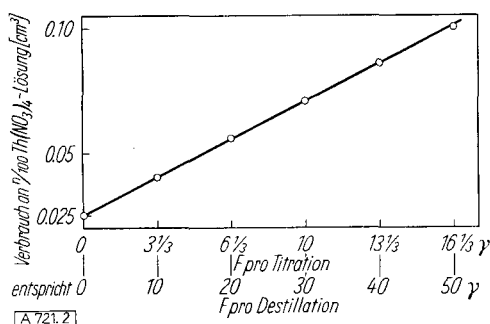


Bild 2

Eichkurve zwischen Thoriumnitrat-Verbrauch und bekannten F-Mengen, die den Analysengang unter den normierten Bedingungen durchlaufen haben. Der Ordinatenabschnitt ist durch den Eigenfluorgehalt des Hydroxylapatits und des Aufschlußmittels gegeben, der bei diesem Verfahren in die Eichung einbezogen wird.

schnitt ist im wesentlichen durch den Eigenfluorgehalt des Hydroxylapatits und den der Schwefelsäure bestimmt. Die strenge Linearität, die bis zu F-Gehalten von 100 γ pro Destillation verfolgt wurde, beweist, daß Gleichung (7) gültig ist und damit der theoretische Ansatz, der zu ihr führt. Sie erlaubt es ferner grundsätzlich, die Eichkurve aus zwei Eichpunkten aufzustellen, einmal mit dem Nullwert (ohne zusätzliche F-Mengen beladener Hydroxylapatit), das andere Mal mit einer bekannten F-Menge von etwa 50 γ. Die Punkte in Bild 2 sind die Mittelwerte aus 4 Einzelmessungen. Eine Statistik über eine größere Zahl von Einzelmessungen ergab einen nahezu gleichen absoluten Betrag des nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten mittleren Fehlers der Einzelmessung m über den ganzen Bereich der Eichkurve. Von sorgfältig arbeitenden Beobachtern wurde im Mittel der Wert $m = \pm 0,85 \gamma F$ erreicht. Die Streuung bei den Titrationen ist zu vernachlässigen, dagegen streuen die Meßwerte zwischen den einzelnen Destillationen etwas stärker. Konstante Siedetemperatur durch richtiges und schnell nachregulierbares Einstellen des Dampfstromes, sowie möglichst trägheitsarme Regulierbarkeit der Wärmeverlustkompensation am Kjeldahl-Kolben reduzieren m merklich. Bei 50 γ F pro Destillation, ein Bereich, der wegen des konstanten Absolutbetrages von m angestrebt werden sollte, ergibt sich der relative mittlere Fehler der Einzelmessung mit dem oben angegebenen Wert von m zu $\pm 1,7\%$. Bei 5 Destillationen ($n = 5$) wird

$$M = \frac{m}{\sqrt{n}}$$

also der mittlere Fehler des Mittels $M = \pm 0,8\%$. Von systematischen Fehlern ist das natürlich auch noch kleineren F-Mengen anpaßbare Verfahren offensichtlich frei.

Eingegangen am 20. Februar 1956 [A 721]

Heißchromatographie

Chromatographie mit siedenden Lösungsmitteln

Von Priv.-Doz. Dr. RICHARD MEIER und Dipl.-Chem. J. FLETSCHINGER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, bei Siedetemperatur der Lösungsmittel zu chromatographieren. Sie eignet sich vor allem für schwerlösliche Verbindungen wie annellierte Kohlenwasserstoffe. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an der Trennung von Anthracen und Anthrachinon in siedendem Toluol an Aluminiumoxyd gezeigt.

Die Chromatographie schwerlöslicher Verbindungen, z. B. höher annellierter Kohlenwasserstoffe, macht erhebliche Schwierigkeiten. Zur vollständigen Auflösung, die ja für die Chromatographie notwendig ist, werden große Lösungsmittelmengen benötigt, wodurch nicht nur die Chromatographie sehr lange dauert, sondern auch die Trennschärfe infolge der großen Verdünnung leidet. Um aus konzentrierteren Lösungen chromatographieren zu können, ist es notwendig, die Temperatur zu erhöhen, da hierdurch die Löslichkeit gerade bei Kohlenwasserstoffen sehr stark ansteigt. Es ist jedoch erforderlich, Säule und Vorratsgefäß auf genau gleicher Temperatur zu halten¹⁾. Dadurch wird das Verfahren aber umständlich und kompliziert. Man kann diese Nachteile umgehen, indem man mit siedendem Lösungsmittel chromatographiert und das Rohr durch den aufsteigenden Dampf auf konstanter Temperatur hält.

¹⁾ G. Schramm u. J. Primosigh, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 373 [1943].

