

werden. Diese gehen durch  $\beta$ -Zerfall wieder in die isobaren Ru-Isotope über. Die  $\beta^-$ -Übergänge beider Tc-Isotope verlaufen über die bereits aus anderen Messungen bekannten untersten Niveaus ihrer Tochterkerne.

Mit Hilfe eines  $\gamma$ -Szintillationsspektrometers wurde die Intensitätsabnahme für die den untersten Niveaus von  $^{102}\text{Ru}$  und  $^{104}\text{Ru}$  entspr.  $\gamma$ -Linien im Impulsspektrum der bestrahlten Ru-Isotope gemessen. Die Halbwertszeit für die Mutter des  $^{102}\text{Ru}$  betrug 4,1 min, für die des  $^{104}\text{Ru}$  18 Minuten.

Die Bestrahlung des  $^{104}\text{Ru}$  mit schnellen Neutronen führte außerdem zu einer 1,2-min.- $\beta$ -Aktivität, die mit hoher Wahrscheinlichkeit dem bisher unbekannten  $^{103}\text{Tc}$  zuzuschreiben ist.

Es wurden die  $\beta$ -Maximalenergien der drei Tc-Isotope aus der maximalen Reichweite in Aluminium zu 0,2 bis 2,1 MeV für das

$^{102}\text{Tc}$ , 2,3 bis 2,4 MeV für das  $^{103}\text{Tc}$  und 2,4 MeV für das  $^{104}\text{Tc}$  bestimmt. Mit einem Multikanal- $\gamma$ -Spektrometer wurden die  $\gamma$ -Spektren von  $^{102}\text{Tc}$  und  $^{104}\text{Tc}$  aufgenommen und folgende  $\gamma$ -Energien festgestellt:

$^{102}\text{Tc}$ : 473 KeV, 630 KeV, 1,06 MeV, 1,76 MeV, 1,96 MeV  
 $^{104}\text{Tc}$ : 360 KeV, 490 KeV, 700 KeV, 730 KeV, 870 KeV, 1,8 MeV, 1,9 MeV

Für die isobare Reihe 12-min.-Mo—5-sec.-Tc konnte die Massenzahl 103 ausgeschlossen werden, da das  $^{103}\text{Ru}$  von 40 d Halbwertszeit als Folgeprodukt nicht gefunden wurde.

Durch  $\beta$ -Szintillationsmessungen wurde die  $\beta$ -Maximalenergie des 5-sec.-Tc in einem Spalt-Mo-Präparat zu 4,2 bis 4,3 MeV bestimmt. Die Halbwertszeit der 5-sec.-Tc-Mutter beträgt 12,5 min. [VB 281]

## Analytische Chemie

### Chemische Gesellschaft in der DDR 4.—7. November 1959 in Leipzig

Über 600 Besucher aus 8 Ländern nahmen an der Tagung teil. 66 Diskussionsvorträge waren in 9 Untergruppen aufgeteilt. Zu den einzelnen Gruppen wurden einleitend 7 Plenarvorträge gehalten.

#### Aus den Diskussionsvorträgen:

**MANFRED HOFMANN** und **R. KAISER**, Leipzig: Über die Anwendung der Gas-Chromatographie in Verbindung mit der IR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie zur Bestimmung von Verunreinigungen in technischen, polymerisierbaren Verbindungen am Beispiel des Methacrylsäure-methylesters.

Die Gas-Chromatographie erlaubt die Bestimmung der Verunreinigungen von Methacrylsäure-methylester und die weitgehende Aufklärung der aus dem Rohmaterial oder aus Folgereaktionen der Synthese herrührenden Verbindungen, insbes. nach Anreicherung der nur spurenweise auftretenden Komponenten durch Feindestillation und Säulenchromatographie. Zur Identifizierung wurden Massen- und IR-Spektroskopie herangezogen. Bei der gas-chromatographischen Trennung (80–90 °C) diente vornehmlich  $\beta,\beta'$ -Oxydipropionitril als stationäre Phase, deren Selektivität durch Wasser, das im Ester vorhanden sein kann, kaum beeinflußt wird; die Verschiebung der Retentionsverhältnisse gegenüber Apiezon und Polyäthylenglykol als stationärer Phase wurde als weiteres Hilfsmittel der Identifizierung und Auf trennung benutzt. Als hauptsächliche Verunreinigungen konnten bestimmt werden: Methylacetat, Methanol und  $\alpha$ -Hydroxy-isobuttersäure-methylester (je 1–1,5 %); Wasser, HCN, Methylformiat und Aceton (0,2–0,5 %) und schließlich andere Alkohole und deren Ester sowie Mesitylen (0,05–0,02 %). Darüber hinaus konnten Hinweise auf 12 bis 14 weitere Komponenten gewonnen werden, deren Menge jedoch sehr gering war, so daß die Aufklärung noch aussteht.

