

Schließlich seien der Vollständigkeit halber noch zwei Verfahren, die wegen ihrer Umständlichkeit wenig benutzt werden, erwähnt:

#### Korrekturverfahren:

Der Einfluß sämtlicher vorhandener Störelemente wird festgestellt, tabellarisch oder graphisch aufgezeichnet und bei Analysen je nach Konzentration der Fremdelemente eine entsprechende Korrektur angebracht.

#### Sättigungsverfahren:

Da praktisch sämtliche Störelemente mit steigendem Überschuß einem Grenzwert ihrer emissions-erniedrigenden (oder seltener emissionserhöhenden) Wirkung zustreben (vgl. Abb. 7a-f), kann man durch hohe Zugaben an Störelementen in einen Bereich gelangen, in dem Konzentrationsänderungen auf die Größe der Störung nur noch einen geringen Einfluß haben. Die Bestimmung erfolgt dann über Eichkurven von Lösungen mit hohen Störelement-Gehalten. Die großen Elektrolyt-Zusätze erfordern meist stärkere Verdünnungen, um Verkrustungen der Brenner zu vermeiden. Außerdem kann die Emissionserniedrigung z. B. bei den Erdalkalien nach Sättigung mit Ti, Al,  $\text{PO}_4^{3-}$  zwischen 60–90 % betragen, so daß die Empfindlichkeit der Bestimmung um 1–2 Zehner-Potenzen erniedrigt wird.

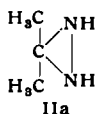
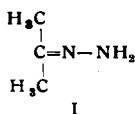
## Zuschriften

### Über ein isomeres Acetonhydrazon

Von Dr. H. J. ABENDROTH und Dr. G. HENRICH

Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Bei der Reaktion zwischen gasförmigem Chlor und überschüssigem gasförmigem Ammoniak bei Gegenwart von Aceton-Dampf wurde neben Ammoniumchlorid ein Reaktionsprodukt erhalten, das in der Bruttoformel ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ ) mit dem Acetonhydrazon (I)



übereinstimmt, sich aber in seinen Eigenschaften von diesem z. T. stark unterscheidet und somit als isomeres Acetonhydrazon anzusprechen ist (Gl. 1)<sup>1)</sup>. Die Elementaranalyse ergab 50,2 % C (ber. 49,97 %), 10,8 % H (ber. 11,18 %), 38,9 % N (ber. 38,85 %). Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergab den Wert 65 (ber. 72).

II

- $4 \text{NH}_3 + \text{Cl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{I} - \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{I} - \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{J}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2 \text{NH}_4^+ + \text{J}_2$
- $(\text{I}, \text{II}) - \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{N}_2\text{H}_5^+$

Der Fp des Aceton-isohydrazons liegt bei +40 °C, also ca. 70 Grad höher als der des Acetonhydrazons. Die Verbrennungswärme ist um ca. 500 cal/g höher. In Wasser ist die iso-Form sehr gut löslich; oberhalb des Fp ist die Mischbarkeit unbegrenzt. Aceton-isohydrazon-arme Mischungen, die z. B. bei der Aufarbeitung des nach Gl. 1 erhaltenen Reaktionsgemisches anfallen, sind schon bei Zimmertemperatur recht unbeständig. Als Zersetzungsprodukte treten hauptsächlich Aceton und Ammoniak auf. Die Konzentrierung solcher Lösungen nimmt man vorteilhaft durch Zusatz starker Natronlauge vor. Es bilden sich zwei flüssige Phasen, deren leichtere ca. 80 Gew.-% II enthält. Die Mischung läßt sich mit geringen Verlusten bei Normaldruck rektifizieren; bei einer Klopftemperatur von 106 °C destilliert 100-proz. II<sup>1)</sup>.

