

W. Mathes und Mitarbeiter<sup>2)</sup> können das niedrig schmelzende Bis-(4-pyridyl)-glykol durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zum Teil in die höher schmelzende Form überführen. Diese Umwandlung gelingt vollständig, wenn man das erstgenannte Glykol in sein Dibromhydrat überführt, dieses in reiner Form durch Kristallisation aus Wasser gewinnt (Fp 260–261 °C) und dann der Neutralisation mit 1n-Sodalösung unterwirft.

Wir danken Dr. W. Mathes, Chemische Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, für die Überlassung der Bis-(4-pyridyl)-glykole.

Eingegangen am 7. März 1958 [Z 587]

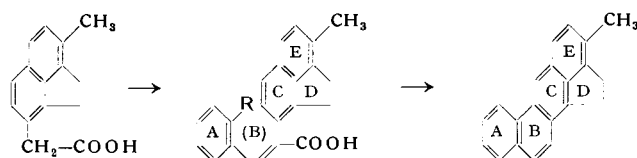
<sup>1)</sup> J. Heider, Diplomarbeit, Mainz 1956. — <sup>2)</sup> W. Mathes, W. Sauer-milch u. Th. Klein, Chem. Ber. 84, 452 [1951]; 87, 1870 [1954]; W. Mathes u. W. Sauer-milch, ebenda 85, 1008 [1952]. — <sup>3)</sup> DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße.

## Eine Totalsynthese des Methyl-cholanthrens

Von Priv.-Doz. Dr. E. BUCHTA und Dipl.-Chem. F. GÜLLICH

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Die 8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3) (I), welche vom 7-Methyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid<sup>1)</sup> aus in einer 6-stufigen Reaktionsfolge zugänglich ist<sup>2)</sup>, besitzt eine Struktur, wie sie im Teilbezirk C, D, E des Methyl-cholanthrens (III) vorliegt. Die Angliederung der Ringe A und B gelang uns analog der Pschorrschen Phenanthren-Synthese<sup>3)</sup>.



I: Fp 174–175 °C IIa: R = NO<sub>2</sub> Fp 216–218 °C III: Fp 176–177 °C (Zers.)

b: R = NH<sub>2</sub> Fp 232–234 °C.

Der Mischschmelzpunkt von III mit einem von der Firma Deutsche Hoffmann-La Roche AG., Grenzach/Baden, uns zur Ver-

fügung gestellten Präparat (Fp 175–176 °C), wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken, liegt bei 175–176 °C.

Eingegangen am 7. März 1958 [Z 588]

<sup>1)</sup> M. S. Newman u. R. Gaertner, J. Amer. chem. Soc. 72, 272 [1950]. — <sup>2)</sup> F. Güllich, Teil der Diplomarbeit, Univers. Erlangen 1957. — <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 496 [1896]; s. a. L. F. Fieser u. G. W. Kilmer, J. Amer. chem. Soc. 62, 1358 [1940].

## Reaktion von BF<sub>3</sub> mit S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub><sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. O. GLEMSEK und Dr. H. LÜDEMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Läßt man gasförmiges BF<sub>3</sub> bei Raumtemperatur auf orangefarbenes, festes S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> einwirken, dann erhält man karminrotes 4 S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> (Einwaage 741,1; 384,1 mg S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>; maximale Gewichtszunahme durch BF<sub>3</sub>-Strom 73,0; 29,0 mg. Verhältnis S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: BF<sub>3</sub> = 4:1,05; 4:1,07). In BF<sub>3</sub>-Atmosphäre sublimiert die Verbindung bei 95 °C; sie zersetzt sich jedoch beim Spülen mit Stickstoff oder bei längerem Stehen in Stickstoff-Atmosphäre, wobei S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zurückgebildet wird. 4 S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> ist also nur in BF<sub>3</sub>-Atmosphäre unverändert haltbar. Nach der Röntgenaufnahme liegt ein aufgeweitetes Gitter des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> vor. Das Auftreten einer neuen Interferenz macht den geordneten Einbau des Fluorids in das S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Molekelgitter verständlich. Da in einer Elementarzelle des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> sich vier Molekeln befinden<sup>2)</sup>, kommt auf jede Zelle 1 BF<sub>3</sub>.

Leitet man BF<sub>3</sub> über S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, dann wechselt die Farbe von farblos über gelb, messinggelb mit metallischem Glanz nach grün<sup>3)</sup>. Die grüne Verbindung entspricht der Zusammensetzung S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> (Einwaage 187,0; 212,0 mg S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>. Gewichtszunahme durch BF<sub>3</sub>-Strom 44,3; 54,5 mg. Verhältnis S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>: BF<sub>3</sub> = 1:0,9; 1:0,9). S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub> zersetzt sich nach einigen Stunden, wobei ein schwarzer schmieriger Rückstand hinterbleibt. Ob in S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> das BF<sub>3</sub> an einem Fluoratom sitzt und so die BF<sub>4</sub>-Gruppe bildet, oder N als Elektronendonator fungiert, müssen weitere Untersuchungen klarstellen.

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 589]

<sup>1)</sup> Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen V. Mitt., IV. Mitt. O. Glemser u. E. Wyszomirski, diese Ztschr. 69, 534 [1957]. — <sup>2)</sup> D. Clark, J. chem. Soc. [London] 1952, 1615. — <sup>3)</sup> Diese grüne Endstufe wird nur erhalten, wenn man BF<sub>3</sub> stark mit Stickstoff verdünnt und das Reaktionsgefäß kühlt.