**G. SCHOMBURG**, **R. KÖSTER** und **D. HENNEBERG**, Mülheim/Ruhr: Analytische Untersuchungen von Bortrialkylen mit Hilfe der Gas-Chromatographie und Massenspektroskopie.

Ein kombiniert gas-chromatographisch-massenspektrometrisches Analysenverfahren wurde auf die Bortrialkyle angewandt. Es konnte gezeigt werden, daß es bei Einhaltung der dafür unbedingt notwendigen Vorsichtsmaßregeln (völliger Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) gelingt, Bortrialkyle der verschiedensten Art (niedere und höhere, mit verzweigten und unverzweigten Alkyl-Resten sowie auch cyclische) genau so zu trennen und zuzuordnen (Massenspektrometrie) wie gesättigte Kohlenwasserstoffe. Im Gegensatz zu diesen können sich aber verschiedene Bortrialkylen in ihrer reaktionsfähigen Bor-Kohlenstoffbindung sehr leicht ineinander umwandeln (Isomerisationen der Alkyl-Gruppen an einem Boratom, Austausch der Alkyl-Gruppen zwischen verschiedenen Br-Atomen, Ringschlußreaktionen). Es stellte sich heraus, daß mit Hilfe der Gas-Chromatographie derartige Bortrialkyl-Gemische ohne weiteres genau zu analysieren sind.

So gelang es, Gleichgewichtssysteme verschiedener Bortrialkyle zu bestimmen sowie katalytische Austauschreaktionen zwischen Bortrialkylen in ihrem Geschwindigkeitsablauf zu verfolgen. Er möglichst wird dies bei den labilen Systemen durch die Eigenheiten des gas-chromatographischen Trennverfahrens. Wegen der hohen linearen Gasgeschwindigkeiten tritt bei hoher Verdünnung in der stationären Phase und im Trägergas eine schnelle Trennung der verschiedenen Gleichgewichtspartner ein.

**G. BERGMANN** und **F. ZÖHRER**, Dortmund: Untersuchungen zur Analyse technischer Phenol-Gemische.

Die technologisch interessante Analyse von Phenol-Homologengemischen ( $C_6$ – $C_9$ ) wurde als Beispiel für die spektrometrische Vielkomponentenanalyse studiert. Da die Genauigkeit solcher Untersuchungen, besonders im UV, mit steigender Zahl der Kom-

ponenten rasch abnimmt, wurde eine verteilungschromatographische Trennung im System Wasser/Cyclohexan vorgeschaltet. (Säule 15×400 mm, 38 %  $H_2O$  auf Silicagel). Durch kontinuierliche Bestimmung der Durchlässigkeit des Eluats im UV ( $\lambda = 272 \text{ m}\mu$ ,  $d = 2 \text{ mm}$ , Totvolumen 0,1 mm) wird die zeitraubende Gehaltsbestimmung vieler Einzelfraktionen erspart; wegen der exponentiellen Beziehung zwischen Durchlässigkeit und Konzentration ergibt sich eine sehr empfindliche Anzeige der Vor- und Nachlaufkonzentrationen. Der Meßwert für die Durchlässigkeit wird gleichzeitig über ein Funktionspotentiometer mit Servoeinrichtung in die zugehörige Extinktion umgerechnet und diese über die Zeit integriert (Elektronischer RC-Integrator hoher Langzeitkonstanz).

Bei konstant gehaltener Durchflußgeschwindigkeit ergibt sich eine Stufenkurve für den Integralwert. Die Stufenhöhe ist der Menge der jeweiligen Komponenten unmittelbar proportional. Die Varianz der Gehaltsbestimmung beträgt etwa 1,5 %. Substanzbedarf 2 bis 5 mg, Gesamtduer 1,5 h (9 Komponenten).

Faktionen mit mehreren nicht-trennbaren Homologen werden nach den Verfahren der 2- oder 3-Komponentenanalyse bestimmt.

