

Wie Bild 1 zeigt, gelingt es mit diesem papierchromatographischen Verfahren, eine große Anzahl von aromatischen Ringverbindungen voneinander zu trennen, selbst wenn es sich um Isomere handelt (z. B. Perylen und 3,4-Benzopyren oder Chrysen, 1,2-Benzanthracen und Triphenylen). Substanzen, die sich bei einmaligem Aufstieg der Chromatographierlösung nur schlecht trennen lassen (z. B. Pyren und Fluoranthen), können durch mehrmaliges aufsteigendes Chromatographieren, nach jeweiligem Trocknen des Bogens, im gleichen Lösungsmittel auseinander gebracht werden. Um die Lage im einmaligen Chromatogramm zu definieren, benutzen wir die relative Wanderungsgeschwindigkeit im Vergleich zu der einer markanten Ver-

bindung, etwa des 3,4-Benzpyrens (R_B -Wert). Tabelle 1 gibt diese Konstanten für eine Anzahl von Aromaten nebst ihrem Molekulargewicht, ihrer Doppelbindungsanzahl und ihren Fluoreszenzeigenschaften vergleichend wieder.

Eine quantitative Bestimmung der getrennten Substanzen ist annähernd durch Vergleich der Fleckengröße mit der parallel gelaufener bekannter Mengen möglich. Exakter dürfte sie durch spektrophotometrische Messung in den Eluataten oder auf dem Papier⁸⁾ auszuführen sein. Die untere Erfassungsgrenze liegt für die getrennten Substanzen bei 2–5 γ. Eingegangen am 29. November 1956 [A 782]

⁸⁾ Zur Methode vgl. B. Rockland u. M. S. Dunn, J. Amer. chem. Soc. 71, 4121 [1949].

Analytisch-technische Untersuchungen

Photometrische Bestimmung des Eisens als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III) sowie als Tributylammonium-eisen(III)-ferronat

Von Dipl.-Chem. MAX ZIEGLER, Prof. Dr. O. GLEMSEY und Dipl.-Chem. N. PETRI
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Es werden Vorschriften zur photometrischen Bestimmung des Eisens als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III) sowie als Tributylammonium-eisen(III)-ferronat mitgeteilt. Ihre Anwendung auf die Reinheitsprüfung von Chemikalien, von Leichtmetalllegierungen, von Messing, technisch gebrauchten Oxyden, Gläsern, Gesteinen und Tonen wird beschrieben und beide Verfahren werden miteinander verglichen. Beachtlich ist die geringe Störfähigkeit durch Fremd-Ionen, die Grenzverhältnisse z. B. von 1:1000000 für Fe:Al bei der Bestimmung von etwa 2 µg Fe zuläßt.

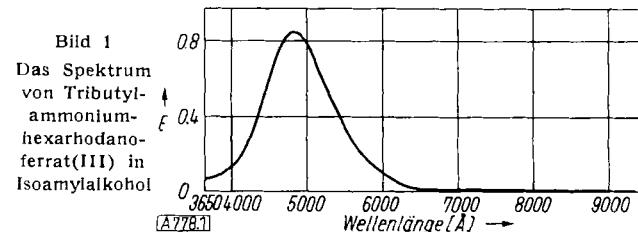
Substituierte Ammonium-Salze der Verbindung $H_3[Fe(NCS)_6]$ ¹⁾ und ebenso substituierte Ammonium-Salze der Eisen(III)-Verbindung der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure²⁾ sind in wässriger Phase schwer löslich und aus dieser mit Alkoholen, Estern, Ketonen und anderen Lösungsmitteln auszuschütteln. Diese Eigenschaften sind die Grundlage für zwei photometrische Bestimmungsverfahren des Eisens, über die wir kürzlich berichteten^{3, 4)}. Gegenüber der bekannten Eisenbestimmung mit Alkalirhodanid zeigt die neue Methode als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III) wichtige Vorteile, z. B. Farbkonstanz über 24 h, Erhöhung der Empfindlichkeit und Spezifität der Reaktion, Bestimmung des Eisens neben Fluorid und Orthophosphat. Eisenmengen der Größenordnung von 10 µg zeigen in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Orthophosphaten erst nach Zusatz von Tributylammonium-Salz eine Rotfärbung. Von gefällter Kieselsäure adsorbierte Eisen(III)-Ionen werden quantitativ erfaßt; ein Abtrennen von der Kieselsäure ist daher überflüssig.