## Versammlungsberichte

### GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

22. bis 24. Januar 1958 in Essen

Thema dieser Tagung war: „Analysen gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe und deren Derivate mit physikalischen Methoden“<sup>1)</sup>.

Aus den Vorträgen:

H. LUTHER, Braunschweig: Spektroskopische Methoden als Hilfsmittel zur Lösung chemisch-technischer Probleme.

Die mit rasch arbeitenden Analysenverfahren bei Laboratoriumsversuchen gewonnenen Unterlagen können oft schon als Grundlage technischer Planungen dienen. Die spektroskopischen Verfahren haben dabei weite Verbreitung gefunden. An Beispielen wurden erwähnt: Messung der Verdampfungs-gleichgewichte binärer organischer Systeme; Verfolgung der Diffusion von Lösungsmitteln in Kunststoffen oder der Löslichkeit von Gasen in organischen Flüssigkeiten; Untersuchung des Zustandes adsorbierter Molekeln sowie Bestimmung thermodynamischer Konstanten aus den Molekelschwingungsspektren; Oxydation von Kohlenwasserstoffen; Polymerisation ungesättigter Äther. Eine Apparatur zur Überwachung von Motorenabgasen wurde als Beispiel einer unter technischen Bedingungen betriebenen Apparatur besprochen.

W. G. PROCTOR, Den Haag: Chemische Analyse mit höchstauflösender Kernresonanz.

K. F. LUFT, Essen: Über nichtdispersive Ultrarotgeräte.

Nach einem Überblick über die Möglichkeiten des Aufbaues von Filterphotometern, die ohne spektrale Zerlegung arbeiten, wird auf die anwendungstechnisch besonders wichtige positive Filterung eingegangen. Eine neue Methode, die auf einer Differenz-Messung der von der Analysenprobe und dem Vergleichsgas absorbierten Strahlung beruht und die nur mit einem Strahlengang arbeitet,

erlaubt eine wesentliche Erhöhung der Selektivität nichtdispersiver Ultrarot-Absorptionsgeräte.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: Grundlagen der Gaschromatographie (allgemeine Einführung).

J. JANAK und K. TESÁŘÍK, Brünn: Automatisierung des Gaschromatographen für Volumenmessung<sup>2)</sup>.

Es wurde eine Vorrichtung für die Gaschromatographie nach Janak beschrieben, die die eluierten Fraktionen in einem Volumen-Zeit-Diagramm registriert. Vorteile gegenüber der von Leibnitz und Mitarbeitern<sup>3)</sup> beschriebenen Apparatur liegen in einer Kompensation des Nullganges, der durch Verunreinigungen des Trägergases, aber auch durch die bei der Absorption der Kohlensäure in der Kalilauge des Azotometers verursachte Volumenänderung bedingt ist. Bei Gasproben von 2 cm<sup>3</sup> beträgt der absolute Analysenfehler 0,4 Vol %, bei Proben von 5 cm<sup>3</sup> 0,25 %.

G. RAUPP, Überlingen: Wahl der stationären Phase für die qualitative gaschromatographische Analyse.

Von 120 organischen Substanzen mit Siedepunkten von 30 bis 220 °C wurden gaschromatographisch mit sechs stationären Phasen (Di-decyl-phthalat, Di-äthylhexyl-sebacinat, Silicónöl DC 200, Tetraäthylenglykol-dimethyläther, Fluoren/Pikrinsäure, Poly-äthylenglykol) bei verschiedenen Temperaturen die relativen Rückhaltevolumina bestimmt, an Hand derer Gesetzmäßigkeiten bei homologen Reihen gezeigt wurden. Die Übersicht ermöglicht die Wahl der geeigneten stationären Phase bei einer bestimmten Analyse. Die qualitative Bestimmung einzelner Komponenten ist möglich, wobei in schwierigen Fällen oft eindeutige Entscheidungen durch die Messung mit zwei grundverschiedenen stationären Phasen und Vergleich der Meßwerte gefällt werden können.

<sup>2)</sup> Wegen Abwesenheit des Vortragenden nur als Diskussionsbemerkung mitgeteilt.

<sup>3)</sup> Brennstoff-Chem. 38, 14 [1957].

<sup>1)</sup> Die Vorträge der Arbeitstagung werden im Laufe des Jahres in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ veröffentlicht.

G. SCHOMBURG, Mülheim-Ruhr: Zur Auswertung von Fraktogrammen der Verteilungschromatographie (Wärmeleitfähigkeitsmethode).

Vortr. behandelte eine absolute und eine relative Arbeitsmethode zur Auswertung von Fraktogrammen bei der quantitativen Analyse.

Sehr vereinfachende Annahmen lassen sich aus den Flächen der Peaks eines Fraktogrammes ableiten. D. h. das Integral über Detektorausschlag nach der Zeit ist der in der Trägergasphase vorhandenen Menge der diesem Peak zugehörigen Substanz proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist eine der Substanz spezifische Funktion und entspricht dem Verhältnis der Peakfläche und der Zahl der Mole der Substanz. Die Funktion ist grundsätzlich nicht linear, sondern muß bei exaktem Arbeiten von Fall zu Fall mit Eichkurven bestimmt werden.