Das Chromatographierohr (A) befindet sich in einem 1–2 cm weiteren Mantelrohr (B), das unten mit einem Normalschliff für den Lösungsmittelkolben versehen ist. Zur besseren Isolierung wird das äußere Rohr mit einer Filterschicht beklebt und ein etwa 1 cm breiter Längsschlitz zur Beobachtung frei gelassen. Die Säule sitzt auf drei Glaszapfen (C) in der Verengung des Mantels auf und wird oben entsprechend senkrecht gehalten. Am Kopf befindet sich ein kleiner Einhängekühler (F), der in einem Kork verschiebbar angebracht ist, so daß sein unteres Ende jeweils mit der Oberkante des Chromatographierohres abschließt. Am unteren Schliff wird der Kolben (H) mit dem Lösungsmittelvorrat angebracht. Da das System völlig geschlossen ist, läßt sich sehr leicht unter Schutzgas arbeiten. Das Lösungsmittel zirkuliert, so daß nur geringe Mengen benötigt werden; dies ist für das spätere Aufarbeiten von großem Vorteil. Der Lösungsmittelvorrat muß erst gewechselt werden, wenn eine neue Zone im Durchlauf erscheint. Die Substanz wird in festem Zustand auf den

Kopf der Säule aufgetragen, und fließt als nahezu gesättigte Lösung in die Säule.

Reinigung von Anthracen

Ein 40 cm langes Chromatographierohr (3 cm \varnothing) wird auf 30 cm Länge mit Aluminiumoxyd gefüllt. Auf dem Aluminiumoxyd befindet sich eine Porzellan-Filterplatte, die mit einer 3–4 cm hohen Schicht von Glasperlen (2–3 mm Durchmesser) bedeckt ist. Auf die Glasperlen bringt man 5 g technisches Anthracen und deckt mit einer Glaswollschicht, Porzellan-Filterplatte und darauf wieder mit einer 3 cm-Schicht Glasperlen ab. Die Füllung soll 8–10 cm unter dem oberen Rande des Chromatographierohres enden, damit Unregelmäßigkeiten in der Heizung durch

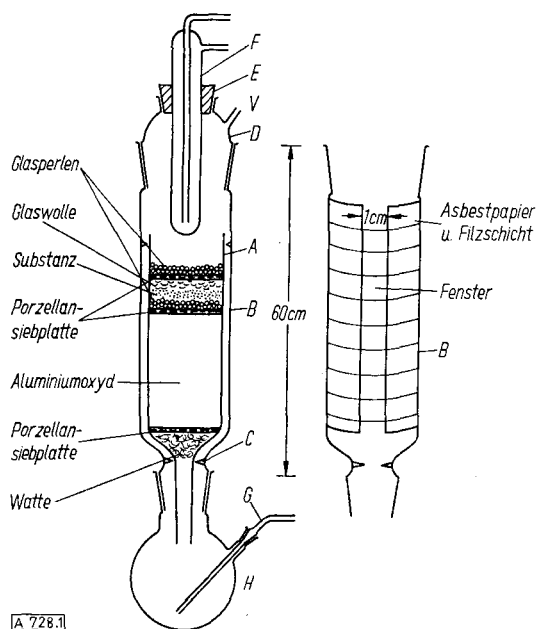


Bild 1. Anordnung zur Heißchromatographie

eine genügend hohe Flüssigkeitsschicht abgefangen werden können. Durch den zweiten Hals (G) des mit 250 cm³ Toluol gefüllten Kolbens wird ein schwacher CO₂-Strom geleitet, um Photooxydation während der Chromatographie

zu verhindern. Die Heizung des Kolbens wird nun so einreguliert, daß sich ständig eine 3–4 cm hohe Flüssigkeitsschicht auf der Chromatographiesäule befindet. Kurz bevor die tiefblau fluoreszierende Zone des Anthracens am unteren Ende der Säule erscheint, wird der Kolben gewechselt. Zweckmäßigerweise heizt man das frische Toluol auf 90–100 °C vor, um eine längere Unterbrechung der Chromatographie zu vermeiden. Nach etwa 2 h ist das Anthracen völlig durch die Säule durchgewaschen. Man läßt erkalten und gewinnt durch Einengen des Lösungsmittels 4 g reines Anthracen vom Schmelzpunkt 217 °C. Entsprechend lassen sich Chrysen und Tetracen reinigen. Sehr leicht gelingt die Trennung der Kohlenwasserstoffe von ihren Chinonen. Es wurden z. B. 3 g Anthracen und 1 g Anthrachinon gemischt und aus Toluol heißchromatographiert. Aus dem Durchlauf wurden durch Abdestillieren des Lösungsmittels 2,9 g Anthracen vom Fp 217 °C isoliert. Die oberste Schicht der Säule lieferte durch Eluieren mit Toluol-Äthanol im Heißextraktor 0,9 g Anthrachinon vom Fp 286 °C. Ein entsprechender Versuch mit 3 g Chrysen und 0,5 g Chrysenchinon ergab 2,95 g Chrysen vom Fp 256 °C und 0,44 g Chrysenchinon vom Fp 236 °C.