Auch bei der Bestimmung des Eisens als Tributylammonium-eisen(III)-ferronat ist die Empfindlichkeit und Spezifität gegenüber der normalen Ferron-Reaktion⁵⁾ gesteigert. Die Tributylammonium-Verbindung kann mit verschiedenen Extraktionsmitteln so selektiv ausgeschüttelt werden, daß beispielsweise ein Grenzverhältnis von Fe: Al = 1:200000 für die Bestimmung von 10 µg neben 2,0 g Al erreicht wird. Weiterhin ist das neue Verfahren dem seither benutzten insofern überlegen, als Citrate, Orthophosphate oder Cyanide nicht störend wirken.

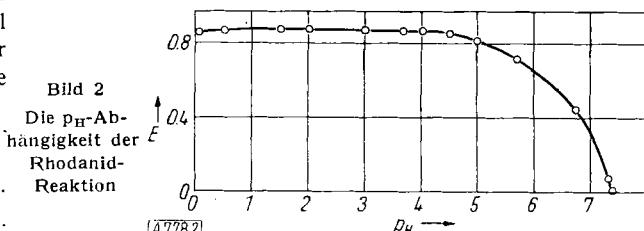
Es ist zu berücksichtigen, daß das „Rhodanid-Verfahren“ etwa 8 mal empfindlicher als das „Ferron-Verfahren“ ist, also auch mit Vorteil bei der Untersuchung von Material und Eisengehalten von weniger als 0,0001% Fe benutzt wird, da in diesem Bereich die letztgenannte Methode größere Materialmengen erforderlich macht.

I. Bestimmung als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III)

Das Absorptionsmaximum des roten $[HN(C_4H_9)_3]_3[Fe(NCS)_6]$ in Isoamylacetat liegt bei 485 mµ (siehe Bild 1), wenn Alkalirhodanid zugegen ist.



Beim Ausschütteln der Verbindung mit diesem Lösungsmittel aus der wässrigen Phase soll diese schwach sauer sein. Wie Bild 2 zeigt, ist im p_H -Bereich 0,5–4,3 die Ex-



¹⁾ M. Ziegler u. O. Glemser, diese Ztschr. 68, 411 [1956].
²⁾ M. Ziegler u. O. Glemser, ebenda 68, 620 [1956].
³⁾ M. Ziegler, O. Glemser u. N. Petri, Z. analyt. Chem., im Druck.
⁴⁾ Dieselben, ebenda, im Druck.
⁵⁾ J. H. Joe, J. Amer. chem. Soc. 54, 4139 [1932]; J. H. Joe u. R. T. Hall, ebenda 59, 872 [1937].

tinktion der Färbung nach dem Ausschütteln konstant. Bild 3 gibt die Eichkurve für die photometrische Bestimmung bei $480 \text{ m}\mu$, 10 mm Schichtlänge und dem Volumen des Esters von 5 ml wieder. Das *Lambert-Beersche* Gesetz hat im Bereich von 0–20 μg Eisen Geltung. Die Färbung mit frisch bereitetem Tributylammonium-Salz bleibt 24 h konstant.