Für die Eichungen werden bei Gasen und Flüssigkeiten verschiedene Wege eingeschlagen. Das Einschleusen einer bestimmten Substanzmenge ist bei Gasen wegen der großen Molvolumina einfacher und genauer möglich als bei Flüssigkeiten. Grundsätzlich gibt es zwei Methoden, entweder die Anwendung einer definierten Substanzmenge und Aufnahme einer Eichkurve für Substanzmenge gegen Peakfläche, oder auch Peakhöhe oder die Benutzung eines „Internal Standards“. Das erste Verfahren ist besonders bei Gasen und Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck günstig, da die Eichkurven: Partialdruck im Einlaßteil gegen Peakfläche oder -höhe bei nicht zu hohen Drucken Geraden sind. Beim zweiten Verfahren werden alle Peakflächen auf diejenige einer Standardsubstanz bezogen. Man erhält Faktoren, die für jede Substanz charakteristisch sind und zur Korrektur der Peakflächen verwandt werden können.

Während das erste Verfahren eine Absolutmethode darstellt, bei der die Konzentrationen der einzelnen Komponenten eines Gemisches unabhängig bestimmt werden, ist das zweite eine Relativmethode, die erst dann absolut wird, wenn der Interne Standard in bekannter Menge zugegeben wird. Die eingeschleuste Menge braucht zum Unterschied zur ersten Methode nicht bekannt zu sein.

Zu beiden Verfahren wurden Beispiele gezeigt, die sich im wesentlichen auf das Kohlenwasserstoff-Gebiet erstrecken. Es wurde jedoch auch mit Ketonen, Alkoholen, chlorierten Kohlenwasserstoffen u. a. gearbeitet.

E. A. M. F. DAHMEN, Amsterdam: Analyse von cyclopentadien-haltigen Produkten mit besonderer Berücksichtigung der Gaschromatographie.

Für die Herstellung von Kunstharzen und Insektiziden auf der Basis des Cyclopentadiens ist die Depolymerisation des als Rohstoff verwandten Dimeren, des Dicyclopentadiens, analytisch zu überwachen. Es müssen die Menge des bei der Depolymerisation gewonnenen Monomeren wie auch seine Verunreinigungen, nämlich Methyl-cyclopentadien und acyclische Pentadiene, Isopren sowie cis- und trans-Piperylen erfaßt werden. Aber auch die Analyse des Dimeren konnte gas-chromatographisch gelöst werden. Im Laufe dieser Arbeit konnte dabei das Vorkommen mehrerer Isomere nachgewiesen werden. Als Verteilungsflüssigkeiten dienten Polyglykolläther.

G. NODOP, Hamburg: Gaschromatographische Analysen bei der Herstellung von Reinst-äthylen.

Es wurde über die Möglichkeiten berichtet, Verunreinigungen im Reinst-äthylen mit Hilfe der Gaschromatographie quantitativ zu erfassen. Aus den Versuchsreihen wurden für die Trennung vier Kolonnen mit verschiedenen Adsorbentien bzw. Verteilungsflüssigkeiten ausgewählt, die für das jeweilige Problem sich besonders eigneten.

A. Gas-Chromatograph von Perkin-Elmer, Modell 154 B mit angeschlossenen Kompensationsschreiber (Meßbereich 0–5 mV). — 1. Zum Nachweis der C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe wurde eine 8m-Kolonne, gefüllt mit Material „D“ von Perkin-Elmer benutzt; Arbeitstemperatur 25 °C, Probenvolumen 5 cm<sup>3</sup>, Trägergas Wasserstoff bei einem Druck von 1 atü. — 2. Der Nachweis von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxyd geschah mit einer Doppelkolonne. Diese bestand aus einem 2m-Teil mit Lindes Molekularsieb 13 X und, daran anschließend, einem 30 cm-Teil mit Silikagel der Davison Company; Arbeitstemperatur 25 °C, Probenvolumen 25 cm<sup>3</sup>, Trägergas war Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 35 cm<sup>3</sup>/min bei 0,7 atü. Die störenden C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe wurden durch eine vorgeschaltete 1m-Kolonne mit Aktivkohle Type Supersorbon entfernt. — 3. Zum Nachweis von Äthan, Methan und Kohlenmonoxyd wurde eine 3 m Silikagelkolonne verwendet (Silikagel der Davison Company); Arbeitstemperatur 23 °C, Probenvolumen 25 cm<sup>3</sup>, Wasserstoff als Trägergas mit 75 cm<sup>3</sup>/min bei 2,3 atü.

B. Gas-Chromatograph von Beckman Instruments, Modell GC-2 mit angeschlossenen Kompensationsschreiber (Meßbereich 0–1 mV). — Der Nachweis von Kohlendioxyd sowie Methan und Äthan gelang mit einer 1,80 m langen Silikagel-Kolonne (ebenfalls von Beckman Instruments); Arbeitstemperatur 40 °C, Probenvolumen 1,25 cm<sup>3</sup>, Trägergas Wasserstoff, Detektorstrom 350 mA.