Unter den chemischen Eigenschaften fällt besonders das Oxidationsvermögen gegen Jodid-Ion in saurer Lösung auf. Pro Mol II werden 2 Gramm-Äquivalente Jod in Freiheit gesetzt, wobei als Nebenprodukte Aceton und Ammoniumsalz auftreten (Gl. 2). I gibt diese Reaktion nicht. Dagegen kommt die Fähigkeit, beim Kochen in mineral-saurer Lösung unter Zerfall in Aceton und Hydrazinsalz zu hydrolysieren, beiden Isomeren zu (Gl. 3). I reagiert mit gelbem Quecksilberoxyd heftig unter Bildung von rotem Dimethyldiazomethan; II reagiert nicht. Während I mit Aceton unter Bildung von Dimethylketazin und mit Benzaldehyd zu gelbem Benzalazin reagiert, gibt II diese Reaktionen nicht, woraus man wohl auf das Fehlen einer  $-\text{NH}_2$ -Gruppe schließen darf. Mit überschüssigem Benzoylchlorid gibt II in Gegenwart von Wasser Aceton und N,N'-Dibenzoylhydrazin. Auch das IR-Spektrum zeigt, daß bei II wahrscheinlich nur die Gruppierung  $=\text{NH}$ , aber kein  $-\text{NH}_2$  vorliegt. Wegen seines Kernresonanzspektrums müssen wir mehrere Strukturmöglichkeiten für II ausschließen.

## V. Schlußwort

In Spalte 5 und 6 der Tabelle 1 sind für einige Elemente die nach unseren bisherigen Erfahrungen günstigsten flammenphotometrischen Analysen-Verfahren angeführt; dabei wurden außer den methodischen die folgenden praktischen Gesichtspunkte zugrunde gelegt:

- Für jedes Element soll unabhängig von Art und Menge der Störelemente nur eine Vorschrift gültig sein.
- Der Zeitbedarf soll geringer oder höchstens gleich dem anderer Verfahren sein.

Um häufige Neujustierungen des Flammen-Zusatzgerätes zu vermeiden, lassen wir die Einstellung (Ausblendung des inneren Kegels) stets unverändert, obwohl manchmal die Empfindlichkeit im inneren Flammenkegel günstiger sein kann. Aus ähnlichen Gründen arbeiten wir nur mit dem Knallgasbrenner, obwohl in einigen Fällen die heißere, aber untergrund-reichere Acetylen-Sauerstoff-Flamme vorteilhafter wäre.

Eingegangen am 24. November 1958 [A 930]

Vereinbar mit allen Beobachtungen ist nur die cyclische Struktur (IIa), nach der II als C,C-Dimethyl-diaziridin aufzufassen ist. Versuche zur Darstellung von N-Derivaten aus II selbst führten entweder (bei Gegenwart von Wasser) zur Abspaltung von Aceton, oder zur Umlagerung in ein Derivat von I, wozu offenbar nur katalytische Wassermengen erforderlich sind. Auch Aufspaltung der N-N-Bindung wurde beobachtet.

Ersatz des Acetons in der Gl. 1 durch Methyl-äthylketon, Methyl-isopropylketon oder Cyclohexanon führt zu analogen Produkten.

Dr. H. Jonas, Dr. W. Niemann und Dr. W. Thraum danken wir für fördernde Anregungen. — Für die physikalischen Untersuchungen sind wir Frl. Dr. D. Lauerer und den Herren Dr. H. Hoyer, Dr. O. Koch, Dr. E. Köster und Dr. R. Fausz zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 9. März 1959 [Z 750]

<sup>1)</sup> Patent angemeldet.

### Sorption von Brom und Jod durch Anionen-Austauscher

Von Dr. M. ZIEGLER\*)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die Fällbarkeit von Alkali-Polybromid bzw. -Polyjodid durch Pentamethonium-, Hexamethonium- oder Decamethoniumsalz<sup>1)</sup> oder andere Salze dieser homologen Reihe verweist auf die Möglichkeit der Umsetzung von Anionenaustauscher-Halogeniden mit Polyhalogenid unter Bildung der reinen Austauscher-Polyhalogenide.

Dowex-Bromid, bereitet durch Umsatz von z. B. Dowex I-basisch (neutral gewaschen) mit Bromwasserstoffsäure und Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, sorbiert Brom aus der Dampf-Phase sehr rasch. Das Dowex-Bromid kann hierzu feucht oder mehrere Tage bei 85 °C getrocknet sein. Analoges gilt für die Sorption von Jod aus der Dampf-Phase durch Dowex-Jodid.