Eine Trennung der Kohlenwasserstoffe selbst gelingt auch nach diesem Verfahren nur teilweise, da sich die Adsorptionsaffinitäten kaum unterscheiden. Bei der Heißchromatographie werden die Substanzen erst während der Chromatographie in Lösung gebracht, so daß eine gewisse Auftrennung bereits vor dem Einlaufen in die Säule eingetreten ist. Gegenüber dem üblichen Verfahren liegen sehr viel höhere Konzentrationen vor, was für eine Trennung immer günstig ist. Bei einer Mischung von Anthracen und Tetracen addieren sich diese beiden Effekte. Chromatographiert man z. B. eine Mischung von 2 g Anthracen und 0,5 g Tetracen nach dem oben angegebenen Verfahren, so erhält man als Durchlauf bereits weitgehend reines Anthracen; die Hauptmenge des Tetracens verbleibt im Kopf der Säule. Durch Wiederholen des Verfahrens jeweils mit dem Durchlauf und dem Eluat der obersten Zone erhält man etwa 1 g reines Anthracen vom Fp 217 °C und 0,15 g reines Tetracen vom Fp 357 °C.

Eingegangen am 18. April 1956 [A 728]

Zuschriften

Über die Polymorphie des Germaniumdioxids

Von Doz. Dr. ANNELORE PFLUGMACHER
und INGE KELLERMANN*)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T.H. Aachen

Bei Überführungsmessungen an wäßrigen GeO₂-Lösungen in Glasgefäßen wurde beobachtet, daß das GeO₂, welches durch Eindampfen der Kathodenraumflüssigkeit entsteht, nach anschließendem Glühen der grauen, unlöslichen Modifikation vom Rutil-Typ angehört, während das aus dem Anodenraum auf gleiche Weise gewonnene GeO₂ die übliche lösliche Form darstellt. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung ergab, daß die durch den Stromfluß im Kathodenraum angereicherten Alkalispuren für die Umwandlung verantwortlich zu machen sind.

Versuche, bei denen zu molekulardispersen GeO₂-Lösungen entweder KOH oder NaOH bis zum p_H-Wert 7 hinzugefügt wurde, ergaben nämlich beim Eindampfen und anschließendem Glühen ebenfalls vollständige Umwandlung in die graue Modifikation. Diese Methode zur Darstellung des unlöslichen grauen GeO₂ stellt gegenüber den bisher bekannten Verfahren eine wesentliche Vereinfachung dar.

J. H. Müller und H. R. Blank¹⁾ konnten das unlösliche GeO₂ nur mit maximal 15proz. Ausbeute gewinnen, wenn sie wäßrige

*) Teilw. Auszug der Dissertation I. Kellermann, Aachen 1956.

¹⁾ J. H. Müller u. H. R. Blank, J. Amer. chem. Soc. 46, 2358 [1924].

Lösungen von GeO₂ sehr langsam eindampften und das ausgeschiedene GeO₂ mehrere Stunden auf 380 °C erhitzen. Eine bessere Umwandlung gelang R. Schwarz und E. Haschke²⁾ dadurch, daß sie durch Eindampfen gewonnenes und bei 380 °C geglühtes GeO₂ mit gesättigter Ammoniumfluorid-Lösung durchfeuchteten und nochmals 4 h auf dieselbe Temperatur erhitzen. Bei Wiederholung dieser Operation gelang schließlich vollkommene Umwandlung.

Unsere Versuche werden fortgesetzt. An anderer Stelle wird hierüber ausführlich berichtet werden.

Eingegangen am 11. Mai 1956 [Z 328]

Bildung substituierter 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene

Von Prof. Dr. H. BEYER und Dipl.-Chem. TH. PYL

Aus dem Institut für organische Chemie der
Universität Greifswald

Beim Umsetzen von ω -Bromacetophenon mit Aminoguanidin in alkoholischer Bromwasserstoffsäure entsteht das Hydrobromid des ω -Bromacetophenon-guananyl-hydrazons (Fp 198 °C). Suspended man dieses Salz in absolutem Methanol und versetzt mit schwachen Basen (wasserfreiem Natriumacetat oder Ammoniak)

²⁾ R. Schwarz u. E. Haschke, Z. anorg. allg. Chem. 252, 170 [1943].