Substanz	Nachweisgrenze	Näheres siehe
Wasserstoff .....	5 ppm (Mol)	A 2
Sauerstoff .....	4 ppm (Gew.)	A 2
Stickstoff .....	7 ppm (Gew.)	A 2
Kohlenmonoxyd .....	10 ppm (Gew.)	A 2
	20 ppm (Gew.) <sup>o)</sup>	A 3
Kohlendioxyd ca. ....	75 ppm (Gew.) <sup>x)</sup>	B
Methan .....	7 ppm (Gew.)	A 2
	20 ppm (Gew.)	A 3, B
Äthan .....	60 ppm (Gew.)	A 3, B
Propan .....	50 ppm (Gew.)	A 1
Propylen .....	50 ppm (Gew.)	A 1
C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe ....	100 ppm (Gew.)	A 1

<sup>o)</sup> Neben maximal etwa 0,1 % (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>).

<sup>x)</sup> Von 1,25 auf 25 cm<sup>3</sup> Probenvolumen umgerechnet.

Tabelle 1

Ergebnisse der Untersuchungen für die einzelnen Spurenkomponenten

Es waren also außer Acetylen, Schwefel, Methanol und Wasser alle wichtigen im Äthylen vorkommenden Verunreinigungen gaschromatographisch erfaßbar.

F. KANNE, Braunschweig: Aktivitäten von leichten Kohlenwasserstoffen an verschiedenen stationären Flüssigphasen.

Mit einer selbstgebauten Gaschromatographie-Apparatur wurden zwischen 0 ° und 20 °C Fraktogramme von paraffinischen und olefinischen C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen an 18 verschiedenen organischen Flüssigphasen, besonders Aromaten mit verschiedenen Seitenketten (auf Sterchamol, 0,2–0,3 mm Ø), aufgenommen. Die Fraktogramme dienten dazu, Verteilungs- und Aktivitätskoeffizienten zu berechnen, wobei letztere Aufschlüsse über die Wechselwirkungskräfte zwischen dem Solvens und dem gelösten Kohlenwasserstoff gaben. Erheblich > 1 ist der Aktivitätskoeffizient bei Benzol-Derivaten, bei denen die funktionelle Gruppe (NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CN) direkt am Kern steht. Für Mono- und Di-alkylaniline sinkt der Aktivitätskoeffizient mit steigender Kettenlänge gegen 1. Die Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Weichmacher (Dioctyl- und Dibutylphthalat sowie Dioctyl- und Dibutylsebacat) liegen etwas über oder unter 1.

E. BAYER, Geilweilerhof: Anwendung der Gaschromatographie zur Analyse künstlicher und natürlicher Aromastoffe<sup>4)</sup>.

Es wurde eine einfache Apparatur zur Gaschromatographie konstruiert. Gestreckte Säulen haben sich gegenüber spiralförmig gewundenen Säulen als wesentlich trennwirksamer erwiesen. Einheiten von je 1 m werden zu Trennsäulen zusammengefügt und gemeinsam mit der zur Registrierung benutzten Wärmeleitfähigkeitsmeßkammer in einem geräumigen Luftthermostaten untergebracht. Auch Chromatographiesäulen größeren Durchmessers für präparative Zwecke finden in dem Thermostaten bequem Platz.

Ätherische Öle mit Siedepunkten bis Kp<sub>760</sub> 300 °C wurden an verschiedenen stationären Phasen getrennt. Da sich die Bestandteile aus den Retentionswerten der recht kompliziert zusammengesetzten ätherischen Öle nicht immer eindeutig identifizieren lassen, wurden Trennungsgänge mit chemisch-analytischer Ausscheidung von Substanzen gleicher funktioneller Gruppen (z. B. Aldehyde oder Ketone) ausgearbeitet. Die Anwendung des Fraktogrammes der ursprünglichen Substanz gegen das nach einer chemischen Behandlung gestattete schwer identifizierbare Substanzen nachzuweisen und die Einheitlichkeit von Peaks auf eine oder mehrere Komponenten zu prüfen.

W. HUNSMANN, Huls: Analyse von acetylen-haltigen Gas-mischungen nach verschiedenen Methoden.

Krüger und Gößl haben mehrere Methoden zur Bestimmung von höheren Acetylenen veröffentlicht. Seitdem die Spektrometrie und die Gaschromatographie als zusätzliche neue Methoden zur Verfügung stehen, wurden sie mit Erfolg auf acetylen-haltige Gase angewandt. Dabei erweist sich die Massenspektrometrie als dasjenige Verfahren, bei dem man mit einer einzigen Aufnahme die meisten Komponenten bestimmen kann. Es wird ergänzt durch

<sup>4)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 69, 732 [1957].

die chemisch-volumetrische Analyse, welche eine recht sichere Erfassung der permanenten Gase erlaubt und die Gaschromatographie, bei welcher zusätzlich noch einige Feinheiten in der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe, insbesondere ihrer Isomeren, hervortreten. Zur Trennung wurde eine kombinierte Säule verwendet, die Acetonylacetone (5 m) und Dioctylphthalat (2 m) als Verteilungsflüssigkeit enthielt. Geringe Mengen von Acetylenen neben viel gesättigten höheren Kohlenwasserstoffen lassen sich durch Ausfällen als Silbersalze abtrennen. Aus ihnen werden die Acetylene nachher wieder mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt und massenspektrometrisch bestimmt.