Die Sorption der Polyhalogenide aus wäßrigen Lösungen durch die entspr. Dowex-Halogenide kann in Austauscher-Röhren der Normalform bei 15 cm Schichtlänge vorgenommen werden. Die Polyhalogenide werden in scharf begrenzten Zonen sorbiert. In den Durchläufen läßt sich mit Stärke kein Brom oder Jod mehr nachweisen. Die Sorptionskapazität für Brom an Dowex I-Bromid (Korngröße 20–50 mesh) beträgt 600 mg Brom/ml feuchten Austauschers oder 580 mg Jod/ml Dowex I-Jodid. Auch durch hohe Acidität wird die Sorption nicht ausschlaggebend beeinflusst. So werden Brom oder Jod aus konz. Bromwasserstoffsäure bzw. Jodwasserstoffsäure rasch sorbiert. Tiefdunkle Jodwasserstoffsäure wird durch Schütteln mit Dowex I-basisch (neutral gewaschen) oder auch Dowex-Jodid rasch entfärbt und völlig wasserhell. Konz. Jodwasserstoffsäure bleibt beim Aufbewahren über Dowex I farblos und eignet sich zur einfachen Darstellung Polyjodid-freier Jodide oder zur Demonstrierung der photokatalytischen Oxydierbarkeit der Säure.

Dowex-Polybromid ist gelb bis rot gefärbt, riecht mehr oder weniger stark nach Brom und eignet sich zum Bromieren organischer Substanzen, z. B. von Phenolen, in wäßriger Phase. Dowex-

Polyjodid ist braun bis tiefschwarz gefärbt und riecht kaum nach Jod. Beide Produkte zeigten eine Haltbarkeit von bisher etwa  $1\frac{1}{2}$  Jahren. Durch reduzierende Substanzen, z. B. Schwefeldioxyd oder Bisulfit kann das Brom oder das Jod quantitativ in die Halogenid-Ionen überführt und vom Austauscher eluiert werden. Austauscher-Polyjodid entfaltet je nach dem Jod-Gehalt eine schwache oder stärkere desinfizierende Wirkung.

Eingegangen am 23. Februar 1959 [Z 749]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> Z. analyt. Chem. 163, 27 [1958].

## Vitamin B<sub>12</sub>-Analoga des Belebtschlammes

Von Dr. W. FRIEDRICH und Prof. Dr. K. BERNHAUER<sup>1)</sup>

Biochemisches Forschungslaboratorium  
der Aschaffenburger Zellstoffwerke A.G., Stockstadt a. M.

Aus einem Vitamin B<sub>12</sub>-Konzentrat, das von der Fa. Vern Alden aus Milorganite, einem aus Belebtschlamm der Kläranlage Milwaukee stammenden Düngemittel, erzeugt und von Dr. R. Sifferl zur Verfügung gestellt war, gewannen wir ein kristallisiertes Vitamin-B<sub>12</sub>-Gemisch. Fraktionierung ergab neben Vitamin B<sub>12</sub><sup>2)</sup> u. a. die Substanzen der Tabelle 1 (zusammen mit Vitamin B<sub>12</sub> ca. 96 % der „Cobalamine“).

B <sub>12</sub> -Art	R <sub>B<sub>12</sub></sub> <sup>3)</sup>	Relat. Menge (Vit. B <sub>12</sub> = 100)	Faulschlamm (geschätzt)
Pseudovitamin B <sub>12</sub> ....		Spuren	5–100 <sup>4)</sup>
Faktor A .....		ca. 0,1	10–120 <sup>4)</sup>
Benzimidazol-cobalamin-Analogon .....	0,5	2,6	0,1
5-Methyl-benzimidazol-cobalamin-Analogon ..	0,67	19,1	0,1
lin. Naphthimidazol-cobalamin-Analogon ..	1,36	2,3	nicht gef.

Tabelle 1

Pseudovitamin B<sub>12</sub> und Faktor A werden vor allem anaerob gebildet, so daß ihr spärliches Vorkommen im aeroben Belebtschlamm verständlich ist. Überraschend sind die beträchtlichen Mengen an Benzimidazol- und vor allem an 5-Methyl-benzimidazol-cobalamin-Analogon<sup>6)</sup>. Das lin. Naphthimidazol-cobalamin-Analogon war bisher nur biosynthetisch dargestellt worden<sup>6)</sup>. Lin. Naphthimidazol selbst wurde u. W. bisher noch nicht in der Natur gefunden.