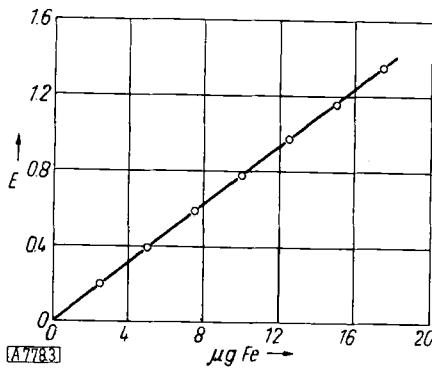


Bild 3

Eichkurve für die Eisenbestimmung nach dem Rhodanid-Verfahren

Arbeitsvorschrift

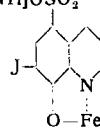
20–40 ml der nicht zu stark salzsauren oder schwefelsauren Probelösung werden in einem Schütteltrichter mit kurzem Abflußrohr von etwa 60 ml Inhalt mit 2 ml Pufferlösung ($\text{pH}=3,4$) und danach mit 4 ml 50proz. Ammoniumrhodanid-Lösung vermischt. Man fügt 0,5–1 ml Tributylammoniumacetat sowie einige festen Thioharnstoff hinzu⁶ und schüttelt jeweils gut durch. Zum Extrahieren benutzt man 4 ml Isoamylacetat (chem. rein-/Riedel-de Haen). 1 ml des Esters dient zum Spülen des Trichters und zum Auffüllen auf 5 ml. Man mißt die Färbung möglichst innerhalb von 3 h bei $480 \text{ m}\mu$ gegen die Blindausschüttelung oder auch reinen Amylalkohol.

Reagentien:

- 1.) Pufferlösung: 50 g Natriumacetat p.a. } Mit Wasser auf 1000 ml aufzufüllen.
500 g Eisessig p.a. }
2. Ammoniumrhodanid-Lösung: 50%.
3. Tributylammoniumacetat: Tri-n-butylamin⁷) wird durch Vakuumdestillation gereinigt (im Handel befindliches gelbliches Produkt ist undestilliert nicht verwendbar), einige Zeit mit Aktivkohle geschüttelt und filtriert. Man neutralisiert Eisessig p.a., namentlich gegen Ende der Reaktion, unter kräftigem Schütteln, mit einem geringen Überschuß an Tributylamin. Von dem sich unten absetzenden Acetat entnimmt man das erforderliche Volumen jeweils mit der Pipette.

II. Bestimmung als Tributylammonium-eisen(III)-ferronat

Das auf Zusatz von Tributylammonium-Salz zu einer Eisen(III)-Salz- und Ferron-haltigen Lösung sich bildende $[(C_4H_9)_3N\text{H}]\text{Fe}(\text{J})\text{O}_2\text{S}O_4^2-$ Tributylammoniumeisen(III)-ferronat ist durch Amylalkohol aus der wässrigen Phase ausschüttelbar. Die alkoholische Lösung ist intensiv grün; das Spektrum zeigt Bild 4. Von den drei Maxima ist das bei $610 \text{ m}\mu$ deshalb besonders zur photometrischen Messung brauchbar, weil die Gelbfärbung des ebenfalls extrahierten gelben Reagens bei



Maxima ist das bei $610 \text{ m}\mu$ deshalb besonders zur photometrischen Messung brauchbar, weil die Gelbfärbung des ebenfalls extrahierten gelben Reagens bei

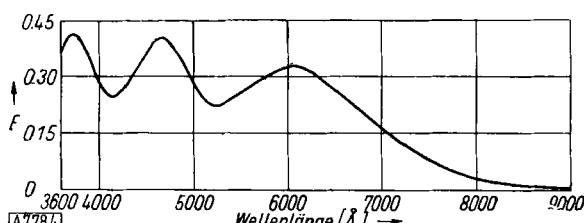


Bild 4. Das Spektrum des Tributylammoniumeisen-(III)-ferronats im Isomylalkohol

⁶) Zur Reduktion von störendem Cu(II)-Salz.

