

GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

am 24. und 25. Oktober in Marburg/Lahn

Die GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ hielt diese Tagung gemeinsam mit den Chemikerausschüssen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute ab.

Aus den Vorträgen:

W. GEILMANN, Mainz: *Die Verdampfungsanalyse und ihre praktische Anwendung.*

Eine Fortentwicklung der klassischen Methoden der Lötrohranalyse und der Flammenanalyse nach Bunsen führt zu Arbeitsverfahren, die den Nachweis einer Anzahl von Elementen ermöglichen, wenn sie in der Menge von Nanogrammen in Proben von mehreren Gramm vorliegen, ohne daß eine Verwendung irgendwelcher Reagenzien erforderlich ist.

Dies wird erreicht durch Erhitzen in einem mit einer eingeschmolzenen Düse versehenem Quarzrohr und Kondensation der verdampften und im geeigneten Gasstrom fortgeführten Elemente auf einer der Düse gegenüberliegenden gekühlten Kondensationsfläche, auf der das Kondensat spektrographisch oder chemisch nachgewiesen oder mengenmäßig ermittelt werden kann. Das Verfahren ist geeignet zur Erkennung von Blei, Thallium, Wismut, Cadmium, Zink¹⁾, Silber und einer Reihe anderer als Metall oder Oxyd flüchtigen Stoffe.

Auch die Untersuchung von Lösungen ist möglich, sobald der nachzuweisende Stoff aus diesen durch ein geeignetes Fällungsverfahren auf einem nicht flüchtigen Träger abgeschieden werden kann, von dem dann die Verdampfung geschieht. Wenige Nanogramme von Blei, Thallium, Silber und andere sind dann in Flüssigkeitsmengen von 500 ml und mehr erfaßbar.

Die Verfahren sind geeignet für besondere Zwecke der Spurenanalyse und bieten neben ihrer Empfindlichkeit den Vorteil, daß ein Einschleppen von störenden Verunreinigungen weitgehendst vermieden werden kann.

C. MAHR, Marburg/L.: *Die Abtrennung von Niederschlags Spuren durch Kapillarfällung*).*

Analytische Fällungsreaktionen unterhalb der Grenzkonzentration, aber oberhalb des Löslichkeitsproduktes lassen in der Regel äußerst verdünnte Sole entstehen, aus denen das Kolloid beim Durchtritt der Lösung durch ein Kapillarsystem abgeschieden werden kann²⁾. Die Ausflockung wird nunmehr an kurzen Säulen feinkörnigen Materials verschiedener Art durchgeführt. Eine vollständige Abscheidung gelingt nur, wenn das Kolloid in flockungsbereitem Zustand vorliegt; die Bedingungen hierfür sind von Fall zu Fall verschieden. Im übrigen hängt die Ausfällung ab von der Porenweite und der chemischen Natur des kapillaren Materials, von ausflockenden oder peptisierenden Zusätzen, von der Geschwindigkeit des Durchflusses und in einigen Fällen von noch unbekannten Faktoren, jedoch konnte der in den Arbeiten von Fichter und Sahhom (1910/11) erwähnte Zusammenhang mit dem Ladungssinn des Kolloides nicht bestätigt werden: Sowohl positiv wie negativ geladene Silberhalogenidsole konnten durch Kapillarflockung abgeschieden werden. Die Ausbeute sinkt sprunghaft ab bei Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes.

Die Kapillarflockung gestattet analytische und präparative Trennungen in Lösungen extremer Konzentrationsverhältnisse. Es gelingt z. B. durch Fällung mit Natronlauge und Bromwasser und anschließende Kapillarflockung bis herab zu 1 µg Nickel aus 100 ml Lösung neben dem 10⁵- bis 10⁶-fachen Überschuß an Blei, Aluminium und Zink vollständig abzuschcheiden, wobei ein Trennfaktor von etwa 10⁻⁴ erreicht werden kann.

JOSEPH FISCHER und G. KRAFT, Frankfurt/M.: *Titrimetrische Verfahren für die Analyse kondensierter Phosphate* (vorgetr. von G. Kraft).

Bei der Analyse der kondensierten Phosphate gibt die Papierchromatographie in einfachster Weise ausgezeichnete Ergebnisse, sofern ihr relativ hoher Zeitbedarf und ihre nicht allzu hohe Genauigkeit (± 10 %) in Kauf genommen werden können.

Diese Nachteile vermeidet die titrimetrische Bestimmung, bei der das bereits früher von den Vortr. veröffentlichte Barium-Ver-

fahren³⁾ — die alkalimetrische Titration der bei der Ba-Fällung in definierten pH-Bereichen freierwerdenden H⁺ — sich in einem breiten Anwendungsbereich als brauchbar erwiesen hat. Es erlaubt mit analytischer Genauigkeit (besser als ± 3 %) die Bestimmung des Grahamschen Salzes, des Orthophosphats und der Metaphosphate allein und in Gemischen — auch mit niedrig kondensierten Phosphaten. Pyro- und Triphosphat werden gemeinsam erfaßt. Getrennt sind sie bestimmbar, wenn der Triphosphat-Anteil 10 % nicht übersteigt.

Die qualitativen Nachweise für die obengenannten Säuren wurden auf ihre Empfindlichkeit, Spezifität und Störungsanfälligkeit untersucht und die besten Arbeitsbedingungen festgelegt. Im Triäthylendiamincobaltat(III)-chlorid wurde ein neues, spezifisches und höchstempfindliches Reagenz auf das Grahamsche Salz aufgefunden (0,3 µg P₂O₅ in 0,05 ml), bei dem alle anderen Phosphate selbst im tausendfachen Überschuß nicht stören.

H. SPECKER, Dortmund-Aplerbeck: *Über den Extraktionsmechanismus bei Verteilungsverfahren.*

Bei der Lösungsmittelextraktion aus chlorid-, bromid-, jodid- und thiocyanat-haltiger wäßriger Lösung mit organischen Lösungsmitteln werden die Kationen entweder als Halogeno-Komplexe oder als Halogenide extrahiert. Chloro-Komplexe liegen z. B. in der organischen Phase beim Eisen (HFeCl₄, LiFeCl₄), Gallium (HGaCl₄, LiGaCl₄), Kupfer (LiCuCl₄) u. a. vor. Zinn und Antimon dagegen werden als Chloride extrahiert. Andere Kationen wie Quecksilber und Cadmium gehen beim Ausschütteln aus jodidhaltiger Lösung entweder als Jodide oder als Jodo-Komplexe in die organische Phase. Dieser Extraktionsmechanismus ist abhängig von der Menge Jodid, das dem Kation in der wäßrigen Phase zur Verfügung steht. An Hand des Verfahrens der kontinuierlichen Variation und aus Leitfähigkeitsmessungen konnten diese Verbindungen nachgewiesen werden. Weiterhin wurde nach dem Grenzesetz ($K = a \cdot c^x$; c = Konzentration des organischen Lösungsmittels in einem inerten Lösungsmittel, x = Anzahl der koordinativ gebundenen organischen Molekeln, K = Verteilungskoeffizient) der Einfluß des Lösungsmittels untersucht. U. a. konnte bei der Extraktion von Silber aus jodidhaltigen Lösungen mit Cyclohexanon eine Verbindung KAg₂J₃ · 6 Cyclohexanon isoliert werden. IR-Spektren bestätigen die koordinative Bindung der organischen Lösungsmittelmolekeln bei Verteilungsverfahren.

