

XV. Kongreß für analytische Chemie der IUPAC

9.-16. September 1956 in Lissabon

1000 Teilnehmer aus rund 40 Ländern waren zu diesem Kongreß zusammengekommen. Es wurden folgende Plenar-Vorträge gehalten: *A. Tiselius* (Schweden): *L'analyse des systèmes macromoléculaires et colloïdaux par quelques méthodes physicochimiques*. — *A. J. P. Martin* (England): *Gas-Liquid Chromatography*. — *I. M. Kolthoff* (USA): *Interpretation of Acid-Base Titration in Glacial Acetic Acid*. — *F. Burriel Martí* (Spanien): *Problèmes actuels que présente la chimie analytique des traces de quelques éléments*. — *G. Charlot* (Frankreich): *Réactions analytiques chimiques et électrochimiques*. Sie sollen gesammelt im Verlag Birkhäuser (Basel) erscheinen. Ferner wurden rund 370 Kurzvorträge gehalten, die in folgende Abteilungen gegliedert waren: Mikrochemische Methoden; biochemische Methoden; elektrische Methoden; optische Methoden; radiochemische Methoden; organische Komplexe; Absorptions- und Verteilungsmethoden; Normung der Methoden und verschiedene Anwendungen; Allgemeines. Über die Fortschritte dieser Gebiete wurde jeweils zusammenfassend in einem Abteilungsvortrag berichtet. Auch diese Abteilungsvorträge sollen im Verlag Birkhäuser erscheinen. An dieser Stelle seien nur einige Kurzvorträge referiert:

MARGARET R. ENGLISH und J. K. FOREMAN, Sellafield (Cumberland): *Die Anwendung der Verteilungschromatographie speziell auf Plutonium.*

Die Verteilungschromatographie auf Papierstreifen wurde erfolgreich zur Trennung des 3-, 4- und 6-wertigen Plutoniums sowie zur Trennung des Plutoniums von den höheren Actiniden angewandt. Die einzelnen Zonen wurden entweder direkt durch Besprühen mit Kaliummeisen(II)-cyanid-Lösung (Nachweisgrenze 5 μg Pu) sichtbar gemacht oder auf Grund ihrer Radioaktivität nachgewiesen. Letzteres gelang mit Hilfe eines automatischen α -Szintillationszählers bzw. mit Ilford-Kernemulsion-Photoplatten.

Plutonium(IV) und Plutonium(VI) ließen sich vorzüglich mit n-Butanol/3n Salzsäure trennen (R_f -Werte 0,06 und 0,30). Es wurden keine Wertigkeitsänderungen während des Auftragens der Probelösung und dem Trocknen der Probe beobachtet, so daß das Verfahren eine quantitative Methode zur Bestimmung der Wertigkeiten für den Fall darstellt, daß nicht genügend Probenmaterial für spektrophotometrische Messungen vorhanden ist.

Plutonium(III) und Plutonium(IV) ließen sich durch eine Mischung aus Äthylacetat und konzentrierter Salzsäure ($>9n$) trennen. Durch Änderung des Mischungsverhältnisses lassen sich die R_f -Werte in weiten Grenzen variieren: R_f 0,10–0,76 für Pu(III) und 0,50–0,80 für Pu(IV). Die Trennung gelingt weniger befriedigend und ist nicht quantitativ.

Die „polymere“ (kolloidale) Form des Plutoniums(IV) kann von Pu^{4+} bequem abgetrennt werden, da sie mit n-Butanol/3n Salzsäure bzw. verd. wässrigen Säuren auf der Startlinie zurückbleibt.

Eine Mischung aus Äthylacetat (85), konz. Salpetersäure (10) und 5 proz. Natriumnitrit-Lösung (5) überführt Plutonium in den 4-wertigen Zustand. Derart kann es (R_f 0,98) von den höheren Actininen getrennt werden, welche als Einzelzone im 3-wertigen Zustand bleiben (R_f 0,04).

R. FAUSS, Leverkusen: Eine kolorimetrische Titrationsmethode zur Präzisionsbestimmung von absorbierenden Stoffen im UV-Spektralbereich.

An Hand der Fehlerfunktion für lichtelektrische Messungen wurde gezeigt, daß sich bei kolorimetrischen Bestimmungen eine optimale Genauigkeit durch Einstellung der Probelösung auf Konzentrationsgleichheit mit einer Standardlösung bekannter Konzentration des zu bestimmenden Stoffes erreichen läßt.