Im aeroben Belebtschlamm treten also fast ausschließlich „Benzimidazol-cobalamine“ auf, wogegen im anaeroben Faulschlamm die „Purin-Cobalamine“ häufig den überwiegenden Anteil der B<sub>12</sub>-Arten ausmachen.

Eingegangen am 13. Januar 1959 [Z 756]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

<sup>1)</sup> Zur Chemie und Biochemie der „Cobalamine“, 10. Mittell. — 9. Mittell. W. Friedrich u. K. Bernhauer, Chem. Ber. 91, 2061 [1958]. — <sup>2)</sup> Vitamin B<sub>12</sub> kann aus dem Ausgangsmaterial auch in technischem Maßstab durch Chromatographie gewonnen werden. — Beweglichkeit der Zone

<sup>3)</sup> R<sub>B<sub>12</sub></sub> = Beweglichkeit von Vit. B<sub>12</sub> in der Cellulosepulver-Säule im Entwicklersystem n-Butanol + 15 % H<sub>2</sub>O + 0,0025 % HCN. — <sup>4)</sup> Zahlen stark abhängig von der Art der Kläranlagen und Abwässer. — <sup>5)</sup> W. Friedrich u. K. Bernhauer, Chem. Ber. 91, 2061 [1958]. — <sup>6)</sup> Hw. Dellweg, E. Becher u. K. Bernhauer, Biochem. Z. 328, 96 [1956]; K. H. Fantes u. C. H. O'Callaghan, Biochemic. J. 63, 10p [1956]; R. Kurnatowski, A. Szymkowiak, W. Wisniewski u. J. Pawelkiewicz, Acta Biochim. Polon. 5, 19 [1958].

## Eine Reaktion von Palladiumchlorid mit Allylalkohol

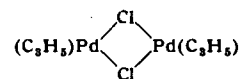
Von Dr. J. SMIDT und Dr. W. HAFNER\*)

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Allylalkohol entwickelt mit PdCl<sub>2</sub> bei ca. 50 °C lebhaft Propylen. Ein kleiner Teil des Palladiumsalzes wird zum Metall reduziert, während die Hauptmenge in eine Verbindung übergeht, die beim Abkühlen große, gelbe Kristalle bildet. Aus den harzartigen Produkten, die beim Eindampfen der Lösung zurückbleiben, konnte eine zur Polymerisation neigende Flüssigkeit isoliert werden (K<sub>p</sub> 75 °C); einfach ungesättigter cyclischer Alkohol, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Die gelbe Palladium-Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist diamagnetisch<sup>1)</sup>, löst sich z. B. in Aceton, Chloroform, Äthylacetat, Benzol, wäßrigen Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren, Alkalihalogeniden,

Ammoniak und verd. Laugen. Sie zersetzt sich ab etwa 145 °C rasch hauptsächlich unter Bildung von Palladiummetall und Allylchlorid.

Diese Befunde deuten auf ein Bis-allyl-dipalladium(II)-dichlorid. Die Allyl-Anionen<sup>2)</sup> wären als zweizählige Liganden aufzufassen — gewissermaßen analog zu den um 2 π-Elektronen reicheren Cyclopentadienyl-Ionen — während die Palladium-Ionen durch zwei Chloro-Brücken verbunden zu denken sind.



Die Löslichkeit in wäßrigen Systemen kann damit erklärt werden, daß Halogen-Ionen, Ammoniak oder Hydroxyl-Ionen die Brückenbindungen unter Bildung einkerniger Komplexe aufspalten. Im Widerspruch zu dieser Struktur-Hypothese zeigt die Verbindung in benzolischer Lösung bei 20 °C ein Dipolmoment von  $2,08 \pm 0,04$  Debye<sup>3)</sup>. Vielleicht beeinträchtigt Solvatisierung die Symmetrie des Moleküls.