G. BERGMANN und D. JENTZSCH, Dortmund: *Gaschromatographische Untersuchungen an Phenolen*.

Es wurden Möglichkeiten zur gaschromatographischen Trennung von Gemischen aus Phenol, Kresolen und Xylenolen unterhalb 150 °C beschrieben. Eine Verätherung der phenolischen Gruppe vermindert den polaren Charakter der Komponenten. Die Folge ist eine Herabsetzung der Siedepunkte und der Wechselwirkung mit der stationären Phase. Beides wirkt sich in einer teilweisen Verbesserung des Trenneffektes gegenüber dem der Phenole aus. Aus den Ergebnissen an zwei stationären Phasen (n-Decylphthalat, Silikonöl) bei Arbeitstemperaturen zwischen 110 und 150 °C wurden allgemeine Gesetzmäßigkeiten des Trennvorganges abgeleitet. Die Retentionsverhältnisse werden bei den untersuchten Substanzen fast ausnahmslos vom Verhältnis der Dampfdrucke bestimmt. Es ließen sich quantitative Beziehungen zwischen den Retentionsverhältnissen, den Siedepunkten und den Siedetemperatur mit Hilfe der Dampfdruckformeln von Clausius-Clapeyron und Antoine finden. Werden die Retentionsverhältnisse durch den Dampfdruck bestimmt, können diese mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  (rel.) berechnet werden. Bei Auftragung des Logarithmus der Retentionsverhältnisse als Funktion von

$$\left(\frac{1}{\delta_A} - \frac{1}{\delta_S}\right)^2 \text{ bzw. von } \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_S}\right)^2$$

kann aus Messungen bei zwei Arbeitstemperaturen auf die Retentionsverhältnisse bei anderen Arbeitstemperaturen geschlossen werden.

Die gaschromatographischen Messungen wurden mit den Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Verteilung verglichen sowie die gegenseitige Ergänzung beider Methoden besprochen.

H. GÜNZLER, Ludwigshafen: *Die Kombination physikalischer Meßverfahren bei chemischen Analysen*.

Bei der Analyse eines Gemisches von acyclischen und cyclischen Olefinen und Diolefinen erlaubt die Kombination von IR-, Raman-, MS- und UV-Spektrographie innerhalb 1 h ein quantitatives Erfassen der Olefin-Typen. Eine qualitative Bestimmung der einzelnen Komponenten gelingt am besten durch Kombination von Gaschromatographie, IR- und Ramanspektrographie, wobei letztere erst nach Auftrennung in Destillationsfraktionen die einzelnen Komponenten ansprechen kann. Auf Grund des qualitativen Ergebnisses ist die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten aus der gaschromatographischen Messung am nicht vorgeordneten Gemisch möglich.

Die Verwendung einer präparativen Gaschromatographie-Säule und anschließende IR- sowie MS- und UV-Analyse erweitert die Möglichkeiten wesentlich.

E. SCHWENK und E. WEBER, Frankfurt-Höchst: *Ersatz von Podbielniak-Vollanalysen durch eine gaschromatographisch-gravimetrische Methode*.

Bei der Umstellung der Analysenmethode von Crack-Gasen von der Podbielniak-Destillation mit anschließender Orsat-Analyse auf die Gaschromatographie ergab sich die Schwierigkeit, daß bei den C<sub>5</sub>- und höheren Kohlenwasserstoffen die Absolutmengen der einzelnen Verbindungen zu klein wurden, um noch einfach und schnell gemessen werden zu können. Die Einzelkomponenten interessierten hier auch nicht so sehr, wie ihre Gesamtmenge, deren Kenntnis für die Bilanzen notwendig war.

In einem selbstgebauten Gaschromatographie-Apparat werden 300–500 cm<sup>3</sup> Probegas durch eine Säule (2 m lang 16 mm Ø) mit Paraffinöl auf Stereohamol geschickt; als Trägergas dient Wasserstoff. In den spiralförmig aufgewickelten Abgang hinter der Trennsäule kann über einen Vierwegehahn ein 50 cm langes U-Rohr mit Aktivkohle eingeschaltet werden, das vorher mit Wasserstoff auf konstantes Gewicht gebracht worden ist. Auf Grund der Anzeige des Wärmeleit-Detektors des Gaschromatographie-Apparates werden die Zeitpunkte bestimmt, zu denen die U-Röhre ein- bzw. ab-

geschaltet werden. Auf diese Weise gelingt es, auch die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, getrennt von C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>, abzufangen und zu wägen, nach ihnen dann — nach Wechsel des U-Rohrs — die C<sub>5</sub>-Fraktion. Die C<sub>4</sub>-Fraktion kann mit CO<sub>2</sub> aus der Aktivkohle ausgetrieben und über Kalilauge aufgefangen werden, dann wird sie nach bekannten Methoden analysiert. Das Gewicht der C<sub>5</sub>-Fraktion ergibt durch Umrechnung auf Probegase und Dichte des Eingangs-gases sofort die Ausbeute in Gewichts-Prozent. Kontrollanalysen mit synthetischen Gasgemischen zeigten eine Analysengenauigkeit von  $\pm 5\%$  bei der C<sub>5</sub>-Fraktion und  $2\%$  bei der C<sub>4</sub>-Fraktion. Diese Methode erlaubt es, die Podbielniak-Destillationen bei Crackgasen ganz fortfallen zu lassen und führt dadurch zu einer wesentlichen Zeitersparnis.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: *Auswertung, Fehler und Fehlerkontrolle bei physikalischen Analysen mit mehreren Komponenten*.