Bei der vorgeschlagenen kolorimetrischen Titrationsmethode wird zu einem bekannten Volumen der Probelösung in einer Titrationsküvette so viel Lösungsmittel zutitriert, bis die Durchlässigkeit einer in der gleichen Küvette vorgelegten, konzentrationschwächeren Standardlösung erreicht ist. Die Standardlösung braucht vor dem Einbringen der Probelösung nicht aus der Küvette entfernt zu werden. Der %-Gehalt der zu bestimmenden Substanz ergibt sich aus der Konzentration der Standardlösung, der Gesamtkonzentration der Probelösung und aus den Volumina von Probelösung und zutitriertem Lösungsmittel. Besonders einfach wird die Berechnung, wenn die Gesamtkonzentration der Probelösung stets auf ein Vielfaches der Konzentration der Standardlösung eingestellt wird und das in die Titrationsküvette einpipettierte Volumen dieser Probelösung ein dem Vielfachen entsprechender Teil von 100 ist. Der %-Gehalt der Probe ergibt sich dann aus der Summe der Volumina der einpipettierten Probelösung (konstant) und des zutitrierten Lösungsmittels.— Als Beispiel einer Ana-

lyse nach der kolorimetrischen Titrationsmethode wurde die Gehaltsbestimmung von Anthracen in unreinem Anthracen angeführt. Die begleitenden Verunreinigungen Carbazol und Phenanthren lassen sich nach der Anthracen-Bestimmung durch ein Kompressionsverfahren ebenfalls kolorimetrisch bestimmen.

Die kolorimetrische Titrationsmethode bietet nicht nur den Vorteil der größeren lichtelektrischen Meßgenauigkeit, die eine Differentialmethode mit sich bringt, sondern schaltet auch eine Reihe von weiteren Fehlern aus. Die Gültigkeit des *Lambert-Bouger-Beersens* Gesetzes braucht nicht berücksichtigt zu werden. Streulicht sowie große Halbwertsbreite des Meßlichtes, verursachen keine systematischen Fehler, sondern nur eine geringere Empfindlichkeit. Die Einstellgenauigkeit der Meßwellenlänge am Spektralphotometer wirkt sich ebensowenig auf die Genauigkeit des Resultates aus wie Schichtdickenfehler oder eine optische Verunreinigung der Kuvette.

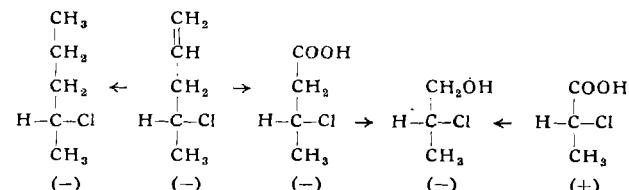
H. GYSEL und K. HAMBERGER, Basel: Die Mikromolekulargewichts-Bestimmung gelöster Substanzen durch direkte Dampfdruck-Messungen.

Jeweils gleiche Mengen (0,1 ml oder 0,05 ml) des Lösungsmittels und einer 3—10 proz. Lösung der zu untersuchenden Substanz werden in je eine der Flüssigkeitskammern der einfachen Doppelapparatur eingebbracht und mit Quecksilber luftfrei eingeschlossen. Die beiden Flüssigkeitskammern taucht man in ein Flüssigkeitsbad (Wasserbad), dessen Temperatur durch ein Kontaktthermometer-Relais-System völlig konstant gehalten wird. Die sich einstellenden Dampfdrucke werden mit Hilfe von Quecksilber-Manometern gemessen. Die Versuchs-Temperaturen werden so gewählt, daß sie wesentlich über dem Siedepunkt der verwendeten Lösungsmittel liegen. Zwar erhält man auf diese Weise sehr hohe Dampfdrucke (1,5—2,5 atm), aber auch bemerkenswert hohe Dampfdruck-Differenzen zwischen Lösungsmittel und Lösung. Eine weitere Steigerung dieser Dampfdruckdifferenzen wird dadurch erreicht, daß die Konzentration der Lösung während der Messung durch Verdampfen eines Teiles des Lösungsmittels erhöht wird. Die Dampfdruckdifferenzen haben meistens eine Größe von 50 bis 200 mm und können sehr genau gemessen werden. Durch exaktes Einhalten der Versuchsbedingungen sind die Effekte reproduzierbar. Selbstverständlich werden bei der Ermittlung der Lösungsmittel-Konstanten die genau gleichen Bedingungen eingehalten. Die Bestimmungen werden unabhängig vom Barometerstand ausgeführt. Die Anwendungsbreite der Methode und deren Leistungsfähigkeit ist sehr groß, die Genauigkeit bemerkenswert. Es werden Substanzmengen von 3—10 mg benötigt, die wieder zurückgewonnen werden können. Die Methode ist einfach und noch entwicklungsfähig. (Eine Differentialmethode wird z. Zt. erarbeitet). Die Genauigkeit der Methode kann noch weiter gesteigert werden, wenn der Komplex von physikalischen Fragen, die mit dieser Bestimmung zusammenhängen, gelöst ist. (Der Einfluß von Oberflächenspannung und Kohäsion auf den Dampfdruck ist bereits von beachtlicher Größe.)