**A. SILLER**, Leipzig: Papierchromatographie der Monophenole als Azoarbstoffe.

Die qualitative Identifizierung der monofunktionellen Phenol-Komponenten im Homologengemisch durch papierchromatographische Trennung nach Überführung in Azo-Derivate wurde beschrieben. In Anlehnung an ältere Arbeiten von Hoffeld lassen sich die einzelnen Komponenten voneinander trennen, wenn es gelingt, bei der Kupplung definierte niedermolekulare Verbindungen zu erhalten. Hierzu wird in großer Verdünnung nahezu äquimolar und in etwa neutralem Milieu gearbeitet (je 10 mMol Phenol-Gemisch, NaOH und diaziotierte Sulfansäure auf 500 ml Wasser). Die papierchromatographische Trennung der entstehenden gelben bis braunen Farbstoffe wird absteigend im System sek. Butanol-9nNH<sub>3</sub> (7:3) vorgenommen. Dabei verbleiben Bis-Kupplungsprodukte in der Startlinie. Zweidimensionale Chromatographie in den Systemen sek.-Butanol/Sodalösig. und n-Butanol/Äthan-Wasser führt lediglich zu einer 45 °-Anordnung der Farbflecke und bringt daher kaum Vorteile.

8 bis 10 Komponenten lassen sich leicht trennen. Zweckmäßigerweise wird bei Gemischen höherer Homologen eine destillative Grobfraktionierung vorgeschaltet. Lediglich 2,4,6-Derivate des Phenols kuppeln naturgemäß nicht.

**G. GEPPERT**, Leipzig: Ein elektronischer Extinktionsintegrator und seine Anwendung.

Bei zahlreichen analytischen Untersuchungen, besonders in der Spektralphotometrie ist es oft erforderlich, Meßwerte über die Zeit oder eine andere Variable zu integrieren, z. B. die Extinktion einer Probe über die Wellenzahl bzw. -länge oder – bei kinetischen Untersuchungen – über die Zeit. Hierzu wurde ein neuer Integrator beschrieben, dessen beide Eingänge den beiden Variablen zugeordnet werden. Der Ordinatenwert wird an einem Funktionspotentiometer als Spannung abgegriffen, das mit dem Meßwert, z. B. der Abgleichblende eines Spektrometers gekoppelt ist. Die Änderungen der Abszissenwerte werden über einen Nockenschalter in der Form von Impulsen eingegeben. Beide Signale werden einer Integratoröhre zugeführt, über ein RC-Glied mittlerer Zeitkonstante integriert und dieses durch eine parallel geschaltete Glimmröhre nach Erreichen der Zündspannung entladen. Die Zahl der Entladungen wird an einem Zählwerk angezeigt. Die Genauigkeit der Integration wird mit 1 % angegeben. Es ist u. a. möglich, nicht-lineare Vorschubgeschwindigkeiten an Spektrometern zu berücksichtigen, wie sie durch Programmsteuerungen oder durch automatische, von der Änderung des Meßsignals herrührende Geschwindigkeitsregelungen hervorgerufen werden.

Es wurden drei Analysenmethoden näher geprüft:

1. Spektralanalyse nach vorheriger Abtrennung des Siliciums durch Abrauchen mit Flußsäure und Salpetersäure. Das Spurenkonzentrat wurde mit einer definierten Zinksalzmenge als innerem Standard versetzt, nach dem Eindampfen und Glühen mit Kohlepulver vermischt, zu Tabletten geprägt und spektrochemisch analysiert.

2. Photometrische Bestimmung im Spurenkonzentrat nach üblichen Verfahren.

3. Radioaktivierungsanalyse. Die Proben wurden mit langsamem Neutronen bestrahlt und nach Zugabe inaktiver Trägersubstanzen nach klassischen Verfahren getrennt. Die Aktivitäten wurden mit einem  $\beta$ -Glockenzähler gemessen. In gleicher Weise wurden Eichproben behandelt.

Der mit Hilfe der statistischen Fehlerbetrachtung durchgeführte Vergleich der Analysenverfahren zeigte, daß die Aktivierungsanalyse den anderen Methoden an Empfindlichkeit wesentlich überlegen ist. Da aber nicht alle Verunreinigungen aktivierungsanalytisch zu erfassen sind und dieses Verfahren außerdem mit einem sehr großen apparativen Aufwand verbunden ist, ist die Anwendung der anderen Verfahren unerlässlich.

W. BRACHACZEK und A. HULANICKI, Warschau: Potentiometrische Kupfer-Bestimmung mit Natriumdiäthyl-dithiocarbaminat.

Vortr. untersuchten die optimalen Bedingungen für eine genaue potentiometrische Kupfer-Bestimmung in Gegenwart überschüssigen Eisens. Da Eisen den Endpunkt der Kupfer-Titration beeinflußt, wurde versucht, den Eisen-Einfluß mit Hilfe von Komplexbildnern, wie Ammoniumcitrat, Triäthanolamin, Natriumtartrat und Sulfosalicylsäure zu unterdrücken. Es zeigte sich, daß in Silfosalicylsäurelösung bei pH 9 und einer 0,2 M Pufferlösung die besten Ergebnisse erzielt werden konnten. Die analysierten Proben enthielten Kupfer in Mengen von 0,3 bis 6 mg pro 100 ml bei etwa 25-fachem Eisen-Überschuß. Die relative Standardabweichung der Meßwerte betrug etwa  $\pm 0,5\%$ .