H. BODE, Hannover: *Die Anwendung disubstituierter Dithiocarbaminsäuren zu Extraktionen aus Mineralsäuren Lösungen.*

Wegen der geringen Beständigkeit substituierter Dithiocarbaminsäuren werden diese als Reagentien meist in alkalischen oder schwach sauren Lösungen verwendet. Die Chelatkomplexe dieser Verbindungen sind aber z. T. so stabil, daß sie sich auch in Mineralsäuren Lösungen bilden. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, muß man dafür sorgen, daß der Reagensüberschuß nicht zu rasch zerfällt. Von einer größeren Anzahl verschiedenartig substituierter Dithiocarbaminsäuren, die untersucht wurden, besitzt die aus Pyrrolidin und CS₂ hergestellte die mit Abstand größte Beständigkeit (Halbwertszeit bei + 20 °C in wäßrigen Lösungen von pH ~ 2 bis ~ 3 n salz- oder schwefelsauer: 55 min), ist aber als Reagens bei Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln weniger gut geeignet. Zu Fällungen aus Mineralsäuren Lösungen kann es angewendet werden. Die Diäthyl-dithiocarbaminsäure hat unter den angegebenen Bedingungen zwar nur eine Halbwertszeit von ~ 10 sec, doch sind in Lösungen von Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbaminat in CCl₄ nach 10 min langem Schütteln mit 0,1–4 n salz-, 0,1–10 n schwefel- oder 0,1–2 n salpetersauren wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur noch etwa 2/3 der Verbindung unzerlegt. Bei höheren Säurekonzentrationen nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit rasch zu.

Es wird eine Übersicht über das Verhalten von mehr als 30 Elementen beim Schütteln ihrer wäßrigen Lösungen mit CCl₄-Lösungen von Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbaminat gegeben und zwar für 0,1 bis 10 n salz- bzw. schwefelsaure Lösungen sowie für gepufferte Lösungen mit pH-Werten zwischen 1 und 10. Z. B. lassen sich aus 10 n schwefelsauren Lösungen quantitativ extrahieren: Cu, Ag, Hg, In, Tl, Sn, As, Sb, Bi, Se, Mo, Pd, Pt, aus 1 n schwefelsauren außerdem noch Cd, Pb, Te. Aus 10 n salzsäuren

³⁾ Z. analyt. Chem. 154, 245 [1957].

¹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 26 [1955].

³⁾ C. Mahr u. H. Klamberg, Arch. Eisenhüttenwes. 28, 795 [1957].

Lösungen lassen sich nur Pd und Pt quantitativ extrahieren, aus 6 n salzsauren Lösungen außerdem noch Cu, Hg, Tl, As, Sb, Se. Auf die durch das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Kationen gegebenen Trennungsmöglichkeiten wird hingewiesen.

JOSEPH FISCHER und **G. KRAFT**, Frankfurt/M.: *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Polarisations-titration* (vorgetr. von J. Fischer).

Der Polarisations-titration, einer Weiterentwicklung der Potentiometrie, sind eine ganze Reihe von Verfahren, wie die „derivative Polarographie“, die „Voltametrie“, die „Amperometrie“, die „dead-stop-Titration“, die „Polarovolttrie“ u. a. zuzuordnen. Die meisten dieser Verfahren arbeiten mit zwei unangreifbaren Metallelektroden, die durch eine Hilfsstromquelle – entweder mit konstantem Strom oder mit konstanter Spannung – polarisiert und dadurch zu Indikatorelektroden werden.

Das wichtigste Anwendungsgebiet der Polarisations-titration liegt bei der Oxydimetrie. Die Bestimmung von Cr, V, Mo, Fe, U und As wurde im Vergleich zur Potentiometrie näher untersucht und die optimale Arbeitsweise ermittelt. Vorteile bietet die Polarisations-titration auch bei der Indikation von Fällungstitionen, wie für die Bestimmung von Zn, Ag, Halogenen und Pseudohalogenen gezeigt wurde. Selbst in der Acidimetrie ist sie anwendbar und durch die Möglichkeit, auf Glas- und Vergleichselektrode zu verzichten, in Sonderfällen von Interesse.

Die Schärfe der Indikation macht die Polarisations-titration bei der Bestimmung kleiner Mengen (z. B. 50 µg Ag) oder kleiner Gehalte (z. B. 0,001 % V in U) zur Methode der Wahl. Die Untersuchungen lieferten einen Einblick in den Funktionsmechanismus der Elektroden.

G. ACKERMANN und **CHR. PAETZOLD**, Freiberg/Sachsen: *Untersuchungen an Tüpfelpapieren*.

Nach Versuchen, die in erster Linie von *West* und *Hamilton* ausgeführt worden sind, treten bei der Bestimmung der Erfassungsgrenze von Tüpfelreaktionen erhebliche Abweichungen auf, je nach der Papiersorte, die dazu verwendet wird. Zur Aufklärung der Rolle, die das Filtrierpapier bei den Tüpfelnachweisen spielt, sind an 69 Papiersorten neben den Erfassungsgrenzen von drei Fällungsreaktionen (Pb^{2+} mit Rhodizonat, K^+ mit Dipikrylamin, CrO_4^{2-} mit Ag^+) papiertechnische und chemische Maßzahlen bestimmt worden. Dabei konnte erkannt werden, daß neben einer möglichst großen Saughöhe und hoher Reinheit, die bei einem guten Tüpfelpapier schon immer gefordert worden sind, die Austauschkapazität (Maß für die Konzentration der $-\text{COOH}$ -Gruppen in der Cellulose) und die Tropfenfläche (= Deckfläche des Flüssigkeitszylinders, die ein genormter Tropfen nach vollständiger Ausbreitung ergibt) von wesentlichem Einfluß sind.

Es konnte gezeigt werden, daß die Empfindlichkeit der Kationennachweise (bei der gleichen Reaktion) nur von der Austauschkapazität abhängt und zwar um so mehr je papier-affiner die nachzuweisenden Kationen sind. Die Empfindlichkeit der Anionennachweise wird praktisch nur von der Tropfenfläche bestimmt.

Da die Differenz bei der Bestimmung der Erfassungsgrenze nach den vorliegenden Versuchen mindestens über 1 (nach *West* und *Hamilton* sogar über 2) Zehnerpotenz geht, erscheint es wünschenswert, wenn man bei der Angabe der Empfindlichkeit einer Reaktion nicht die Papiersorte, sondern besser noch deren papiertechnische und chemische Kennziffer mit anführt.

H. POHL, Berlin: *Die Entwicklung der modernen Photometer*.

Es wird zunächst die Entwicklung der visuellen Geräte, vertreten durch das bewährte Pulfrich-Photometer, und der einfachen lichtelektrischen Geräte (Beispiel: Lange-Kolorimeter) gestreift. Dann werden an Lichtbildern die modernen absolut messenden Geräte mit ihren unterschiedlichen Arbeitsweisen erläutert und zunächst die Filter-Photometer (Elko II und III von Zeiß, Eppendorf-Photometer von Netheler und Hinz, Elektrophot I von der Bergmann K.G., Elektrophotometer Leif E von Leitz, das Spektral-Kolorimeter und Spektralphotometer von Dr. B. Lange, das Universal-Kolorimeter und Spektralphotometer von der Riele K.G.) und zuletzt die mittleren und großen Glas- bzw. Quarzmonochromatorgeräte von Beckman (Mod. B und DU), Unicam (S. P. 600 und S. P. 500) und das Zeiß-Spektralphotometer PMQII besprochen. Zum Schluß werden die selbstregistrierenden Spektralphotometer von Beckman (Mod. DK 1 und 2), das Unicam S. P. 700, das Spectracord Mod. 4000 von Perkin-Elmer und das Spektralphotometer RPQ 20A von Zeiß erläutert.

Als Beweis der Meßgenauigkeits-Steigerung der neuen Geräte, die man vornehmlich für Routine-Messungen benutzt, werden die Vergleichsmessungen von verschiedenen Konzentrationen anorganischer Lösungen (Kaliumdichromat, Kupfersulfat, Chrom(III)-sulfat) in Lange-Universal-Kolorimeter, Eppendorf-Photometer und Elko II als Substanzfehler gegenübergestellt.

Hinsichtlich der Entwicklung der Spektral-Photometer ist der Vorsprung – den das Ausland noch vor einigen Jahren hatte – aufgeholt und deutsche Geräte sind mit ihrer Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit z.T. überlegen.

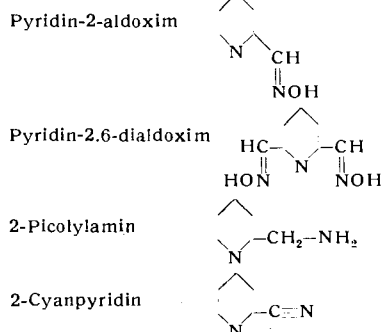
E. RUF, Essen: *Über neue photometrische Verfahren nach vorausgegangener extraktiver Isolierung der zu bestimmenden Stoffe*.