⁷) Lieferbar von der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München.

dieser Wellenlänge nicht stört⁸). Die Farbreaktion ist verhältnismäßig wenig pH -empfindlich und verläuft im Bereich von $\text{pH} = 2$ bis 7 quantitativ (siehe Bild 5).

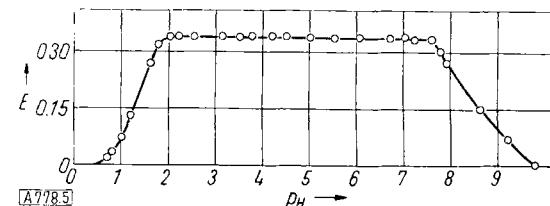


Bild 5. Die pH -Abhängigkeit der Ferron-Reaktion

Arbeitsvorschrift

Die bis 150 μg Eisen als Fe^{3+} -Ionen enthaltende, nicht zu stark saure Lösung (25–50 ml) wird in einem Schütteltrichter mit kurzem Abflußrohr mit 2–5 ml Pufferlösung, 4 ml Ferron-Lösung und 1–2 ml Tributylammoniumacetat vermischt. Man schüttelt mit 5 ml Isoamylalkohol aus und isoliert diesen nach Schichtentrennung und Klärung. Weitere 5 ml Isoamylalkohol werden zum Spülen des Trichters und zum Auffüllen des Volumens auf 10 ml zugesetzt, worauf Trübungen der ersten 5 ml des Alkohols verschwinden. Man mißt im Leitz-Kompensations-Photometer unter Gebrauch des Filters 600 gegen den Blindansatz der Reagentien oder auch gegen Isoamylalkohol.

Reagentien:

1. Pufferlösung: 50 g Natriumacetat p.a. } Auf 1000 ml aufzufüllen.
500 g Eisessig p.a. }
2. Ferron-Lösung: 0,1-proz. Lösung von 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure.
3. Tri-n-butylammoniumacetat: Bereitung siehe unter I.

Die nach dieser Arbeitsweise aufgestellte Eichkurve (Bild 6) zeigt die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen* Gesetzes. Die Färbung ist über eine Woche lang völlig konstant. Eisen(III)-Salze können nach dieser Vorschrift neben

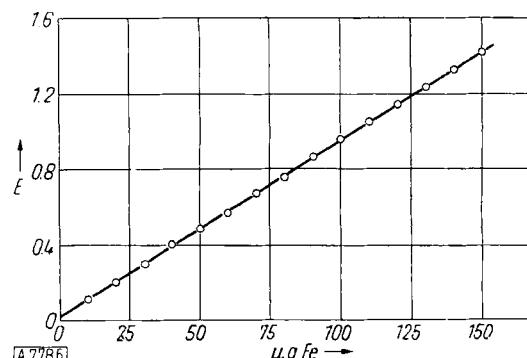


Bild 6. Eichkurve für die Eisenbestimmung nach dem Ferron-Verfahren

beliebigen Mengen an Alkali- und Erdkalimetall-Salzen sowie neben den Ionen Cr^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} bestimmt werden. Cu^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} -Ionen werden durch Kaliumcyanid, Bi^{3+} , WO_4^{2-} und MoO_4^{2-} -Ionen durch Natriumcitrat maskiert, sofern sie in großen Mengen vorliegen. Große Mengen an Zink- oder Aluminiumsalzen machen lediglich den Gebrauch größerer Reagensmengen notwendig, da sie davon etwas verbrauchen (Tabelle 1).

Fremdmetall	Reagensmenge	
10 mg Zn	4 ml	Ferron-Lösung 0,1 proz.
1,0 g Zn	20 ml	
2,5 g Zn	30 ml	2proz. Lösung von Natrium-Jod-8-oxychinolinsulfonat („Chiniform“-Merck)
5,0 g Zn	4 ml	Ferron-Lösung, 0,1 proz.
0,15 g Al	16 ml	2proz. Lösung von Natrium-Jod-8-oxychinolinsulfonat
2,0 g Al	45 ml	

Tabelle 1

Erforderliche Reagensmengen bei Anwesenheit von Fremdmetallen

⁸) Das Tributylammonium-Salz ist schwächer gelb als das Natriumsalz oder die freie Säure, das Ferron.