Die Reaktion des Allylalkohols mit PdCl<sub>2</sub> ist summarisch eine Disproportionierung, die wahrscheinlich durch die Bildung einer Verbindung vom Typ der normalen Edelmetall-Olefin-Komplexe<sup>4)</sup> eingeleitet wird. Als Reduktionsprodukte entstehen nebeneinander Propylen und das C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Anion, als Oxydationsprodukte die Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> und das Harz.

Ähnlich Allylalkohol reagiert Crotylalkohol mit PdCl<sub>2</sub> unter Entwicklung von n-Butylen (Isomergemisch) und einer gelben Verbindung [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>PdCl]<sub>2</sub>. Ersetzt man PdCl<sub>2</sub> durch PdBr<sub>2</sub>, so erhält man die entspr. Brom-Verbindung.

Demselben Komplextyp dürfte eine Verbindung angehören, die bei der Einwirkung von Isobutylen auf wäßrige PdCl<sub>2</sub>-Lösungen isoliert wurde<sup>5)</sup>. Sie hat die gleiche analytische Zusammensetzung wie die aus Crotylalkohol erhaltene Substanz, ist aber thermisch stabiler.

Weiterhin ist wahrscheinlich, daß in der Verbindung C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Co(CO)<sub>3</sub><sup>6)</sup> der gleiche C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>-Rest wie in unserer Crotyl-Verbindung vorliegt. Demzufolge würde diese Verbindung ein Analogon zum C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>2</sub><sup>7)</sup> darstellen.

Prof. Dr. G. Joos und Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir für ihr Entgegenkommen, mit dem sie die magnetischen bzw. dipolmetrischen Untersuchungen ermöglichten.

Eingegangen am 17. März 1959 [Z 755]

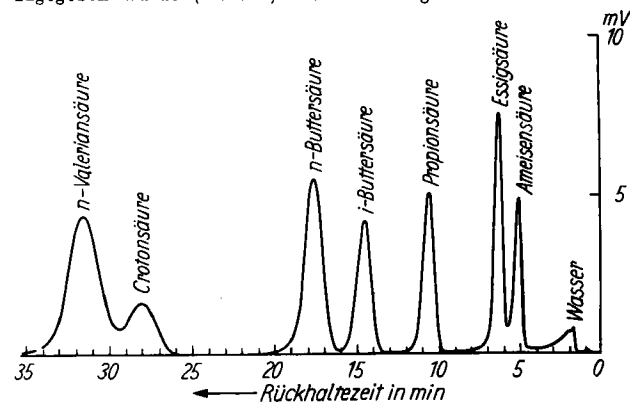
\*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> Messungen von cand. phys. Rieger, Physikal. Inst. der T.H. München. — <sup>2)</sup> Vgl. E. J. Lapher, J. Amer. chem. Soc. 79, 5578 [1957]. — <sup>3)</sup> Messungen von Dipl.-Chem. S. Schretner, Anorg.-chem. Inst. der Univ. München. — <sup>4)</sup> Vgl. E. Billmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2196 [1900]. — <sup>5)</sup> Unveröffentl. Arbeiten von Dr. H. Anselm, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München. — <sup>6)</sup> H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttämä, D. W. Moore u. A. G. Whittaker, J. Amer. chem. Soc. 80, 2586 [1958]. — <sup>7)</sup> E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 9b, 618 [1954]; T. S. Piper, F. A. Cotton u. G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 165 [1955]; E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 10b, 355 [1955].

## Gas-chromatographische Trennung niederer Fettsäuren

Von Dr. G. RAUPP

Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH., Überlingen/Bodensee

Bei der gas-chromatographischen Trennung der Fettsäuren werden durch Dimerisation in der flüssigen Phase und Adsorption an dem Trägermaterial die Banden stark unsymmetrisch. Zahlreiche Verbesserungsvorschläge wurden diskutiert<sup>1)</sup>. Fast vollkommen symmetrische Banden erhält man, wenn man als stationäre Phase Di-octyl-sebacinat<sup>2)</sup> verwendet, dem 15 Gew.% Sebacinsäure hinzugegeben wurde (Abb. 1). Das Mischungsverhältnis mit dem



[Z 754.1]

Abb. 1. Fraktogramm der niederen Fettsäuren. Probenmenge: 5 µl, sonstige Daten wie Tabelle 1