Die wichtigsten Methoden zur photometrischen Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure beruhen auf der Komplexbildung mit Molybdänsäure. Die komplexen Phosphor- und Silico-molybdate werden durch reduzierende Reagenzien leichter reduziert als freies Molybdat. Durch Untersuchungen an den beiden Molybdat-Komplexen ergab sich, daß sowohl in den Bildungsbedingungen der Komplexverbindungen als auch in ihrem Verteilungsverhalten Unterschiede bestehen. Die quantitative Ermittlung führte zur photometrischen Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Eiuwaage bzw. zur Bestimmung eines dieser beiden Stoffe in Anwesenheit des anderen.

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Zinn-Mengen sind nur wenige Verfahren bekannt geworden. Im 5.7-Dibrom-8-oxychinolin hat man im Gegensatz zum 8-Oxychinolin ein geeignetes Reagenz, mit dem man kleine Mengen Zinn mit guter Genauigkeit photometrisch bestimmen kann. Mit diesem Reagenz erhält man aus höher konzentrierten zinn-haltigen Lösungen gelbbare Niederschläge, die fällungsmäßig zu der Annahme berechtigen, daß sich mit diesem Reagenz auch eine quantitative gravimetrische Bestimmung werde ermöglichen lassen. Die neue photometrische Arbeitsmethode beruht auf der Extraktion der 5.7-Dibromoxinat-Verbindung mit Isobutylalkohol bei pH 1,0 und Messung der gelben isobutyl-alkoholischen Lösung bei 410 mµ. Das Verfahren eignet sich zur Ermittlung des Metallgehaltes bzw. des nicht als SnO_2 vorliegenden Zinn-Anteils im technischen Zinn(IV)-oxyd.

H. HARTKAMP, Dortmund: *Neue photometrische Verfahren zur Bestimmung von Metallen mit Pyridin-Derivaten*.

Zu photometrischen Bestimmungen von Metallionen werden zunehmend Chelatbildner verwendet. Die vom 2-Methylpyridin (α -Picolin) und vom 2.6-Dimethylpyridin durch Einführung geeigneter Donator-Gruppen in die Seitenketten abgeleiteten Verbindungen ließen bei günstigen Bedingungen für die Bildung stabiler Metallehelate erwarten. Vorläufige Untersuchungen an Pyridin-2-carbonsäure (Picolinsäure), Pyridin-2.6-dicarbonsäure, Pyridin-2-aldoxim, Pyridin-2.6-dialdoxim, 2-Picolylamin, 2-Picolylmethylamin, 2-Cyanpyridin, Pyridoin, Pyridil u. a. haben diese Erwartung voll auf bestätigt. Diese Substanzen bilden mit Metallionen, bes. mit Eisen, Kupfer, Cobalt, Nickel und Chrom, weitgehend stabile, mehr oder minder intensiv farbige und in Wasser leicht lösliche Chelatverbindungen, die als Grundlage für rasche und zuverlässige, photometrische Bestimmungsverfahren dienen können. Die Molarextinktionen der Metallehelate mit Pyridin-2-carbonsäure und mit Pyridin-2.6-dicarbonsäure bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima liegen in der Größenordnung 10^3 [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]. Die entspr. Verbindungen lassen sich zur Bestimmung größerer Metallgehalte (1 bis 100 mg), z. B. in Ferrolegierungen, benutzen. Das gilt bes. für die in saurer Lösung beständigen Chelatverbindungen der Pyridin-2.6-dicarbonsäure mit dreiwertigem Chrom und mit dreiwertigem Cobalt. Mit zweiwertigem Eisen ergeben alle diese Verbindungen, die die Konfiguration $-\text{N}-\text{C}-\text{N}-$ enthalten, z. B.



in empfindlicher Reaktion rote Lösungen. Die in den zugehörigen Absorptionsmaxima gemessenen Molarextinktionen liegen in der Größenordnung 10^4 [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]. Das Eisen(II)-chelate mit Pyridin-2.6-dialdoxim gestattet auch in starker Natronlauge und in Gegenwart anderer starker Komplexbildner eine nahezu störungsfreie Eisen-Bestimmung von 0,1 bis 10 µg Fe/ml.

Besonderes Interesse verdienen Metallehelate mit den vom Pyridin-2-aldehyd und vom Pyridin-2.6-dialdehyd abgeleiteten Schiffsen Basen. Sie eröffnen die Möglichkeit zum Nachweis und zur Bestimmung von primären Amino-Gruppen.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: Absolute Reinheitsbestimmung von Substanzen nach der kryoskopischen Methode*).

Verschiedenste physikalische Kriterien wie Schmelzpunkt, Dichte, Brechung oder auch Absorptionsspektren werden zur Prüfung der Reinheit von Substanzen herangezogen. Diese Prüfung ist stets nur relativ, da der vorliegende zu untersuchende Stoff mit einem anderen früher untersuchten verglichen wird und so nur festgestellt wird, daß der eine sich vom anderen unterscheidet, reiner oder unreiner ist. Die absolute Entscheidung, ob ein Stoff rein ist, läßt sich eindeutig fällen, wenn man die zeitliche Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur des Phasengleichgewichtes fest-flüssig während des Schmelzens oder Erstarrens einer Substanz beobachtet, wobei man dafür sorgt, daß Aufschmelz- oder Kristallisationsgeschwindigkeit der festen Phase konstant ist. Aus der Temperatur-Zeit-Funktion, die genähert eine Hyperbel ist, kann gefolgert werden, wie rein eine Substanz ist und, wenn die Schmelzentropie (kryoskopische Konstante) bekannt ist, wieviel Molprozent ihre Verunreinigung beträgt. Die Erfassungsgrenze der Verunreinigung liegt bei 0,05 bis 0,1 Mol%; sie ist von Substanz zu Substanz unterschiedlich. Etwa in gleicher Größe ist der mittlere Fehler einer Reinheitsangabe. Lediglich die Bildung von Mischkristallen zwischen Verunreinigung und Hauptsubstanz schließt dieses Verfahren der Reinheitsbestimmung aus.

H. LUTHER, Clausthal: Die ultrarotspektroskopische Analyse von Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu anderen physikalisch-chemischen, besonders graphisch-statistischen Methoden.

Die Analyse der aus den verschiedensten Paraffinen, Naphthenen und Aromaten sowie aus Heteroverbindungen dieser Substanzklassen zusammengesetzten Mineralöle ist auch heute eine noch nicht gelöste Aufgabe. Unter den vorgeschlagenen Analysen-Methoden haben sich besonders die von Waterman und seiner Schule und die von Kurtz und Mitarbeitern ausgearbeiteten graphisch-statistischen Verfahren der Gruppenanalyse durch Kombination verschiedener physikalisch-chemischer Meßwerte (Brechungsindex, Dichte, Viscosität, Molekulargewicht) bewährt. Auch spektroskopische Methoden lassen sich, wie mehrfach gezeigt werden konnte, durch Intensitätsmessungen an charakteristischen Gruppenfrequenzen für Gruppenanalysen verwenden. Daher liegt es nahe, nach den beiden Analysenverfahren gewonnene Ergebnisse aufeinander zu beziehen, um entweder die Eichung der einen Methode durch die andere vorzunehmen oder um beide Verfahren gegeneinander zu prüfen.

Für die Analyse gesättigter Erdölfraktionen wurden weitere Intensitätsmessungen im IR an den Pendelschwingungen paraffinischer Methyl-Gruppen (720 cm^{-1}) sowie an den Deformations-schwingungen der Methylen- (1460 cm^{-1}) und der Methyl-Gruppe (1380 cm^{-1}) vorgenommen. Für die dabei abgeleiteten Absorptionskoeffizienten wurde die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in Mischungen mit Reinkomponenten und mit Erdölfraktionen geprüft. Nachhydrierte Olefinpolymerisate, die schon Waterman und seine Schüler nach ihren Methoden untersucht hatten, wurden quantitativ mit Hilfe des IR-Spektrums analysiert. Bei dem Vergleich der Ergebnisse wurde diskutiert, wie weit die Resultate dem mutmaßlichen Polymerisationsverlauf entsprechen.