Das Eisen ist bestimmbar bei folgenden Grenzverhältnissen^{3, 4)}:

$\text{Fe}^{3+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 400$	$\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} = 1 : 100000$
$\text{Fe}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 7000$	$\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 200000$
$\text{Fe}^{3+} : \text{Co}^{2+} = 1 : 10000$	$\text{Fe}^{3+} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 500000$
$\text{Fe}^{3+} : \text{Pb}^{2+} = 1 : 20000$	$\text{Fe}^{3+} : \text{K}^{+} = 1 : 500000$
$\text{Fe}^{3+} : \text{Cr}^{3+} = 1 : 40000$	$\text{Fe}^{3+} : \text{NH}_4^{+} = 1 : 500000$

III. Anwendung der Methoden

Reinheitsuntersuchungen:

1.) Salzsäure

10–30 ml konzentrierte Salzsäure p. a. (bei unreiner Säure weniger) werden in der Platinschale bis auf 1 ml abgedampft. Man verdünnt auf 10 ml, stumpft die Säure mit Natriumacetat auf $p_{\text{H}} = 3,5$ ab (Lyphan-Papier). Weitere Zusätze: 4 ml 50proz. NH_4NCS -Lösung, 0,5 ml Tributylammoniumacetat. Es wird mit 5 ml Amylacetat extrahiert. Es ist 1 μg Fe (Schichtlänge 20 mm, 5 ml Amylacetat) auf diese Weise genügend genau meßbar, entsprechend 0,0000032 % Fe (30 ml Säure). Beim Eindampfen der Säure ist die Platinschale durch einen Schirm vor dem Hineinfallen kleiner Partikeln zu schützen. Andere Mineralsäuren lassen sich analog analysieren.

2.) Reinst-Aluminium

Das Material wird in einem gemessenen Volumen konz. Salzsäure gelöst (pro g etwa 15 ml). Man engt die Lösung stark ein und oxydiert mit konz. Salpetersäure, die man der Hauptmenge nach wieder abdampft.

Ferron-Verfahren: Materialbedarf 0,4–1 g; Volumen der Probelösung 20 ml; Zusätze: Pufferlösung, 15 ml 2proz. Ferron-Natrium-Lösung, 1 ml Tributylammoniumacetat. Die Extraktion erfolgt mit je 2,5 ml Amylalkohol. Der Eisengehalt der benutzten Säure ist vom gefundenen Eisenwert des Aluminiums abzuziehen.

Rhodanid-Verfahren: Materialbedarf 0,05–0,1 g. Untersuchung analog 1.) Salzsäure.

3.) Alkali-orthophosphate

Ferron-Verfahren: Materialbedarf für p. a. Substanzen 15 g. Zusätze für Na_2HPO_4 : 4 ml konz. Salzsäure, Natriumacetat zum Abpuffern auf $p_{\text{H}} = 3,5$, sonst wie soeben angegeben. Der Eisengehalt der Säure ist von den gefundenen Werten abzusetzen.

Rhodanid-Verfahren: Materialbedarf 1–3 g. Analyse wie oben.

4.) Alkalosalze

Materialbedarf 3–10 g für das Rhodanid-Verfahren.

5.) Ammoniumcarbonat

Materialbedarf 3–4 g. Man säuert mit einer gemessenen Menge konz. Salzsäure (für 2,5 g 4 ml Säure) an, löst in 20 ml Wasser und analysiert wie üblich nach dem Rhodanid-Verfahren. Der Eisen-Gehalt der Säure ist zu berücksichtigen.

