

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

Reinigung von Anthracen

Ein 40 cm langes Chromatographierohr (3 cm Ø) 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 Glaswolleschicht, 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

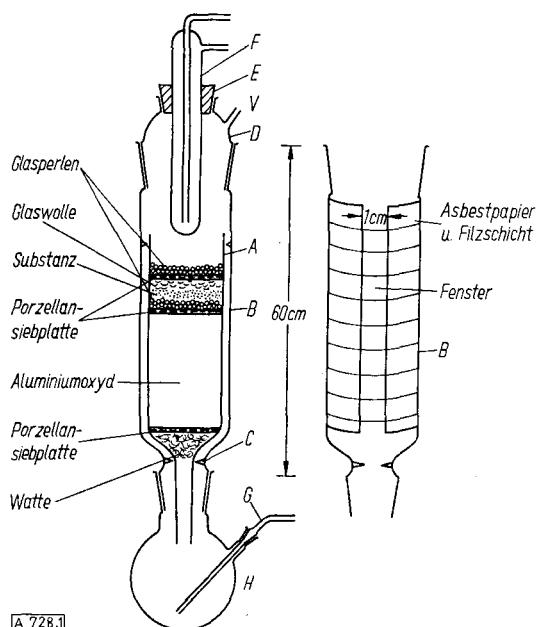


Bild 1. Anordnung zur Heißchromatographie

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 eingestellt, 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. Zweckmäßigerverweise 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 Abdampfen 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 Chrysanthinon ergab 2,95 g Chrysen vom Fp 256 °C und 0,44 g Chrysanthinon 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 Auf trennung 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 Germaniumdioxyds

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 Glasgefäß wurde beobachtet, daß das GeO₂, welches durch Eindampfen der Kathodenraumflüssigkeit entsteht, nach anschließendem Glühen der grauen, unlöslichen Modifikation vom Rutile-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 angeregerten Alkalispluren für die Umwandlung verantwortlich zu machen sind.

Versuche, bei denen zu molekulardispersen GeO₂-Lösungen entweder KOH oder NaOH bis zum pH-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 15 proz. Ausbeute gewinnen, wenn sie wäßrige

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

¹⁾ J. H. Müller u. H. R. Blank, J. Amer. chem. Soc. 66, 2358 [1924].

Lösungen von GeO₂ sehr langsam eindampften und das ausgeschiedene GeO₂ mehrere Stunden auf 380 °C erhitzten. 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 erhitzten. 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-guanyl-hydrazons (Fp 198 °C). Suspensionsiert 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].