Die quantitative Auswertung physikalisch-analytischer Meßdaten, mit dem Ziel der Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten in einer Probe, führt stets zur Aufgabe der Lösung simultaner linearer Gleichungssysteme. Die Zahl der Gleichungen, die gelöst werden müssen, richtet sich nach der Zahl der Unbekannten; die Zahl der zur Rechnung erforderlichen Meßwerte ist mindestens gleich der Zahl der Unbekannten. Linearität der Gleichungssysteme ist gegeben, wenn die Konzentrationsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaft, die zur Analyse herangezogen wird, linear und die Superposition der physikalischen Eigenschaften mehrerer Komponenten rein additiv ist. Dies ist, von Sonderfällen abgesehen, zumindest in erster Näherung meist der Fall.

Die Lösung linearer Gleichungssysteme ist mit Bürorechenmaschinen nach einem der bekannten mathematischen Iterationsverfahren möglich. Dieser Weg ist für größere Gleichungssysteme recht mühsam. Zeitsparender ist die Lösung der Gleichungssysteme mit einem Analog-Computer mit Netzwerkschaltung. Für routinemäßige Rechnungen mit gleichartigen Koeffizientenmatrizen, wie sie bei massenspektrometrischen Analysen anfallen, bewährt sich die Lösung mit einem Elektronenrechner und Lochkarten. Die Koeffizientenmatrizen der verschiedenen analytischen Aufgaben werden invertiert und mit Lochkarten die Multiplikation der inversen Matrix mit dem Meßwertvektor ausgeführt, die zum Vektor der gesuchten Konzentrationen führt.

Bei dieser Auswertung physikalischer Eigenschaften für Analysen wird der Aussageinhalt des gemessenen Materials nur zum kleinsten Teil für die Rechnung verwendet. Von einem IR- oder UV-Spektrum werden soviel Meßpunkte zur Rechnung herangezogen, wie Unbekannte in dem System als gesuchte Konzentrationen vorliegen. Eine Verbesserung der Auswertung läßt sich erreichen, indem man mehr, und zwar möglichst viele Meßpunkte zur Rechnung heranzieht. Derartig überbestimmte Gleichungssysteme werden durch Einführung einer Minimalbedingung gelöst, für die, indem die Lösung des Gleichungssystems gesucht wird, die Summe der quadratischen Abweichungen aller Meßwerte von der Lösungsfunktion mit den gesuchten Konzentrationen als Parameter ein Minimum wird.

Zufällige Meßfehler des physikalischen Gerätes, besonders aber die Anwesenheit von Substanzen, die in dem Analysenschema nicht berücksichtigt sind, können bei dieser Auswertung erkannt werden. Die Schranke, oberhalb der die Anwesenheit von Fremdstoffen sicher zu folgern ist, ergibt sich aus den zufälligen Meßfehlern der Meßwerte durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung.

Die Fehlerkontrolle physikalischer Analysen wurde speziell für massenspektrometrische Analysen ausgearbeitet, wobei sich die Anwesenheit nicht im Auswerteschema enthaltener Substanzen anzeigt. Auch die Fehler für die errechneten Konzentrationen eines Mehrkomponentensystems, die aus den zufälligen Fehlern der Meßwerte resultieren, wurden berechnet. Für reine Komponenten geben diese Fehler gleichzeitig die Erfassungsgrenzen der anderen Komponenten des Systems neben der reinen Hauptkomponente an.

Die Fehlerkontrollrechnung geschieht wie die Berechnung der Konzentrationen an den einzelnen Komponenten mit Maschinenlochkarten.

Physikalische Analysen können nach Einführung dieser Auswerte- und Fehlerkontrollmethoden sicher und schnell berechnet werden. Diese Sicherheit ist bei einer Rechnung über einfache, lineare simultane Gleichungssysteme nicht vorhanden.

J. van KATWIJK, Amsterdam: *Erfahrungen mit der Automatisierung der massenspektrometrischen Gasanalyse*.

Besonders in der Ölindustrie bedarf man täglich einer großen Anzahl von Analysen von Mehrkomponenten-Gasgemischen (hauptsächlich Kohlenwasserstoffe). Massenspektrometer haben sich für derartige Analysen mit bis zu zwanzig Komponenten bewährt. Zur Abkürzung der bei der Auswertung der Massenspektren notwendigen Reihenarbeit wurden automatische Rechengeralte

<sup>3</sup>)  $\delta_A = C - t_A$ ,  $t_A$  Arbeitstemp. in °C, C substanzabhängige Konstante,  $\delta_S = C + t_S$ ,  $t_S$  Siedetemperatur in °C.

<sup>4</sup>)  $T_A$  abs. Arbeitstemperatur [°K];  $T_S$  abs. Siedetemperatur [°K].

herangezogen. Als Bindeglied zwischen Massenspektrometer und Rechengert wurden „analog-to-digital converters“ mit automatischer Lochvorrichtung entwickelt. Im Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam, ist seit einiger Zeit eine solche Kombination in Betrieb: Massenspektrometer — analog-to-digital-converter — Lochapparatur — elektrische Rechenmaschine. Theoretisch ist es möglich, mit dieser Kombination 15 min nach Anfang einer 20-Komponenten-Analyse die Ergebnisse in Maschinschrift vor sich zu haben. Verschiedene Prüfungen der Analyse gibt die Rechenmaschine ebenfalls in Maschinschrift. Beim Überschreiten bestimmter Toleranzen werden diese Prüfungen mit einer besonderen Markierung versehen, so daß sie bei der endgültigen „menschlichen“ Kontrolle sofort auffallen.