6.) Reinst-Zink

Materialbedarf 1 g. Man oxydiert nach dem Lösen in Salzsäure mit Wasserstoffperoxyd, welches durch Kochen völlig zerstört werden muß, und analysiert nach dem Ferron-Verfahren unter Verwendung von 20 ml 0,1 proz. Reagenslösung und zweimaligem Ausschütteln mit je 5 ml Amylalkohol.

Die Ergebnisse verschiedener Reinheitsuntersuchungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Untersuchung von Leichtmetall-Legierungen

Zur Analyse von Legierungen mit Eisengehalten von 0,1%–0,5% Fe genügen Einwaagen von 2 mg, wenn man nach dem Rhodanid-Verfahren arbeitet. Man löst das Material in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure, puffert die Lösung und setzt 2 ml 10proz. Thioharnstoff-Lösung zur Maskierung des Kupfers zu. Die weiteren Zusätze sind: 4 ml 50proz. Ammoniumrhodanid-Lösung und 0,5 ml Tributylammoniumacetat. Man extrahiert mit 4 ml Isoamylacetat und benutzt 1 ml des Esters zum Spülen und Auffüllen auf 5 ml.

Zur Arbeitsweise nach der Ferron-Methode benötigt man 10 mg Material, das man löst und oxydiert. Man bringt das Volumen der Lösung auf 10 ml und gibt folgende Zusätze hinzu: 4 ml Pufferlösung ($p_{\text{H}} = 4,3$), 8 ml Ferron-Lösung 0,2proz., 1,5 ml 10proz. Kaliumcyanid-Lösung und 1 ml Tributylammoniumacetat. Man schüttelt zweimal, mit 5 ml und mit 3 ml Amylalkohol aus. Endvolumen des Alkohols 10 ml. Auch 3 ml und 2 ml Alkohol sind anwendbar.

Tabelle 3 zeigt den Vergleich der beiden Verfahren bei der Analyse verschiedener Leichtmetall-Legierungen.

Untersuchung von Messing

Zur Analyse von Messing sind nach den Verfahren etwa 1–2 mg Material erforderlich. Man löst in verd. Salpetersäure und dampft die überschüssige Säure ziemlich voll-

Material	Reinheitsangabe	Rhodanid-Verfahren	Ferron-Verfahren
Reinstaluminium (Merck)	99,99 % Al	0,0063 % Fe	0,0065 % Fe
Salzsäure (Merck)	0,0001 % Fe	0,000048 % Fe	—
Na_2HPO_4 (Merck)	höchstens 0,0005 % Fe	0,0001 % Fe	0,00012 % Fe
KCl (Merck)	höchstens 0,0003 % Fe	0,00005 % Fe	—
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Merck)	höchstens 0,0005 % Fe	0,000035 % Fe	—
Zink für forensische Zwecke (Merck)	höchstens 0,7 % Fe (reduzierende Stoffe gegenüber KMnO_4)	—	0,0013 % Fe

Tabelle 2. Reinheitsuntersuchungen

Bezeichnung	Al	Mg %	Mn %	Si %	Cu %	Zn %	Ti %	Ni %	Fe %	gefunden Fe %*)	
										Rhodanid-Verfahren	Ferron-Verfahren
Hydronium	7,50	0,18	0,14	0,005	0,03	0,01	—	0,28	0,275	0,275	0,275
Pantal	1,01	0,67	1,09	0,025	0,056	—	—	0,22	0,220	0,220	0,220
Duraluminium	1,24	0,96	0,62	4,40	0,31	—	—	0,54	0,530	0,540	0,540
Silumin	0,12	0,34	13,18	0,01	0,04	0,05	—	0,35	0,345	0,345	0,345
Normal-Legierungen	0,49	0,67	0,45	3,89	—	—	—	0,40	0,405	0,405	0,405
Dujardin/Düsseldorf	1,57	—	0,28	4,16	—	0,013	2,06	0,39	0,390	0,395	0,470
	Haupt-Bestandteil	0,41	12,49	0,79	—	0,12	—	0,47	0,475	0,470	0,470