W. SCHLENK jr., BERNHARD WEISS und W. HUBER, Ludwigshafen/Rh.: Konfigurative Verknüpfung von α -Chlorpropionsäure, β -Chlorbuttersäure und 2-Chlorpenlan.

Schon vor längerem ist von P. A. Levene der Abbau von aktivem 4-Chlorpentalen-1 zu aktiver β -Chlorbuttersäure vollzogen worden. Es gelang nun, aktives 4-Chlorpentalen-1 durch Hydrierung mittels Palladium auf Bariumsulfat in aktives 2-Chlorpentalen überzuführen. Damit sind β -Chlorbuttersäure und 2-Chlorpentalen konfigurativ miteinander verknüpft.

Aktive β -Chlorbuttersäure wurde über das Azid in aktives 1-Amino-2-chlorpropan und dieses in 2-Chlorpropanol-1 verwandelt. Das gleiche aktive 2-Chlorpropanol-1 konnte durch Reduktion von α -Chlorpropionsäure mittels Lithium-aluminiumhydrid erhalten werden. Damit ist α -Chlorpropionsäure konfigurativ an β -Chlorbuttersäure und an 2-Chlorpentan angeschlossen.



Vor kurzem sind von *K. Freudenberg* β -Chlorbuttersäure, α -Chlorbuttersäure und 2-Chlorbutan konfigurativ miteinander verknüpft worden. Aus der Versinigung der beiderseitigen Resultate

ergibt sich, die Erwartung aus dem Verschiebungssatz der optischen Drehung bestätigt, daß $(-)$ -2-Chlorbutan die gleiche Konfiguration wie $(-)$ -2-Chlorpentan, und $(-)$ - α -Chlorpropionsäure die gleiche Konfiguration wie $(-)$ - α -Chlorbuttersäure hat.

P. S. TUTUNDŽIĆ, Beograd: *Das Coulomb als Ursubstanz in der analytischen Chemie.*

Bei volumetrischen Titrationen müssen die Standardlösungen über genaues Abwiegen mehr oder weniger geeigneter Urtersubstanzen hergestellt werden. Unvermeidliche Fehler werden unvermindert, wenn nicht noch vergrößert, auf die auszuführenden Bestimmungen übertragen.

Die coulometrische Arbeitsweise ermöglicht es dagegen mit großer Genauigkeit die Coulombs zu dosieren, die erforderlich sind, um eine bestimmte Elektro-Oxydation oder -Reduktion an den Elektroden zu bewerkstelligen oder die nötige Menge der geeigneten Substanz durch Elektrolyse in Freiheit zu setzen, die dann sekundär quantitativ weiterreagieren soll.

An Stelle irgend einer chemischen Substanz sollte man nach Vorschlag des Vortr. das Elektron bzw. das Coulomb als Urtersubstanz in die gesamte Volumetrie und in die analytische Chemie einführen. Die coulometrische Arbeitsweise ist die zuverlässigste und ermöglicht zweifellos Einheitlichkeit, Genauigkeit und Sicherheit bei ausgezeichneter Eignung und allgemeiner Anwendbarkeit.

Die *Lavoisiersche* Masse der chemischen Substanz kann durch das *Faradaysche* Coulomb ersetzt werden, und genau so, wie das Coulomb als Grundlage für die Festlegung und Bestimmung von internationalem Ampère schon seit Jahrzehnten dient, sollte es auch in die Volumetrie und die analytische Chemie überhaupt, als das genaueste und allgemeine Grundmaß für die Abmessung von chemischer Materie eingeführt werden.