Als Vereinfachung der entwickelten Gesamtanalyse wurden Näherungsverfahren vorgeschlagen, nach denen bei Mineralöledestillaten aus dem Intensitätsverhältnis der Banden bei 1380 und 720 cm^{-1} Aussagen über den Verzweigungsgrad und den Gehalt an naphthenischen Gruppen zu gewinnen waren.

K. CRUSE, Clausthal: Analytische Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenztitration*).

Nach Erläuterung des für den Chemiker in der Regel wenig anschaulichen Prinzips der Methode der Hochfrequenztitration wird über Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode berichtet. Anwendungsbeispiele werden dabei unter dem Gesichtspunkt behandelt, daß einerseits Änderungen der Leitfähigkeit, der Dielektrizitätskonstante oder der Permeabilität auf Grund chemischer Reaktionen verfolgt werden oder andererseits als Folge einer Änderung der physikalischen Bedingungen (Druck, Temperatur). Erzielbare Genauigkeiten und Fehlergrenzen werden diskutiert.

E. BLASIUS und W. BURMEISTER, Berlin: Untersuchung der Wackenroderschen Reaktion mit Hilfe der radio-papierchromatographischen Methode.

Entnimmt man während der Einleitung von H_2S in SO_2 aus dem Reaktionsgefäß Proben, so kann nach papierchromatographischer Trennung der zeitliche Auf- und Abbau der verschiedenen Schwefel-Verbindungen sichtbar gemacht werden. Bei Verwen-

dung von ^{35}S lassen sich die Papierchromatogramme durch Strahlungsdetektoren in geeigneter Meßanordnung auswerten. Einmal wurde aktiver Schwefelwasserstoff im Stickstoff-Strom in nicht markierte schweflige Säure und anschließend inaktiver Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das andere Mal wurde unter Vorlage von aktiver schwefliger Säure nichtmarkierter Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Auf den Aktivitätsverteilungskurven ist nacheinander die Bildung von Trithionsäure, Thioschwefelsäure, Tetra-, Penta- und Hexathionsäure zu erkennen. Bei Verwendung von markierter schwefliger Säure ist auch diese auf der Aktivitätsverteilungskurve zu sehen. Auf Grund dieser Untersuchungen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß bei der Wackenroderschen Reaktion neben einem angenommenen Primärprodukt als erstes Trithionsäure entsteht. Trithionsäure reagiert zum Teil mit Schwefelwasserstoff nach Art einer Verseifung zu Thioschwefelsäure. Bei Erreichung bestimmter Konzentrationsverhältnisse setzt sich Thioschwefelsäure in einer Austauschreaktion mit Trithionsäure zu Tetrathionsäure um. Analog werden Penta- und Hexathionsäure gebildet. Der während der Reaktion ausgeschiedene Schwefel entsteht einmal durch Reduktion der schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoff; weiterhin wird durch Zersetzung der Thioschwefelsäure Schwefel frei.

W. RADMACHER und A. HOVERATH, Essen: Die direkte Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes organischer Substanzen.

Das Verfahren ist eine Weiterentwicklung der von Schütze/Unterzaucher angegebenen Arbeitsweise. Der als Trägergas benutzte Stickstoff wird in einem mit „aktivem“ Kupfer gefüllten Turm bei 170°C von Sauerstoff befreit. Diese Maßnahme trägt mit zur blindwertfreien Arbeitsweise bei. Die Substanz wird im Stickstoff-Strom pyrolysiert und die Gase bei 1120°C über gekörnten Gasruß geleitet; dabei wird der Sauerstoff organischer Verbindungen zu CO umgesetzt. Eine dem Gasruß folgende erhitzte Cu -Schicht bindet Schwefel und schaltet dadurch Fehler aus. Das sich anschließende, mit Anhydrojodsäure gefüllte und auf 120°C erhitzte Oxydationsrohr ist so konstruiert, daß entstehendes Jod schnell und quantitativ in das mit trockener KJ -Watte gefüllte Jod-Absorptionsrohr übergeführt werden kann. Nach Lösen in Wasser wird das Jod mit Thiosulfat-Lösung titriert. Entstehendes CO_2 wird zusätzlich in einem Natronasbest-Röhrchen absorbiert und gravimetrisch ermittelt.

Diese maßanalytische und gravimetrische Endbestimmung läßt erkennen, ob fremde Elemente der Substanz die Bestimmung stören und ob die Thiosulfat-Lösung sich geändert hat oder das Absorptionsrohr ausgewechselt werden muß.

Am Beispiel des elementaren Schwefels, der sich mit dem Gasruß zu CS_2 umsetzt, wird gezeigt, daß bei Abwesenheit der Cu -Schicht z. B. gravimetrisch etwa 50 % und maßanalytisch etwa 75 % Sauerstoff vorgetäuscht wurden. Bei der Analyse von Thioharnstoff waren die entspr. Werte 4,7 % und 7,7 % „Sauerstoff“. Das stimmt mit den theoretischen Überlegungen überein, die bei der Oxydation von CS_2 zu CO_2 und SO_2 unter Freiwerden äquivalenter Mengen Jod ein Verhältnis von maßanalytischem zu gravimetrischem Ergebnis wie 3:2 erwarten lassen, wenn der übliche Umrechnungsfaktor für Sauerstoff zugrunde gelegt wird.

Die Apparatur ist so angeordnet, daß zwei Reaktionsrohre in einem Ofen erhitzt werden können, so daß gleichzeitig eine Doppelbestimmung (mit je zwei Werten) möglich ist.

G. HERRMANN, Mainz: Chemische Methoden zur Überwachung der Verbreitung radioaktiver Substanzen.

Nach einer Behandlung der strahlenbiologischen Bewertung von Aktivitätsmessungen werden die zur Überwachung der Radioaktivität verwendeten Verfahren — Gesamtaktivitätsmessung, physikalische Strahlenanalyse und radiochemische Analyse — beschrieben und in ihrer Leistungsfähigkeit verglichen. Auf die radiochemische Analyse wird näher eingegangen, ihre Eigenarten und ihre besonderen Schwierigkeiten werden dargelegt. Eine Zusammenstellung der bei Kernwaffenversuchen und in kerntechnischen Anlagen entstehenden und in der Technik, Medizin und Forschung häufig verwendeten Isotope und ein Vergleich ihrer strahlenbiologischen Bewertung zeigt, welche Isotope bei der Überwachung in erster Linie erfaßt werden müssen. Die für diese Isotope üblichen speziellen Verfahren werden dargestellt und es wird erörtert, ob diese Verfahren befriedigend sind oder ob eine Verbesserung oder eine Ausarbeitung neuer Verfahren erforderlich erscheint.

Durch diese Übersicht soll gezeigt werden, daß chemische Methoden bei der Überwachung der Radioaktivität wertvoll und vielfach unerlässlich sind, daß die zur Zeit zur Verfügung stehenden Verfahren aber in vieler Hinsicht noch unvollkommen sind und daher eine stärkere Berücksichtigung dieser speziellen Anwendung bei der Ausarbeitung analytisch-chemischer Methoden sehr erwünscht wäre.

*) Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

*) Vgl. K. Cruse u. R. Huber: Hochfrequenztitration. Monographie zu Angew. Chem. und Chemie-Ing.-Techn. Nr. 69, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1957.