Tabelle 3. Leichtmetall-Legierungen

*) Die dritte Dezimale wird als 0 oder 5 wiedergegeben.

ständig ab. Nach dem Aufnehmen mit etwa 10 ml Wasser stumpft man mit Natriumacetat die Acidität ab und arbeitet mit folgenden Zusätzen: 1 ml 15proz. Sulfosalicylsäure-Lösung, 1 ml Pyridin und 4 ml 50proz. Ammoniumrhodanid-Lösung. Man trennt das Kupfer durch zweimalige Extraktion mit 4 und dann 1 ml Chloroform ab. Nach Zusatz von 4 ml Pufferlösung ($p_{\text{H}} = 3,4$) arbeitet man so weiter, wie bei der Analyse von Leichtmetall-Legierungen angegeben ist. Die Eichkurve muß bei Gegenwart von Sulfosalicylsäure aufgestellt werden. In Tabelle 4 sind Beispiele solcher Untersuchungen gegeben, wobei zum Vergleich Werte für die Ferron-Methode mitgeteilt sind. Bei der An-

gegebenen ist. Die Eichkurve muß bei Gegenwart von Sulfosalicylsäure aufgestellt werden. In Tabelle 4 sind Beispiele solcher Untersuchungen gegeben, wobei zum Vergleich Werte für die Ferron-Methode mitgeteilt sind. Bei der An-

mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden müssen, kann auch dieser Weg sofort gewählt werden. Es sind für die Ferron-Methode 5–20 mg Material erforderlich, für das Rhodanid-Verfahren nur etwa $\frac{1}{5}$ dieser Mengen. Die Untersuchungen erfolgen auf beiden Wegen wie üblich. Die Analysenresultate und die benutzten Ferron-Mengen sind aus Tabelle 5 zu ersehen.

Untersuchung von Gläsern, Gesteinen und Tonen

Die feinst pulverisierten Materialien werden mit einer Mischung von Na_2CO_3 und K_2CO_3 aufgeschlossen. Man löst die Schmelze in Salzsäure und oxydiert mit Wasserstoffperoxyd. Es kann nach beiden Verfahren ohne besondere Maßnahmen analysiert werden. Von der Kieselsäure braucht nicht getrennt zu werden. Die nichtwässrige Phase

Cu %	Zn %	Al %	Pb %	Ni %	Mn %	Sn %	Fe %	Fe % gefunden	
								Rhodanid- Verfahren	Ferron- Verfahren
59,55	Rest	—	2,05	0,12	—	0,19	0,16	0,160	0,15
54,9	Rest	0,32	—	2,15	0,60	—	0,82	0,815	0,83

Tabelle 4. Analysendaten für Messing

Material	Zn %	Al_2O_3 %	Co %	Ni %	CaO %	MgO %	Mn %	Fe %	Fe % gefunden		Benutzte Ferron- Menge 0,2proz. Lösung
									Rhodanid- Methode	Ferron- Methode	
Zinkoxyd	68,15	1,26	0,02	0,09	4,85	5,15	—	0,447	0,440	0,450	10 ml
Magnesia	—	—	—	—	1,1	85,5	—	0,28	0,280	0,275	4 ml
Kobaltoxyd	2,70	—	37,45	0,13	—	—	13,5	1,48	—	2,43	8 ml

Tabelle 5. Analyse technischer Oxyde

Material	SiO_2 %	Na_2O %	K_2O %	CaO %	Sb_2O_3 %	Al_2O_3 %	Fe %	Fe % gefunden		Benutzte Ferron- Menge ml 0,2proz. Lösung
								Rhodanid- Methode	Ferron- Methode	
Gläser	72,116	9,225	5,781	7,957	0,241	—	3,14	3,13	3,15	6 ml
	71,09	13,21	0,694	10,98	0,68	—	2,41	2,40	2,40	4 ml
Feldspat ...	66,42	0,52	11,87	—	—	19,57	0,105	—	0,105	12 ml
Magerton ...	79,40	0,79	—	0,32	—	14,50	0,60	0,59	0,59	4 ml