P. S. TUTUNDŽIĆ, Beograd: *Coulometrische Metallometrie.*

Es wurde die coulometrische Metallometrie als eine neue Arbeitsmethode zur quantitativen Bestimmung von Ionen und Molekülen, die schwerlösliche, nicht hydrolysierbare Verbindungen mit verschiedenen, elektrolytisch quantitativ in Lösung überführbaren Kationen bilden, ausgearbeitet. Es konnten durch Messung der zur Fällung benötigten Anzahl Coulombs neue Mikro- und Makromethoden gewonnen werden, die auch eine mittelbare Bestimmung von Kationen in Alkalalisalzen sowie freier Säuren ohne Einführung fremder Anionen ermöglichen.

Die anodische Auflösung von chemisch reinem Silber erlaubt quantitative coulometrisch-argentometrische Bestimmungen von Chlor-, Brom- und Jod-Ionen. Die Endpunktsbestimmung ist durch geeignete Adsorptionsindikatoren möglich.

Durch anodische Auflösung von chemisch reinem Blei, das als Plumbo-Ion in Lösung geht, gelingt es Oxalat-, Sulfat-, Fe(II)-cyanid-, Bichromat-, Molybdat- und Wolframat-Ionen quantitativ und schnell zu bestimmen, wobei der Endpunkt amperometrisch ermittelt wird.

Anodische Auflösung von chemisch reinem Quecksilber, das als Hg(I)-Ion in Lösung geht erlaubt es, verschiedene Anionen, wie z. B. Chlor-, Brom-, Jod-, Oxalat-, Jodat-, Molybdat- und Chromat-Ionen mit Hilfe der amperometrischen Endpunktsbestimmung schnell und quantitativ zu bestimmen.

Anodische Auflösung von Kupfer, das als Cu²⁺-Ion in Lösung geht, ergab eine Methode zur quantitativen Bestimmung von organischen Verbindungen und zur Trennung und Bestimmung einzelner Isomeren.

Die coulometrische Metallometrie kann als eine prinzipiell neue coulometrische Methode — mit allen Vorteilen der coulometrischen Arbeitsweise — noch weiter ausgebaut und auch zum Studium der Kinetik der Komplexbildung angewandt werden.

F. SADEK und **H. FLASCHKA**, Cairo: *Metallbestimmungen mit Äthylendiamintetraacetat im Ultramikrobereich.*

Es wurde untersucht, inwieweit Äthylendiamintetraacetat-Titrationen unter Verwendung verschiedener Indikatoren für die Bestimmung kleinster Metallmengen brauchbar sind. Während die Übertragung vom Makro- und Halbmikro- in den Mikromästab ohne weitere Schwierigkeiten zu vollziehen war, traten bei dem Schritt um eine weitere Zehnerpotenz nach unten in manchen Fällen Besonderheiten auf. So z. B. wird die Titration von Nickel gegen Murexid, die mit etwa 50 γ Ni noch einen ausgezeichneten Endpunkt ergibt, bei 10 γ unmöglich. Viele Indikatoren jedoch arbeiten auch im γ -Bereich durchaus zufriedenstellend. Es war möglich Metallmengen bis herab zu einem Betrag, der etwa 5 μ l 0,001 M Metallsalzlösung entsprach, mit einer Reproduzierbarkeit besser als 1 μ l zu titrieren. So wurden gegen Erio T bestimmt: Zn, Mg, Ca und Pb. Gegen PAN, Cu, Zn, Ni. Gegen Brenzkatechin-violett Bi und Th. Zur besseren Festlegung des Endpunktes wurde die sog. „Pendeltitration“ verwendet. D. h. man stellt unter Verwendung von Äthylendiamintetraacetat und einer Metallsalzlösung den Endpunkt mehrmals ein und mittelt die Ablesungen, wodurch der Tropfenfehler stark reduziert wird. Von ausschlaggebender Bedeutung sind Reinheit der Reagenzien und Beschaffenheit der verwendeten Glasgeräte. Letztere können u. U. besonders bei Titrationen in ammoniakalischem Medium so viel an Metallionen an die Lösungen abgeben, daß Fehler von 100 % und mehr möglich werden. Über die Ausschaltung dieser Fehlerquellen, sowie über die einfache und exakte Ermittlung des Blindwertes wurde eingehend berichtet. Bei Verwendung noch kleinerer Volumina und noch feinerer Geräte können noch kleinere Mengen erfaßt werden.