W. KOCH, S. ECKHARD und F. STRICKER, Düsseldorf: *Über eine spektrale Gasanalyse* *).

Es wird eine unmittelbar messende spektrometrische Apparatur zur Analyse bestimmter Gasgemische beschrieben. Die Gase werden in diesem Gerät mit einem Hochfrequenzfeld angeregt, und es werden während des Absaugens der Gase die Intensitäten der Emission verschiedener Banden verfolgt. Die Intensitäten durchlaufen beim Absaugen der Gase ein Maximum. Das beobachtete Intensitätsmaximum ist ein Bild der Anregungsfunktion, und es besteht bei Gasgemischen – ähnliche Anregungsbedingungen vorausgesetzt – eine Proportionalität der im Maximum gemessenen Intensität mit der Konzentration der Gase im Gemisch. Daraus ist ein Meßverfahren entwickelt worden, das bei Gasen, die mit unterschiedlichem Druck anfallen, nur fordert, daß der Druck vor der Messung einen Mindestwert – bei der hier beschriebenen Anordnung 0,2 Torr – überschreitet. Das Verfahren wurde zunächst eingesetzt zur Messung von Gasgemischen – Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxyd – die aus Metallen extrahiert wurden. Die Messungen fanden im Spektralgebiet von 3650 bis 6500 Å statt. Die Vorteile des neuen Meßverfahrens liegen vor allem in der hohen Empfindlichkeit und der sehr schnellen Durchführbarkeit. Eine einzelne Gasanalyse dauert im Mittel nur 20 sec, die Bestimmung obiger drei Gase in Stählen und Metallen war in 2,5 bis 4 min möglich.

O. SCHMITZ-DUMONT, S. ECKHARD und A. PÜSCHEL, Bonn und Düsseldorf: *Volumen-, Temperatur- und Intensitätsmessungen an Knallgasflammen*.

Mit einer lichtelektrischen Meßeinrichtung wird die Atomlinien- und Oxydbandenemission von Chrom, Mangan und Eisen in verschiedenen definierten Flammenhöhen einer turbulenten Knallgasflamme mit direkter Zerstäubung (Beckman-Brenner) gemessen. Dabei werden das Lösungsmittel (Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol), die Zerstäubungsmenge und die Wasserstoff-Zufuhr variiert. In Zuordnung zur Emission werden Flammenvolumen und Flammentemperatur gemessen.

Bei Zerstäubung wäßriger Lösungen wird ein unterschiedliches Verhalten der Linien- und Bandenemission in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Zufuhr gefunden. Außerdem verhalten sich die drei Elemente verschieden. Die Ergebnisse machen einen Reduktionseinfluß der Flammengase auf das in der Flamme entstehende Metalloxyd wahrscheinlich. Vornehmlich eine Sonderstellung des Chroms wird dadurch erklärt. Aus Betrachtungen über die Turbulenzvorgänge in der Flamme, die durch Volum- und Temperaturmessungen gestützt sind, wird auf die günstigsten Reaktionszonen für die Anregung der Linien- und Bandenemission geschlossen.

Bei Zerstäubung alkoholischer Lösungen wird eine starke Intensitätszunahme der Linien- und Bandenemission gegenüber wäßrigen Lösungen beobachtet. Viscositäts- und Oberflächenspannungseinflüsse sowie die höhere Flammentemperatur, die hierfür verantwortlich zu machen sind, werden im einzelnen diskutiert. Außerdem wird auch hier ein Reduktionseinfluß der Flammengase festgestellt. Infolge der geänderten Turbulenzverhältnisse bei Zerstäubung alkoholischer Lösung wirkt sich jedoch die Variation der Wasserstoff-Zufuhr anders aus als bei Zerstäubung wäßriger Lösung.

W. RADMACHER und H. HESSLING, Essen: *Die Spurenelemente in Steinkohlen und ihre spektralanalytische Bestimmung*.

Die Spurenelemente in Steinkohlen werden durch die Spektralanalyse der unter bestimmten Bedingungen gewonnenen Kohlenasche ermittelt. Bei der qualitativen Analyse werden die Elemente im kontinuierlichen Gleichstrom-Lichtbogen angeregt; für die quantitative Analyse wird der Abreißbogen nach Pfeilsticker angewandt.

Bei halbquantitativen Übersichtsanalysen wird die mit gepulverter Spektralkohle vermengte Kohlenasche in die Bohrung von Spektralkohlen gestopft und angeregt. Für genauere Messungen wird das zu untersuchende Material unter Hinzugabe des Standardelementes mit Borax aufgeschlossen, um erstens den Einfluß der stark in ihrer Konzentration variierenden Hauptkomponenten der Kohlenasche auszuschalten und zweitens die Bestandteile der Kohlenasche zu homogenisieren. Durch diese Art der Probenvorbereitung ist es möglich, auch die Spurenelemente von Schlacken und Gesteinen über die für die Kohlenasche aufgestellten Hauptkurven spektralanalytisch zu bestimmen. Die erkaltete Borax-Schmelze wird gemörsert, mit Spektralkohlepulver vermengt und die Mischung zu Elektroden gepreßt.

An Stelle der Schwärzungskurve, die bei der Auswertung nach dem leitprobenfreien Verfahren für jede Spektralplatte aufgestellt werden muß, wird aus etwa 50 Schwärzungsmessungen eine Vorkurve zur Schwärzungskurve aufgestellt. Diese Methode er-

möglicht eine genauere Transformation der Vor- bzw. Schwärzungskurve und eine bessere Bestimmung der Steilheit der transformierten Schwärzungskurve, zwei Punkte, die sich auf das Analyseergebnis günstig auswirken. Eine Analysenserie von 103 Fettkohlenproben aus dem Ruhrgebiet erlaubt es, Korrelationen zwischen verschiedenen in den Steinkohlen vorkommenden Spurenelementen aufzustellen. – Nachweisempfindlichkeiten und relative Fehler der einzelnen Spurenelemente werden besprochen.

F. FEHÉR, S. ECKHARD und K. H. SAUER, Köln: *Analytische Charakteristik des käuflichen und des gereinigten Schwefels*.

Verunreinigungen haben einen Einfluß auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften, z. B. auf die Viscosität des flüssigen Schwefels. Aus den Viscositätswerten lassen sich entscheidende Rückschlüsse auf die Struktur des Schwefels im flüssigen Zustand ziehen. Da Art und Menge der Fremdstoffe im Schwefel bisher nur unsicher bekannt waren, fehlte eine absolut zuverlässige Methode, einen für physikalisch-chemische Messungen genügend reinen Schwefel herzustellen.

Vortr. haben es deswegen unternommen, den Schwefel qualitativ und quantitativ auf alle Beimengungen systematisch zu untersuchen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs gelang durch Verbrennen des Schwefels und anschließende Leitfähigkeitsdifferenzmessung. Die anorganischen Verunreinigungen im Schwefel sind so gering, daß sie erst nach Anreicherung erfaßt werden konnten. Es wurden daher größere Schwefel-Mengen in einer geeigneten Quarz-Apparatur verbrannt und die Verbrennungsrückstände im wesentlichen spektrochemisch analysiert. Die erreichten Nachweisempfindlichkeiten liegen zum Teil bei 10^{-8} oder 10^{-6} %. Die gelösten Gase wurden durch Schmelzen des Schwefels unter vermindertem Druck extrahiert und qualitativ spektralanalytisch untersucht. Die quantitative Bestimmung der abgepumpten Gase geschah dann gasvolumetrisch.

Untersucht wurden käufliche Schwefel-Sorten und Schwefelproben, die nach Fanelli gereinigt waren. Die Analysenverfahren ermöglichen eine Beurteilung des chemischen Reinheitsgrades des Schwefels und werden für die Ausarbeitung wirksamer Reinigungsmethoden nützlich sein.

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: *Zur Anwendung von Adsorptionssäulen in der analytischen Chemie*.

Trennwirkungen einer porösen Säule, die von einer Lösung durchflossen wird, beruhen auf Unterschieden der Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Stoffe, diese auf Unterschieden der Wechselwirkung mit der Gerüstsubstanz. Als Ursachen der Wechselwirkung sind möglich: Chemische Reaktionen, Adsorption, Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen flüssigen Phase, Ionenaustausch. Sie sind nicht für alle Stoffsysteme bekannt, in denen Trennwirkungen tatsächlich auftreten. Es ist deshalb zulässig, zusammenfassend von sog. „Adsorptionssäulen“ zu sprechen; dabei bezieht sich der Ausdruck „Adsorption“ nur summarisch auf Zurückhalteeffekte. Die Eisenhydroxyd-Säule und die Silicagel-Säule liefern anschauliche Beispiele für den Anteil chemischer Methoden bei der Entwicklung eines geeigneten (reproduzierbaren) Verteilungszustandes der Gerüstsubstanz und bei der Aufklärung selektiver Zurückhalteeffekte.