Als Indikatorelektrode diente eine Silber-Diäthyl-dithiocarbaminat-Elektrode, die bei einer Carbaminat-Konzentration größer als  $10^{-4}$  mol reversibel arbeitet. Das Potential dieser Elektrode ist zwar nur wenig temperaturabhängig, aber nicht völlig reproduzierbar und hängt in gewissem Grade auch von der Vorbehandlung ab. Das berechnete Löslichkeitsprodukt für Silberdiäthyl-dithiocarbaminat wird mit  $5 \cdot 10^{-17}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) angegeben.

W. KEMULA, Warschau: Die Anwendung der hängenden Quecksilbertropfelektrode in der analytischen Chemie.

Es wurde zunächst eine einfache apparative Anordnung beschrieben, die es erlaubt, beliebig lange einen großen hängenden Quecksilbertropfen zu erhalten und als Abscheidungselektrode zu benutzen. Mit dieser „stehenden“ Quecksilberelektrode können alle Metalle abgeschieden werden, die mit Quecksilber Amalgame bilden, wie z. B. Sb, Bi, Cu, Sn, Pb, Tl, In, Cd und Zn. Für die Spurenanalyse werden nun zunächst die Spuren anorganischer Ionen während 3 bis 5 min auf der Quecksilberelektrode abgeschieden. Man unterbricht dann die Elektrolyse und registriert anschließend mittels eines Polarographen mit einem empfindlichen Galvanometer die Auflösungskurven der gebildeten Amalgame. Die gleichzeitige Bestimmung sehr kleiner Mengen (ca.  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  Mol/l) von Cu, Pb, Tl, Cd und In als Verunreinigungen in Kalium-, Aluminium-, Zink und Uransalzen ist in etwa 90 min möglich. Die Eichkurven für Verunreinigungen von Cd, Pb und In in Reinstzink verlaufen linear. Die Varianz beträgt 10 bis 20 %. Dieses Verfahren ist 2 bis 3 Zehnerpotenzen empfindlicher als die übliche polarographische Analysenmethode. Dieselbe Elektrode kann auch zur Elektrolyse organischer Substanzen und Gemische verwendet werden.

S. FITTKAU, Halle/Saale: Die Anwendung der Gegenstromverteilung und der Papierchromatographie zur Analysierung von Harnpeptiden.

Durch Gegenstromverteilung in einer 80-stufigen teilautomatischen Glasapparatur nach Craig konnte ein Harnkonzentrat im System n-Butanol/1,75-proz. Na- $\beta$ -naphthalin-sulfonat-Lösung in mehrere Gruppen zerlegt werden. Das anfallende Aminosäure-Peptid-Konzentrat wurde mit eindimensionalen Papierchromatogrammen im Partridge-Gemisch in fünf relativ gut trennbare, ninhydrin-positive Zonen aufgetrennt, eluiert und der Streifenchromatographie mit Phenol unterworfen. Die endgültige Reindarstellung konnte aber erst durch nochmalige Rechromatographie in sek. Butanol-Ameisensäure sowie mit Hilfe der Hochspannungspapierelektrophorese in Acetatpuffer pH 1,9 bei etwa 60 Volt/cm erreicht werden. Diese Operation führte zu etwa 50 bis 55 einheitli-

chen ninhydrin-positiven Fraktionen (Aminosäuren und Peptide). Die Peptide selbst wurden in zweidimensionalen Chromatogrammen vor und nach Totalhydrolyse durch ihre RF-Werte und Aminosäurezusammensetzung charakterisiert. Die Ausgangsmenge für den gesamten Analysengang betrug 2,5 l; diese Menge wurde mit 100 g Aktivkohle behandelt und das Kohleeluat wie beschrieben behandelt.

F. DITTRICH und H. J. SCHMIDT, Dresden: Die Gegenstromverteilung der genuinen Glykoside aus Digitalis lanata Ehrh. (Lanatosid A, B, C und D).