[VB 856]

XX. Internationaler Physiologen-Kongreß

30. Juli bis 4. August 1956 in Brüssel

Obgleich neben dem Internationalen Physiologen-Kongreß inzwischen der Internationale Biochemiker-Kongreß eingerichtet wurde, ist der Anteil der Physiologischen Chemie und der Biochemie am XX. Internationalen Physiologen-Kongreß erstaunlich groß. Diese Disziplinen erfüllen in der dargebotenen Physiologie nicht nur eine methodische und analytische Aufgabe, sondern liefern selbst die Probleme. So ergibt es sich, daß reine Stoffe mit bekannter chemischer Konstitution weiter physiologisch und pharmakologisch genau und neu beschrieben werden, daß Derivate synthetisiert und ausprobiert werden — und daß andererseits zu bemerkenswerten, neu entdeckten humuralen Wirkungen die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften gesucht werden. Die Pharmakologen lehnen es ab, einen eigenen Internationalen Kongreß zusammenzurufen. Es überrascht aber, daß der Eigenstoffwechsel der pharmakologisch interessierenden Verbindungen selbst selten bearbeitet wird.

5-Hydroxytryptamin, Lysergsäure-Derivate, Reserpin

Die Beziehungen zwischen 5-Hydroxytryptamin, Lysergsäure-Derivaten und Reserpin werden außer in einem großen Übersichtsreferat von J. H. Gaddum (Edinburgh) in vielen Einzelvorträgen behandelt: Es wurde aus Harn von 5 Patienten mit malignem Carcinoid neben 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolessigsäure von B. Pernow und J. Waldenström (Stockholm) auch Histamin durch eine Amberlite IRC-50-Säule und Elution mit HCl isoliert und am Meerschweinchendarm, Katzenblutdruck, durch Histaminase-Inaktivierung, Antihistamin-Hemmung und durch Papierchromatographie identifiziert. Die Tagesauscheidung betrug 50–4600 μ g statt normal 6–19 μ g, auch im Serum war der Gehalt zweimal um den Faktor 10 erhöht. Für die

Entstehung besteht die Möglichkeit, daß beide biogenen Amine durch Decarboxylierung gekoppelt sind, oder daß 5-Hydroxytryptamin (Feldberg) die Histaminausschüttung stimuliert. — Die von A. Stoll und A. Hoffmann¹⁾ synthetisierten monosubstituierten Amid-Derivate der Lysergsäure hemmen nach A. Cerletti und W. Doepner (Basel) umso stärker die 5-Hydroxytryptamin-Kontraktion des isolierten Rattenuterus, je länger die Seitenkette ist; aber auch durch verschiedene zweifache Amid-Substitutionen wird nie die Hemmung des Lysergsäurediäthylamids übertroffen. Erst am Ringsystem substituierte Verbindungen, wie 2-Brom-, 1-Methyl- oder 1-Acetyl-lysergsäurediäthylamid haben eine 2- bis 4-fach stärkere Antiserotoninwirkung als Lysergsäurediäthylamid selber. — H. Konzett (Basel) zeigt, daß 1-Acetyl-lysergsäurediäthylamid fast genauso wie Lysergsäurediäthylamid eine dosisabhängige Erhöhung des Blutzuckers aufweist, die in den autonomen Zentren ausgelöst wird. Die Lysergsäurediäthylamid-Hyperglykämie wird zentral durch Chlorpromazin verhindert und ist durch hydrierte Mutterkornalkaloide hemmbar. 2-Brom-lysergsäurediäthylamid selbst beeinflußt den Blutzucker nicht, schwächt aber in Vorbehandlung die Hyperglykämie weitgehend. Diese Zucker-Mobilisierung stellt somit ein Symptom im Wirkungsbild einer allgemeinen zentralen Sympathicuserregung dar. — Nach G. Cronheim (Los Angeles) gehört Reserpin zu den lokalisierten Antimetaboliten des Serotonin. Das ständig gebildete Serotonin wird auf zwei Wegen vom Gehirn verwandt: erstens wird es für verschiedene Zwecke deponiert und zweitens direkt an autonome Zentren mit vasomotorischer, sedativer u. a. Funktion geleitet. Reserpin wirkt evtl. auf dem ersten Weg blockierend, so daß die hypotensive, brady-

¹⁾ Helv. Clin. Acta 38, 421 [1955].