Eisenhydroxyd-Säule: Für den Aufbau dieser Säule hat kompakt-disperses FeIII-hydroxyd, das bei der Umsetzung von kristallinem FeIII-sulfat entsteht, Vorzüge gegenüber dem aus FeIII-Salzlösungen gefällten Hydroxyd. Gemessen wurden im p_H -Bereich 7 bis 13 die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten für Anionen: $Cl^- > SO_4^{2-} \gg PO_4^{3-}$. Die Empfindlichkeit der Trennung SO_4/PO_4 wurde radiochemisch geprüft.

Silicagel-Säule: Die Funktionen der SiOH-Gruppen ermöglichen im sauren Bereich die Trennung solcher Kationen, die einerseits Hydroxy-Komplexe, andererseits Aquo-Komplexe bilden. Als Beispiel wurde eine Arbeitsvorschrift für die quantitative Trennung Th/Al/Zn ausgearbeitet. Dieses Trennverfahren konnte auf weitere Kationen 2- bzw. 3-wertiger Metalle übertragen werden. (Mitarbeiter: H. Getrost, G. Hofmann, H. Stamm).

JOSEPH FISCHER und H. U. v. VOGEL, Frankfurt/M. und Berlin: *Ein Schlüssel für die Dokumentation auf dem Gebiet der anorganisch-chemischen Analyse* (vorgetr. von H. U. v. Vogel).

Die Anregung für eine vollständige Sammlung des Schrifttums der anorganisch-chemischen Analyse (Dokumentation) kam von verschiedenen Seiten.

Zunächst wurden nach einem einheitlichen Plan vier Stellkarten angelegt: Eine Autorenkartei, die nach Erscheinungsjahren und nach dem Alphabet geordnet war, eine Elementekartei, die nach den Verfahren (gravimetrisch, titrimetrisch, photometrisch usw.) unterteilt war, eine Kartei nach Anwendungsgebieten (z. B. Eisenhüttenanalyse, Silicat-Analyse, Aluminium als Grundelement usw. mit entsprechender Unterteilung) und schließlich eine allge-

*) Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

meine und Verfahrenskartei, in der alles untergebracht wurde, was in den anderen Karteien nicht einzuordnen war. Hierzu gehörten in erster Linie die Buchliteratur über größere oder kleinere Teilgebiete, zusammenfassende Arbeiten, Fortschrittsberichte und Monographien z. B. über Polarographie, Spektralanalyse, Trennungsvorgänge usw. sowie einige Randgebiete, soweit sie für die anorganisch-chemische Analyse von Interesse waren.

Bei dem Umfang von 240 Karten pro Monat war den meisten Beziehern das Einordnen der Karten zu zeitraubend (oft wurden etwa 750 Karten pro Monat ausgeliefert, da die einzelnen Arbeiten häufig nach mehreren Elementen und Anwendungsgebieten abgestellt werden mußten). Das Einordnen wurde zwar durch eine Numerierung der insgesamt ca. 1400 Leitkarten sehr erleichtert, erforderte aber trotzdem etwa 4 h pro Monat.

Daher ging man 1957 zur Verwendung von Randlochkarten über. Als Format wurde DIN A 6 gewählt, da man sich bei der alten Kartei auf das Format DIN A 7 festgelegt hatte, das für folgende Angaben ausreichend war: Autoren, Titel (ungekürzt und in deutscher Sprache), Originalzeitschrift, zusätzlich Angabe des Referatenorgans, falls nach einem solchen aufgeführt, Kurzreferat (4–8 Zeilen je nach Platz und Bedarf) und Einordnungsmerkmale.

Zur Selektierung der Randlochkarten wird ein einfacher Schlüssel benutzt, wobei allerdings ein Nachsortieren der ausfallenden Karten nicht ganz zu umgehen ist, was aber im Hinblick auf die sonstigen Vorteile der Randlochkarten (für jede Veröffentlichung nur eine Karte) gern in Kauf genommen wird. Der Schlüssel ist angeordnet nach Elementen, Methoden, Stoffgruppen und Sachgebieten. Die Randlochkarten werden meist in gekerbter Form bezogen, so daß sie sofort verwendungsfähig sind. Pro Jahr fallen z. Zt. etwa 3000 Karten an.

H. SUNDERMANN, Düsseldorf: *Über die Abstoßung ferromagnetischer Stoffe im magnetischen Wechselfeld und ihre analytische Bedeutung.*

Experimentelle und theoretische Untersuchungen ergaben, daß in einem periodischen Magnetfeld auf ferromagnetische Teilchen eine Kraft entgegen dem Gefälle des Feldbetrages wirken kann. Sie kommt dadurch zustande, daß ein im Wechselfeld beweglicher Dipol zwei Möglichkeiten besitzt, sich dem äußeren Felde anzupassen: Er kann sich einerseits bei Beibehalten des Betrages seines Momentes durch eine äußere Drehung dem Feld entsprechend ausrichten, andererseits kann die Anpassung durch eine innere Angleichung der Elementarbereiche erfolgen. In der Praxis werden beide Angleichungsmöglichkeiten in zeitlich unterschiedlichen Anteilen überlagert, wobei jede Angleichung ihre eigene Phasenbeziehung zum äußeren Felde besitzt. Die Phasendifferenz der äußeren Drehbewegung verursacht die Abstoßung aus dem inhomogenen Feld. Die Phasendifferenz bei Angleichung der Elementarbereiche wird im Laufe der Perioden geringer und führt zu einer Anziehung, die im stationären Fall die Abstoßung im inhomogenen Wechselfeld übertrifft. Die abstoßende Kraft ist somit zeitabhängig. Sie hält um so länger an, je höher Remanenz und Koerzitivkraft des Materials sind. Die beobachtete Wirkung an kleinen Teilchen scheint geeignet, das kürzlich entwickelte Verfahren der magnetischen Trennung für analytische Zwecke selektiv zu erweitern. Bisher konnten Teilchen gleicher magnetischer Sättigung nicht mehr voneinander getrennt werden. Der ermittelte Effekt bietet nun für analytische Zwecke eine Möglichkeit, die Trennung von Phasen gleicher magnetischer Sättigung nach unterschiedlicher Remanenz und Koerzitivkraft vorzunehmen. Entsprechende Entwicklungen werden vorbereitet.

D. MERTEN und H. LAGONI, Kiel: *Zur sonometrischen Endpunktsbestimmung bei Fällungstitrationen.*

Für Ultraschallmeßverfahren eröffnen sich auf chemisch-analytischem Gebiet verschiedenartige Anwendungsmöglichkeiten. Verhältnismäßig einfach lassen sich sowohl Änderungen in der Ultraschallgeschwindigkeit als auch in der Ultraschallabsorption in einem chemischen System als Folge von Umsetzungen registrieren. Für Suspensionen werden Absorptionsmessungen dann besonders einfach, wenn die Teilchengröße des dispersen Anteils in einem günstigen Verhältnis zur Wellenlänge steht. Es lassen sich Fällungsreaktionen in ihrem Ablauf durch Messung der Schallabsorptionsänderung verfolgen. So ist es z. B. möglich, den Endpunkt bei Fällungstitrationen „sonometrisch“ zu bestimmen, indem man das zur Fällung erforderliche Reagenz anteilweise zugibt und jeweils die Absorption bestimmt. Ebenso wie bei der konduktometrischen Endpunktbestimmung werden die erhaltenen Meßwerte gegen die hinzugefügte Menge Reagenz graphisch aufgetragen und der Äquivalenzpunkt durch Extrapolieren der Kurvenäste ermittelt. — Überdies sind auch, analog zur Turbidimetrie, Konzentrationsbestimmungen direkt nach entsprechender Eichung möglich, wenn auch hierbei die Teilchengröße berücksichtigt werden muß.