R. TAUBERT, Braunschweig: *Interferenzeffekt in der Massenspektrometer-Ionenquelle.*

Bei der quantitativen massenspektrometrischen Analyse wird angenommen, daß sich das Spektrum eines Gasgemisches durch lineare Superposition der Reinsubstanz-Spektren ergibt. Diese Voraussetzung ist nicht immer erfüllt. Alle Abweichungen von dieser linearen Superponierbarkeit werden unter dem Begriff „Interferenz“ zusammengefaßt. Bekannt ist die Tatsache, daß eine „Formierung“ des Heizfadens mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen einen eventuell vorhandenen Interferenzeffekt klein halten oder sogar zum Verschwinden bringen kann. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß man mit dieser Behandlung des Heizfadens nur eine Ursache der Interferenz ausschaltet. Eine weitere Ursache wurde in der immer vorhandenen und bei gleichem Elektronenstrom noch von Gasart und Gasdruck im Ionisationsraum abhängigen Raumladung gefunden. Damit kann man auch die oft beobachteten Abweichungen von der zu fordernden Proportionalität zwischen Gasdruck und Ionenstrom verstehen, die nimmehr als „Selbstinterferenz“ gedeutet werden können. Es zeigt sich, daß die Größe des Raumladungseffektes wesentlich vom Arbeitspunkt, d. h. von der Wahl der Betriebsspannungen der Ionenquelle abhängt. Durch geeignete Wahl des Arbeitspunktes kann der Raumladungseffekt praktisch zum Verschwinden gebracht werden.

[VB 20]

## Max-Planck-Institut in Heidelberg

am 10. Februar 1958

M. EIGEN, Göttingen: *Protonenleitende Wasserstoffbrückensysteme und ihre Analogie zu elektronischen Halbleitern.*

Zwischen der Protonenleitung in Wasserstoffbrücken-Systemen und der Elektronenleitung in Halbleitern bestehen einige Analogien. Frühere Messungen der Geschwindigkeit sehr schnell verlaufender protolytischer Reaktionen<sup>1)</sup> mit Hilfe von Relaxationsverfahren deuteten eine extrem hohe Beweglichkeit der Protonen in H-Brücken an. Diese Beweglichkeit konnte direkt in Eiskristallen (makroskopische H-Brückensysteme) gemessen werden. Die Protonenbeweglichkeit im Eis ist etwa  $10^8$  mal größer als die anderer Ionen (z. B.  $F^-$ ,  $Li^+$ ). Sie ist dagegen nur um 1 bis 2 Größenordnungen kleiner als die Beweglichkeit von Elektronen in gewissen Metallen und Halbleitern. (Z. B. ist die kürzlich aus Halleffektmessungen bestimmte Beweglichkeit der im „Leitungsband“ befindlichen, „freien“ Elektronen in bestrahlten, F-zentrenhaltigen Alkalihalogenid-Kristallen etwa um den Faktor 50 größer als die Protonenbeweglichkeit im Eis.) Dieser Beweglichkeitsunterschied entspricht etwa der Wurzel aus dem Massenverhältnis Proton/Elektron. Für die OH<sup>-</sup>-Ionen ist eine Protonenersatzleitung anzunehmen. Durch Einbau von Protonen-Donatoren bzw. -Acceptoren ins Eisgitter (z. B. HF, LiOH) läßt sich die Überschuß- bzw. Defekt-Protonenleitung direkt nachweisen. Eine Kombination aus solchen Systemen zeigt die bekannten Eigenschaften eines p,n-Gleichrichters. Geeignete Ohmsche Kontakte lassen sich durch Ionenaustauschermembranen verwirklichen. In den mit immobilisiertem Hydratwasser angefüllten (engen) Poren von Protein-Membranen sollten ähnliche Verhältnisse wie im Eis herrschen. Derartige Erscheinungen in H-Brückensystemen — im Zusammenhang mit den diskutierten schnell verlaufenden Ionenreaktionen — sollten für biologische Leitungsvorgänge von Bedeutung sein. Einige in diesem Zusammenhang wichtige Mechanismen schneller Reaktionen, die sich mit Hilfe der genannten Methode aufklären ließen, wurden diskutiert.

[VB 21]

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 69, 757 [1957].