Tabelle 6. Analyse von Gläsern, Feldspat und Ton

wendung letzterer wurde das Kupfer durch Elektrolyse entfernt und sonst nach der Vorschrift des vorangehenden Abschnitts gearbeitet.

ist gegebenenfalls zu filtrieren. Aus Tabelle 6 sind Analysenbeispiele und die für die Ferron-Methode benutzten Reagensmengen zu ersehen.

Untersuchung technischer Oxyde

Es gelangten Zink-, Magnesium- und Kobaltoxyd zur Untersuchung. Diese Materialien werden mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Da Löserückstände

ist gegebenenfalls zu filtrieren. Aus Tabelle 6 sind Analysenbeispiele und die für die Ferron-Methode benutzten Reagensmengen zu ersehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie sowie der Firma Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar, danken wir für Unterstützung.

Eingegangen am 26. Oktober 1956 [A 778]

Zuschriften

Durch Benzophenon photosensibilisierte Synthese der Terebinsäure

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK, Dr. G. KOLTZENBURG¹⁾ und cand. chem. H. GROSSMANN²⁾

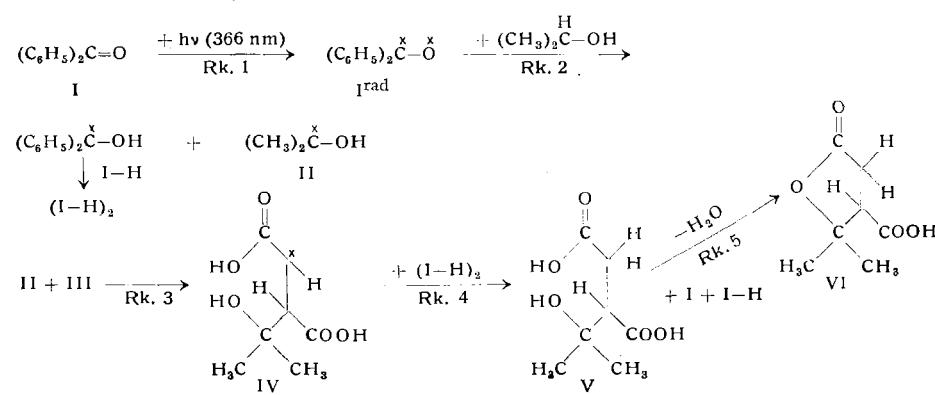
Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen

Eine überraschend glatte Synthese der Terebinsäure (VI) fanden wir in der durch Anthrachinon oder Benzophenon (I) photosensibilisierten und von einer Wasserabspaltung gefolgten Addition von Isopropanol an Malein- oder Fumarsäure. Beliehen wir z. B. 5 g Maleinsäure (III) in 100 ml Isopropanol bei 16 °C in Gegenwart von 1 g I mit einer wassergekühlten Tauchlampe mit dem Hg-Hochdruckbrenner Osram H QA 500 (125 Watt, ähnlich Philips HP 125 W, oder Labor-Tauchlampe Quarzlampengesell-

schaft Hanau)³⁾, so erhielten wir in 18 h 4,56 g Terebinsäure⁴⁾ ($\text{Fp} 176^\circ\text{C}$), entsprechend 96 % der theoretischen Ausbeute, bezogen auf verbrauchte III.

³⁾ Vgl. „Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie“, G. O. Schenck, Dechema-Monographie 24, 105 [1955].

⁴⁾ R. Fittig u. M. Mielck, Liebigs Ann. Chem. 180, 45 [1876].



¹⁾ Dissertation G. Koltzenburg, Göttingen 1955.

²⁾ Diplomarbeit H. Grossmann, Göttingen 1956.