E. EBERIUS, Duisburg-Hamborn: *Verbesserte Herstellung und Haltbarkeit der Karl-Fischer-Lösung.*

Für den Wirkwert der Karl-Fischer-Lösung ist der Gehalt an freiem Jod maßgebend. An diesem zehren die Feuchtigkeit der anteilmäßig vorwiegenden Methanol- und Pyridin-Komponente sowie die Umsetzungen des Jods innerhalb der fertigen Lösung. Dem Einschleppen des Wassers wird durch wasserentziehende Mittel, Destillation und Verwerfen des Vor- und Nachlaufes begegnet. Die allmähliche Titerminderung soll durch Verwendung von Methylglykol statt Methanol⁵⁾ gebremst werden. Der beträchtliche Zeit- und Substanzverlust durch Trocknen und Destillieren kann durch Verzehr des Wassers mittels Bromieren vermieden werden. Das bereits mitgeteilte Verfahren⁶⁾ wurde durch Verwenden von Indikatoren verbessert und auf Methyl- und Äthylglykol ausgedehnt. Durch getrennte Destillation der wasserhaltigen Karl-Fischer-Lösungs-Komponenten kann deren Feuchtigkeit von z. B. 0,15 % auf 0,05 %, durch Bromieren der bis auf die Jod-Zugabe fertigen Grundlösung kurzfristig und mit Sicherheit unter 0,01 % gesenkt werden. Durch Austausch des Methanols gegen die genannten Glykole (als Cellosolves bekannt), verbessert sich die Titerminderung der fertigen Lösung von rd. 20 % in 20 Tagen auf etwa 3 bis 10 %. Das Bromieren und die Beeinflussung der Titerminderung wurden unter verschiedenen Bedingungen geprüft.

[VB 105]

Third International Seaweed Symposium 13. bis 19. August 1958 in Galway (Irland)

Die Erforschung und wirtschaftliche Nutzung der Algen- und Tang-Arten ist in neuerer Zeit immer umfangreicher geworden. Aus diesem Grunde werden in dreijährigem Abstand Arbeitstagungen veranstaltet, auf denen Chemiker, Botaniker und Meeresbiologen sowie Hersteller und Verarbeiter von Algen-Produkten über ihre Arbeiten berichten und Erfahrungen austauschen. Das erste Symposium wurde 1952 in Edinburgh (Schottland), das zweite 1955 in Trondheim (Norwegen) abgehalten.

Am diesjährigen Symposium in Galway (an der irischen Westküste) nahmen ca. 250 Wissenschaftler und Praktiker aus 30 Ländern teil. Insgesamt wurden etwa 75 Vorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

E. L. HIRST, Edinburgh (Schottland): *Seaweed Mucilages.*

Vortrag gab einen Überblick über die in Algen enthaltenen Polysaccharide und erläuterte die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Molekularstruktur dieser Stoffe. Selbst bei der Alginsäure sei die Strukturaufklärung noch nicht abgeschlossen. Der neuerdings gefundene geringe Gehalt an L-Guluronsäure zeige dies. Es wäre denkbar, daß sich L-Gulose durch enzymatische Reaktionen (Reduktion an C1 und gleichzeitige Oxydation an C6) aus D-Glucose der Zellwände bildet.

Das gleichzeitige Auftreten von D- und L-Galactose in zahlreichen Algenpolysacchariden (z. B. im Carragen) ließe sich ebenfalls so erklären.

E. G. YOUNG und D. G. SMITH, Halifax (Canada): *The Amino Acids, Peptides and Proteins of chondrus crispus.*

Bei der Alkoholextraktion der getrockneten Rotalge wurden zahlreiche Aminosäuren gefunden, vor allem Arginin, Citrullin, Glutaminsäure und Taurin. Die Extraktion der Alge mit Boratpuffer-Lösung (pH = 8,4) lieferte Peptide. Etwa 20–30 % des Protein-Stickstoffs waren fest gebunden und konnten mit keiner der üblichen Methoden extrahiert werden.

C. Ó hEIOCHA, E. NICHONNAIRE und P. O'HARE, Galway (Irland): *Some Fluorescent Substances of Red Algae.*

Vier aus Rotalgen isolierte wasserlösliche Substanzen mit Fluoreszenzeigenschaften wurden chromatographisch sowie durch UV- und IR-Spektroskopie untersucht. Eine Substanz wurde kristallin erhalten. Die Elementar-Analyse ergab Werte etwa passend für die Formel C₁₃H₁₇O₂N Cl₂. Die spektroskopischen Werte deuteten auf eine aromatische Säure, konjugiert zu einer Doppelbindung.

T. FUJIWARA, Osaka (Japan): *On the Chromoproteins in Japanese Seaweed, porphyra tenera.*

Zwei Chromoproteine, Phycoerythrin (rot) und Phycocyanin (blau) wurden aus dieser Alge isoliert, mit Hilfe von „Rivanol“ (2-Äthoxy-6,9-diamino-acridinium-lactat) gereinigt und näher untersucht. Der Vortrag hält die beiden Stoffe für wichtig bei der Photosynthese in Meeresalgen.

⁵⁾ E. D. Peters u. J. L. Jungnickel, Analytic. Chem. 27, 450 [1955].

⁶⁾ E. Eberius u. W. Kowalski, Chemiker-Ztg. 81, 75 [1957].

J. J. O'DONNELL und E. PERCIVAL, Edinburgh (Schottland): *The Polysaccharides of acrosiphonia centrals (spongornopha arcta)*.

Ein komplexes, sulfat-haltiges Polyuronid (SO_4^{2-} ca. 7 %, Uronsäure-anhydrid ca. 20 %) wurde im Heißwasserextrakt gefunden. Bei der Partialhydrolyse lieferte es 45 % Oligouronsäuren, aufgebaut aus Rhamnose und Glucuronsäure. Ferner wurden gefunden: Glucose, Xylose und Rhamnose im Molverhältnis 10:17:13 sowie Spuren von Galactose und Mannose. Durch Methylierung und Perjodat-Abbau wurde eine überwiegende 1,4-Verknüpfung der Grundbausteine festgestellt.

P. S. O'COLLA, D. MacCRAITH und R. N. Ni OLÁIN, Galway (Irland): *The Mucilage of laurentia pinnatifida*.

Das wasserlösliche Polysaccharid der Alge wurde zu einem weißen Pulver getrocknet, $[\alpha]_D = -42^\circ$. Bei der Hydrolyse wurden neben 3,6-Anhydro-galactose und Spuren von Fucose gefunden: Galactose, Xylose, Galacturonsäure und Sulfat im Molverhältnis 6:2:1:2. Durch partielle Methylierung und anschließende Hydrolyse wurde wahrscheinlich gemacht, daß das Polysaccharid eine verzweigte Struktur besitzt mit Hauptketten aus 1,3'-Galactan.

M. J. CLANCY, K. WALSH, P. S. O'COLLA und T. DILLON, Galway (Irland): *The Gelatinous Polysaccharide of furcellaria fastigiata*.

Es wurde gefunden, daß dieses Polysaccharid schwefel-haltig ist und Galactose, Xylose, 3,6-Anhydro-galactose sowie eine Uronsäure enthält. Auf drei Monose-Einheiten entfällt eine Sulfat-Gruppe. Durch acetylierende Entschwefelung, Methylierung des schwefel-freien Produktes und anschließende Hydrolyse wurde gefunden, daß die Makromolekel hauptsächlich aus an C 6 teilweise verzweigten 1,3'-Galactan-Ketten besteht.

E. G. YOUNG und D. A. I. GORING, Halifax (Canada): *The Stability of Carrageenin in Dried Irish Moss (chondrus crispus)*.

Beim Lagern von getrocknetem Irish Moss war nach einjähriger Lagerung bei 4 °C eine Festigkeitsverminderung des daraus erhal-

tenen Carraghengels bemerkbar. Bei 20 °C Lagertemperatur war nach dieser Zeit ein deutlicher Abfall der „intrinsic“-Viscosität zu beobachten. Eine geringfügige Verminderung des Sulfat-Gehaltes trat erst nach zweijähriger Lagerzeit bei 10 °C und 20 °C ein.