Bei schonender Extraktion der *Digitalis lanata* werden die vier Glykoside als ein isomorph kristallisierender Gesamtkomplex von folgender Zusammensetzung gewonnen: Lanatosid A 49 %, B 19 %, C 30 % und D 2 %. Die Trennung im technischen Maßstab mittels Säulenchromatographie gelang nicht. Durch Gegenstromverteilung im System Chloroform: Methanol: Wasser im Verhältnis 250:15:250 konnten die Lanatoside A, B und C in papierchromatographischer Reinheit getrennt werden. D enthielt noch einen gewissen Anteil Lanatosid C. Zur Analyse wurde der Gesamtkomplex der Lanatoside über 18 und 50 Stufen verteilt, nachdem vorher aus Verteilungskurven die Verteilungskonstanten der einzelnen Lanatoside berechnet waren. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung der theoretischen Verteilungskurven und der praktischen Werte. In einer vollautomatischen Apparatur nach A. v. Metzsch über 50 Stufen lagen die ermittelten Maxima bei den Elementen 3 (Lanatosid A), 21 (Lanatosid B), 43 (Lanatosid C) und 49 (Lanatosid D). Die Methode gestattet eine präparative Gewinnung der Lanatoside im technischen Maßstab.

L. SOMMER, Brünn: Spektrophotometrische Untersuchungsmethoden analytisch wichtiger Komplexe.

Für die Ausarbeitung einer exakten photometrischen Methode ist die Kenntnis der Zusammensetzung und der Stabilität des Komplexes wichtig, um für das Bestimmungsverfahren in der Analysenvorschrift die Bedingungen genau festzulegen. Die bestimmte Zusammensetzung eines isolierten Komplexes ist allerdings noch kein Beweis für die Komplexeigenschaften in der Lösung. Man muß demnach in der Lösung mit physikalischen Methoden die Komplexxzusammensetzung bestimmen. In komplizierteren Fällen (Gleichgewichte mehrwertiger Ionen mit Pufferlösungen, Hydrolyse, Misch- und Stufenkomplexbildung) führen die polarographischen, potentiometrischen und konduktometrischen Methoden zu falschen Ergebnissen. Das Verfahren der kontinuierlichen Variation nach Job liefert besonders bei photometrischer Konzentrationsbestimmung bei einfachen Systemen sehr exakte Werte. Treten mehrere Gleichgewichte auf, ist  $n$  ( $n =$  Anzahl der Komplexliganden) nicht eindeutig aus dem Extinktionsmaximum der Verbindung  $AB_n$  abzulesen. Man kann dann auf photometrischem Wege durch einen Überschuß des Reagens die molaren Extinktionskoeffizienten berechnen und durch Kombination mit dem Verfahren nach Job Komplexxzusammensetzung und Stabilitätskonstante berechnen. Das wurde sehr eindrucksvoll bei den analytisch wichtigen Chelaten des Ti(IV) und Fe(III) mit Polyphenolen gezeigt.

[VB 275]

## GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 7. Januar 1960

W. KLEMM, Münster/Westf.: Über einige Halbmetalle und ihre Verbindungen mit Alkalimetallen.

Es wurden folgende neue<sup>1)</sup> Ergebnisse mitgeteilt:

1. Während sich die früher bei Antimon bei etwa 300 °C in der thermischen Ausdehnung gefundene Anomalie nicht bestätigt hat, wurde bei Arsen dicht oberhalb von 200 °C von H. Niermann eine Umwandlung zweiter Art gefunden, die sich in der thermischen Ausdehnung, der Enthalpie, der elektrischen Leitfähigkeit und dem magnetischen Verhalten ausdrückt.

2. Die elektrische Leitfähigkeit von Arsen nimmt bis zum Schmelzpunkt so ab, wie man es für metallische Leitfähigkeit erwartet. Beim Schmelzen springt die Leitfähigkeit auf den halben Wert ab, zeigt aber dann einen positiven Temperaturkoeffizienten. Eine lineare Extrapolation von  $\log \rho$  gegen  $1/T$  auf Zimmertemperatur würde eine spezifische Leitfähigkeit von etwa  $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ergeben; diese liegt etwa 8 Zehnerpotenzen über der von amorphem Arsen.

3. In Zusammenarbeit mit Prof. Zemann, Göttingen, wurde von E. Busmann die Struktur von KGé aufgeklärt, das mit KSi, RbSi, CsSi, RbGe und CsGe isotyp ist. Die Struktur enthält Ge<sub>4</sub>-Tetraeder, sie ist von der von R. E. Marsh und D. P. Shoemaker<sup>2)</sup> aufgeklärten Struktur von NaPb, in der ebenfalls Pb<sub>4</sub>-Tetraeder vorkommen, verschieden.

<sup>1)</sup> Vgl. Proc. chem. Soc. London 1958, 329.

<sup>2)</sup> R. E. Marsh u. D. P. Shoemaker, Acta Crystallogr. 6, 197 [1953].