## Rundschau

**Balneologische Isotopenuntersuchungen** mit Hilfe von  $Na_2^{35}SO_4$  von Ruth Lotmar zeigten, daß die Kaninchenhaut anorganisch gebundenen Schwefel aus wässriger Lösung resorbieren kann (im 1 h-Versuch rd. 2,5–3,5 % des angebotenen Materials. Beim Menschen ist die Resorption 30mal schwächer). Der Überschuß wird im Laufe weniger Tage im Harn wieder ausgeschieden. Der wertete Anteil kann vor allem in Form von Mucopolysacchariden (Chondroitinschwefelsäure) nachgewiesen werden und unterliegt dem normalen Austausch. Beim Menschen soll, ähnlich wie beim Versuchstier, die Nachresorption auf einen Tag beschränkt sein. Wiederholtes Schwefel-Angebot läßt das Resorptionsvermögen absinken. Mit radioaktivem Sulfat als Testsubstanz wurde eine gewisse Ionen-Wanderung aus der Blutbahn und den Gewebesäften durch die Haut bewiesen. Der Austausch des Schwefels (vermutlich auch anderer austauschbarer Stoffe) sowie die Permeabilität der Haut sind meteorotrop beeinflusbar. Ein Säuregrad des Badewassers bis  $pH$  2 hemmt die Ionenwanderung, dagegen wird sie bei Benetzung mit einem Sorbens (Heilmoores, pulverisierte Tierkohle) dadurch erhöht, daß das Diffusionsgefälle weitgehend aufrecht erhalten wird. (Dtsch. med. Wschr. 83, 218 [1958]). — Ha. (Rd 57)

**Tüpfelproben mit Hilfe von Cellophan-Membranen** auszuführen schlägt B. Camber vor. Man läßt die Farbflecken sich nicht etwa auf Filtrierpapier entwickeln, sondern verfährt z. B. für den Nachweis von Carbonyl-Verbindungen wie folgt: Über ein Reagenzglas, in dem sich die (flüchtige) Verbindung befindet, wird ein mit wäßriger Essigsäure befeuchtetes Cellophanpapier gebunden. Außen bringt man sodann einen Tropfen der Reagenslösung, etwa ein Hydrazin-Derivat, auf, das dann durch die Cellophanmembran diffundiert und innen mit dem Dampf der Carbonyl-Verbindung den Farbfleck erzeugt. Störungen durch nichtflüchtige Carbonyl-Verbindungen sind so ausgeschlossen. Um diese nachzuweisen dreht man das Reagenzglas vorher einfach um und benetzt so die Innenseite der Membran; danach verfährt man wie vorher. Dieses Verfahren ist weitgehend zu verallgemeinern. (Nature [London] 181, 124 [1958]). — Gä. (Rd 59)

**Natriumgoldazid** hat G. D. Rogers durch Umsetzung von Goldchlorid mit trockenem Natriumazid in Äther erhalten. Bei der Reaktion zeigt sich ein Farbumschlag von hellem Gelb zu tieferem Braun. Man gibt noch einmal frisches Natriumazid zu, läßt über

Nacht stehen, filtriert und verdunstet den Diäthyläther bei Raumtemperatur. Die Verbindung scheidet sich in orangefarbenen Nadeln ab, wird mit kleinen Mengen Natrium-getrocknetem Äther gewaschen und evtl. noch einmal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle zersetzen sich im Licht und sind in Wasser außerordentlich löslich, unlöslich aber in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Bei allen Reaktionen ist äußerste Vorsicht geboten (Explosionsgefahr). Meßbare Zersetzung der Substanz tritt bei 90 °C ein, und explosionsartig wird der Zerfall bei rund 130 °C. Wässrige Lösungen sind instabil und zerfallen im Licht in drei bis vier Tagen, wobei sich blaues, kolloidales Gold ausscheidet. (J. inorg. nucl. Chemistry 5, 339 [1958]). — Bo. (Rd 72)

**Die Katalysatoren vom Ziegler-Typ** sollen nach G. Natta und Mitarbb. bimetallische Komplexe sein. Natta konnte bereits 1957 einen löslichen, kristallisierenden Komplex, der Titan und Aluminium enthielt und die Äthylen-Polymerisation katalysierte, erhalten. Kristallstrukturuntersuchungen des Komplexes  $(C_2H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$  bestätigten diese Vermutung und gaben gleichzeitig einen interessanten Beitrag zur Chemie der Cyclopentadienyle (Ferrocene). (J. Amer. chem. Soc. 80, 755 [1958]). — Bo. (Rd 73)

**Die Erhöhung des Reaktionsvermögens fester Stoffe durch mechanische Behandlung** untersuchten G. Naeser und W. Scholz. Sie fanden, daß durch mehrfaches Walzen feiner Pulver deren Sinter-temperatur um 100–200 °C (gebrannter Dolomit, Quarzmehl) herabgesetzt wird. Schwermetalloxyde (Eisen-, Nickel-, Molybdän-, Wolfram-, Kupferoxyd) lassen sich bei um 40–150 °C niedrigeren Temperaturen reduzieren. Kalkspat, Flußspat und Eisen-oxyd werden stark hygroskopisch. Beim Walzen von  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$  und  $MoO_3$ -Pulver treten heftige Explosionen auf, deren Ursache nicht geklärt werden konnte. Die Effekte werden durch auch im Röntgenbild nachweisbare Gitterveränderungen und eine damit verbundene Energieaufnahme von bis zu 4 kcal/mol gedeutet. (Kolloid-Z. 156, 1 [1958]). — Hg. (Rd 68)

**Aminosäuren in Anthrazit**, dessen Alter auf rd. 250 Mio. Jahre geschätzt wird, fanden F. Heijenskjöld und H. Möllerberg, und zwar Asparaginsäure, Glutaminsäure und Glycin, in Mengen von insgesamt etwa 1 %. Der Anthrazit wurde dazu gesäubert, fein pulverisiert; dann wurden 100mg-Proben mit 6n HCl bei 100 °C