

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 emissionserniedrigenden (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 Emissionerniedrigung z. B. bei den Erdalkalien nach Sättigung mit Ti, Al, PO₄³⁻ zwischen 60-90% betragen, so daß die Empfindlichkeit der Bestimmung um 1-2 Zehner-Potenzen erniedrigt wird.

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:

1. Für jedes Element soll unabhängig von Art und Menge der Störelemente nur eine Vorschrift gültig sein.
2. 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]

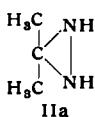
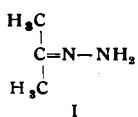
Zuschriften

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 (C₃H₈N₂) 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)¹⁾. 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

1. 4 NH₃ + Cl₂ + (CH₃)₂CO → I-C₃H₈N₂ + 2 NH₄Cl + H₂O
2. I-C₃H₈N₂ + 4 H⁺ + 2 J⁻ + H₂O → (CH₃)₂CO + 2 NH₄⁺ + J₂
3. (I,n)-C₃H₈N₂ + H⁺ + H₂O → (CH₃)₂CO + N₂H₆⁺

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-isohydratarme 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 Gw-% II enthält. Die Mischung läßt sich mit geringen Verlusten bei Normaldruck rektifizieren; bei einer Klopftemperatur von 106 °C destilliert 100-proz. II¹⁾.

Unter den chemischen Eigenschaften fällt besonders das Oxydationsvermögen gegen Jodid-Ion in saurer Lösung auf. Pro Mol II werden 2 Grammatome 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 mineralsaurer Lösung unter Zerfall in Aceton und Hydrazinsalz zu hydrolysieren, beiden Isomeren zu (Gl. 3). I reagiert mit gelbem Quecksilberoxyd heftig unter Bildung von rotem Dimethyl-diazomethan; 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 -NH₂-Gruppe schließen darf. Mit überschüssigem Benzoylchlorid gibt II in Gegenwart von Wasser Aceton und N,N'-Dibenzoyl-hydrazin. Auch das IR-Spektrum zeigt, daß bei II wahrscheinlich nur die Gruppierung =NH, aber kein -NH₂ vorliegt. Wegen seines Kernresonanzspektrums müssen wir mehrere Strukturmöglichkeiten für II ausschließen.

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. Faß zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 9. März 1959 [Z 750]

¹⁾ 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 Decamethoniumsalz¹⁾ 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-Rohren 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 Demonstration 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-