R. H. McDOWELL, London: *Some Factors in the Precipitation of Alginates by Divalent Metals*.

Flockungsgrenzen und Flockungskonzentrationen bei verschiedenen (in Provenienz und/oder im D. P.) Na-Alginaten und Blei-, Calcium-, Nickel- und Mangan-Salzen wurden untersucht. Die zur Flockung eines Äquivalents Na-Alginat erforderliche Menge Schwermetallionen war stark abhängig von der Alginatkonzentration. Erklärt wurden diese Beobachtungen teilweise durch unterschiedlichen Basenaustausch, wie durch Versuche mit hinzugefügten Na-Salzen gezeigt werden konnte. Weitere für die Flockung maßgebende Faktoren sind die Ionenkonzentration und wahrscheinlich das Verhältnis von inter- und intra-molekularer Salz-bildung.

L. LANGMAACK und H. THIELE, Kiel: *Special Forms of Reactions of Polyelectrolytes of Seaweed-origin with other Polyelectrolytes*.

Eine neue Art der Bildung anisotroper Gele wurde beschrieben und die maßgebenden Faktoren an Beispielen erklärt. Zwei Polyelektrolyte enthaltende Sole können schon durch geringe p_H -Änderung in doppelbrechende Gele übergeführt werden, wenn einer der beiden Polyelektrolyte dadurch eine entgegengesetzte Ladung erhält (auf- oder umgeladen wird) und nun unter Symplexbildung mit dem in seinem Ladungszustand verbliebenen Partner reagiert. Diese neue Form der Bildung anisotroper Gele wurde „Symplex-ionotropic“ genannt.

Weitere Vorträge befaßten sich u. a. mit Laminarinsulfat als Blutantikoagulans (C. C. Burt, Edinburgh/Schottland) sowie mit den Aufgaben des Algen-Forschungs-Institutes bei Edinburgh (E. Booth, Inveresk/Schottland).

Es wurde beschlossen, das „Fourth International Seaweed Symposium“ 1961 in Cherbourg abzuhalten. [VB 104]

Rundschau

Durch Atomexplosionen erzeugter Radiokohlenstoff. Die Atom-bombenversuchsexplosionen der letzten Jahre haben den ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre beträchtlich erhöht, wie K. O. Münnich und J. C. Vogel berichten. Der ^{14}C -Gehalt war zunächst infolge der Industrialisierung um einige Prozent erniedrigt worden, in Mitteleuropa etwa um 4 %. Durch die Zufuhr von künstlichem ^{14}C ist er nun aber wieder um 8 % über den natürlichen Wert hinaus angestiegen. Erfreulicherweise bleibt die künstliche Erhöhung des ^{14}C -Gehalts in der Atmosphäre nicht für Jahrtausende bestehen (mittlere Lebensdauer des ^{14}C ca. 8000 Jahre), sondern die Erhöhung ist eigentlich nur durch eine Stauung des in der Atmosphäre künstlich erzeugten ^{14}C an der Grenzfläche Atmosphäre-Weltmeer verursacht. Das größte Kohlenstoffreservoir auf der Erde ist bekanntlich der Ozean; ihm gegenüber sind sowohl Atmosphäre als auch Biosphäre in ihrer Größe vernachlässigbar. Gemessen am gesamten auf der Erde vorhandenen natürlichen Radiokohlenstoff beträgt der Atombombenanstieg nur etwa 2 ‰. Hören die Versuchsexplosionen in absehbarer Zeit auf, so wird die Erhöhung des ^{14}C -Gehalts also mit einer Halbwertszeit von wenigen Jahren (im wesentlichen Mischzeit Atmosphäre-Meer) wieder fast auf Null abklingen. (Naturwissenschaften 45, 327 [1958]). — Mü. (Rd 392)

Die Alkali-Indate LiInO_2 und NaInO_2 synthetisierten R. Hoppe und B. Schepers. Die Herstellung wird durch Erhitzen äquimolarer Gemische von Li_2CO_3 bzw. Na_2CO_3 und In_2O_3 auf 1200–1400 °C im Pt-Tiegel (10–60 min) vorgenommen. Es sind farblose Pulver, die mit Wasser hydrolysieren. LiInO_2 kristallisiert wie $\alpha\text{-LiFeO}_2$ tetragonal. NaInO_2 ist mit $\alpha\text{-NaFeO}_2$ isotyp. (Z. anorg. allg. Chem. 295, 233 [1958]). — Ma. (Rd 347)

Eine einfache Mikromethode zur Fluor-Bestimmung beschreiben L. Erdey, L. Mázor und M. Pápay. Der bei p_H 4,5 bis 4,6 gewonnene Bleichloridfluorid-Niederschlag wird in Komplexon III (Äthylendiamintetraacetat)-Lösung gelöst und der Chlorid-Gehalt in Gegenwart von Variaminblauacetat (4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin) als Redoxindikator argentometrisch titriert. Das Verfahren eignet sich auch zur F-Bestimmung in organischen Verbindungen. Bei einem F-Gehalt von 0,2 bis 2 mg beträgt der Fehler 1,5 bis 2 %. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 1958, 482). — Ma. (Rd 349)

Eine hydrothermale Synthese des Saphirs gelang R. A. Laudise und A. A. Ballmann. Korundkristalle bildeten sich im Autoklaven in einem Silbergefäß, das feinteiliges $\text{Al}(\text{OH})_3$ (schwach kristallisierte Gibbsite) oder Al_2O_3 (schwach kristallisierte Korund), als Lösungsmittel 1 bis 2 m NaOH oder NaCO_3 und Impfkristalle enthielt. Unterhalb 395 °C war Diaspor, oberhalb dieser Temperatur Korund die stabile Modifikation. Für Korundkristalle war in Natronlauge die Wachstumsgeschwindigkeit anfangs größer als in Na_2CO_3 -Lösung, wenn $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Ausgangsmaterial diente, sank aber nach einigen Tagen rasch ab. Dies ist auf eine anfängliche Übersättigung bezüglich der Korundmodifikation zurückzuführen. In Na_2CO_3 -Lösung war stetiges Wachstum der Kristalle zu beobachten. Unter höheren Drucken wurde ausreichend schnelles Wachstum erzielt. Die 0001-Flächen bilden sich bevorzugt aus. Durch Zugabe von Bichromat zur Lösung konnten künstliche Rubine erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2655 [1958]). — Eb. (Rd 364)

Kimzeyit, ein neuer Zr-Granat, wurde in Arkansas aufgefunden und von C. Milton und L. V. Blade untersucht. Das Mineral kommt in Form dunkelbrauner Kristalle vergesellschaftet mit Monticellit, Magnetit, Perovskit und Apatit vor. Die Zusammensetzung ist: Si 10 %, Al 6 %, Ca 12 %, Fe 11,0 %, Ti 3,5 %, Zr 15 %, Nb, Mg, Mn, Sn, Se, 0,5 bis 0,06 %; a_0 12,46 Å; n 1,95. (Science [Washington] 127, 1342 [1958]). — Ma. (Rd 346)

Zirkon-Christobalit als sauren Ofenbaustoff in der Stahlindustrie untersuchten E. Steinhoff und speziell in seiner Anwendung als Deckelmateriale für Lichtbogenöfen A. Theis. Erprobt wurden zunächst Steine aus Quarzglas, das oberhalb 1300 °C unter geringem Volumenschwund zu Christobalit entglast. Von Vorteil ist die hohe Viscosität der Schmelze, die bis 1850 °C nicht-tropfend bleibt; die Druckfeuerbeständigkeit beträgt jedoch nur $t_a = 1700^\circ\text{C}$, $t_e = 1710^\circ\text{C}$. Steine aus reinem Zirkonsilicat zeichnen sich durch hohe Kaltdruckfestigkeit (1050 kg/cm²) und Druckfeuerbeständigkeit ($t_a = 1730^\circ\text{C}$, $t_e = 1800^\circ\text{C}$), geringen Flußmittelgehalt und niedrige thermische Ausdehnung aus; Nachteile sind das hohe Raumgewicht von 3,61 und schlechte Temperaturwechselbeständigkeit. In den neuen Zirkon-Christobalit-Steinen werden diese Nachteile vermieden (Raumgewicht 2,5–2,8, sehr