

G. EHRLICH, H. G. DÖGE und ANITA SCHMIDT, Dresden: *Analytische Untersuchungen an Reinstsilicium*.

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 Zinksalzlösung als innerem Standard versetzt, nach dem Eindampfen und Glühen mit Kohlepulver vermischt, zu Tabletten gepreßt und spektrochemisch analysiert.

2. Photometrische Bestimmung im Spurenkonzentrat nach üblichen Verfahren.

3. Radioaktivierungsanalyse. Die Proben wurden mit langsamen 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 Sulfosalicylsäurelösung 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-Silberdiäthyl-dithiocarbaminat-Elektrode, die bei einer Carbaminat-Konzentration größer als  $10^{-4}$  M 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 Uranylsalzen 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 Aminosäurepeptid-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 Hochspannungspapirelektrophorese in Acetatpuffer pH 1,9 bei etwa 60 Volt/cm erzielt 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  $R_F$ -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, Brunn: *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 Komplexgleichgewichte in der Lösung. Man muß demnach in der Lösung mit physikalischen Methoden die Komplexzusammensetzung bestimmen. In komplizierten 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 Komplexzusammensetzung 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  $300^\circ\text{C}$  in der thermischen Ausdehnung gefundene Anomalie nicht bestätigt hat, wurde bei Arsen dicht oberhalb von  $200^\circ\text{C}$  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  $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ergeben; diese liegt etwa 8 Zehnerpotenzen über der von amorphem Arsen.

3. In Zusammenarbeit mit Prof. Zemmann, Göttingen, wurde von E. Busmann die Struktur von KGe aufgeklärt, das mit KSi, RbSi, CsSi, RbGe und CsGe isotyp ist. Die Struktur enthält  $\text{Ge}_4$ -Tetraeder, sie ist von der von R. E. Marsh und D. P. Shoemaker<sup>2)</sup> aufgeklärten Struktur von NaPb, in der ebenfalls  $\text{Pb}_4$ -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].

4. KSb enthält ebenso wie LiAs und NaSb (Don T. Cromer<sup>3</sup>) kettenförmige Anionen.

5. Diese neuen Strukturen bestätigen die Regel, daß in dieser Gruppe Polyanionen auftreten, deren Struktur der jener Elemente entspricht, deren Atome die gleiche Anzahl Elektronen besitzen wie die in Frage kommenden Anionen. Die Kationen sind dann in passender Weise zwischen den Anionen eingelagert.

<sup>3</sup>) Don T. Cromer, Acta Crystallogr. 12, 36, 41 [1959].

6. Von den von H. Krebs und Mitarbeitern<sup>4</sup>, entdeckten Polyphosphiden der Alkalimetalle konnten von D. Korte die Formeln eingegrenzt und z. T. die Elementarzellen festgelegt werden: NaP<sub>~14</sub>; KP<sub>~10</sub>, tetragonal a = 20,02 kX, c = 22,86 kX, RbP<sub>~11</sub> rhombisch a = 9,22 kX, b = 9,12 kX, c = 9,66 kX und CsP<sub>~10</sub> a = 9,42 kX, b = 9,15 kX, c = 9,68 kX. Offensichtlich handelt es sich um negativ geladene P-Ketten, zwischen die Alkalimetall-Ionen gelagert sind. [VB 286]

<sup>4</sup>) H. Krebs u. Mitarb., Angew. Chem. 67, 524 [1955].

## Rundschau

Zur automatischen Registrierung von Drehwinkeländerungen bei Reaktionen zwischen optisch aktiven Substanzen hat M. Willk einen Apparat konstruiert. Der Aufbau des Geräts entspricht dem eines üblichen Polarisators, jedoch ist das zweite Nikolsche Prisma, der Analysator, starr mit der Registriertrommel verbunden und wird durch photoelektrische Steuerung von einem Servomotor immer in die Stellung gedreht, in der die Felder des Halbschattenprismas gleiche Helligkeit zeigen. Über der Registriertrommel läuft mit linearer Geschwindigkeit (1,5 min bzw. 1,5 h pro Diagrammbreite) ein Schreiber senkrecht zur Bewegungsrichtung der Trommel hin und her. Durch Überlagerung der Trommel- und Schreiberbewegung erhält man ein Zeit-Drehwinkel-Diagramm, das allerdings keine reine Exponentialkurve darstellt; vielmehr ist die Kurve jeweils an den Enden des Diagramms um 180° in ihrer Richtung umgeklappt. Die Ablesegenauigkeit auf dem Diagramm beträgt 0,04°. (Chem.-Ing.-Techn. 37, 805 [1959]). —Mgl. (Rd 36)

Ein neues Verfahren zur Korrektur für die Selbstabsorption von <sup>14</sup>C-Präparaten entwickelte R. W. Hendler. Er fand, daß die gemessene spezifische Aktivität eines radioaktiven Materials dem Gewicht seiner Probe umgekehrt proportional ist. Um also die spezifischen Radioaktivitäten verschiedener schwerer Präparate vergleichen zu können, braucht man die gemessenen Werte (S<sub>gef.</sub>) nur durch Multiplikation mit einem Faktor F auf ein Standardgewicht zu korrigieren:

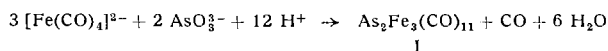
$$S_{\text{kor.}} = F \cdot S_{\text{gef.}}$$

F ist dem Gewicht g der Proben linear proportional, worin der Vorteil des neuen Verfahrens besteht. Die Funktion F(g) muß zu Beginn einer Meßreihe unter genormten Bedingungen experimentell ermittelt werden. Dies geschieht, indem man die spezifischen Aktivitäten von etwa 10 verschiedenen schweren Proben desselben radioaktiven Materials mißt, das Gewicht einer diesen Proben als Standard-Gewicht festsetzt und dann für jedes der restlichen 9 Probengewichte F nach obiger Gleichung berechnet, wobei für S<sub>kor.</sub> die gemessene spezifische Aktivität des Standardpräparates einzusetzen ist. Will man ein Standardgewicht g<sub>s</sub> verwenden, dem kein Probengewicht entspricht, so kann man die spezifische Aktivität S<sub>s</sub> des angenommenen Standardpräparates aus zwei Probengewichten (g<sub>1</sub>, g<sub>2</sub>) und den dazugehörigen gemessenen spezifischen Aktivitäten (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>) berechnen nach:

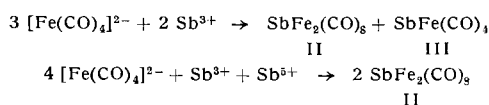
$$S_s = \frac{[1 - (g_1 - g_s) : (g_2 - g_s)] \cdot S_1 \cdot S_2}{S_2 - S_1 \cdot (g_1 - g_s) : (g_2 - g_s)}$$

(Science [Washington] 130, 772 [1959]). —Hg. (Rd 20)

Über Eisencarbonyl-Verbindungen mit Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe berichten W. Hieber, J. Gruber und F. Lux. Die nicht-ionogenen, in polaren Lösungsmitteln gut löslichen, gegen Oxydationsmittel empfindlichen Verbindungen entstehen durch Reaktion des Tetracarbonyl-ferrat-Ions, [Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, mit Verbindungen des As, Sb, Bi, Sn, Pb und Tl. Arsenit z. B. gibt I;



dieses ist paramagnetisch infolge ungepaarter Elektronen am As und besitzt die Struktur (OC)<sub>4</sub>Fe—As—Fe(CO)<sub>3</sub>—As—Fe(CO)<sub>4</sub>. Sb<sup>3+</sup> bildet unter Disproportionierung in „Sb<sup>2+</sup>“ und „Sb<sup>4+</sup>“ zwei Carbonyl-ferrate (II und III); mit einer äquimolekularen Mischung von Sb<sup>3+</sup> und Sb<sup>5+</sup> erhält man ausschließlich das formal vom Sb<sup>4+</sup> abzuleitende II. II, wahrscheinliche Struktur



(OC)<sub>4</sub>Fe—Sb—Fe(CO)<sub>4</sub>, ist paramagnetisch. Ebenso lassen sich aus Bi<sup>3+</sup> ein Bi<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>(CO)<sub>20</sub> (IV), aus Sn<sup>4+</sup> ein Sn<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>(CO)<sub>20</sub> (V), aus Pb<sup>2+</sup> oder Pb<sup>4+</sup> ein PbFe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (VI) und aus Tl<sup>+</sup> oder Tl<sup>3+</sup> ein Tl<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (VII) darstellen. Diese Verbindungen sind diamagnetisch. (Z. anorg. allg. Chem. 300, 275 [1959]). —Ko. (Rd 43)

Mehrere neue Typen von komplexen Rhenium-Verbindungen synthetisierten, ausgehend von Re-Tetrajodid, R. Cotton und G. Wilkinson. Reaktion von ReJ<sub>4</sub> mit Pyridin in Aceton bei Raumtemperatur gibt ReJ<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>, eine braune, kristalline Verbindung, mit einem 3 unpaaren Elektronen entsprechenden magnetischen Moment; analog: ReJ<sub>4</sub>(o-phen), ReJ<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Mit Anilin und Thiophen entstanden Verbindungen der Zusammensetzung ReJ<sub>4</sub>H<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> und ReJ<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, wahrscheinlich π-Komplexe, analog denen, wie sie für andere Metalle bekannt sind. Entsprechende Verbindungen konnten auch aus ReBr<sub>4</sub> hergestellt werden. ReCl<sub>3</sub> gibt mit N- und P-Liganden ebenfalls Komplexe, z. B. mit Triphenyl-phosphin die violette Verbindung ReCl<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>. Reaktion von ReBr<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> bei 100 bis 120°C gab Perrhenyl-bromid, ReO<sub>3</sub>Br, als farblose, flüchtige, thermisch unbeständige Flüssigkeit, ähnlich Perrhenyl-chlorid. (Chem. and Ind. 1959, 1314). —Ma. (Rd 996)

Cyclo-octatetraen-eisentricarbonyl gewannen A. Nakamura und N. Hagikara durch 8-stündige UV-Bestrahlung eines äquimolaren Gemisches aus Cyclo-octatetraen und Eisen-pentacarbonyl in 10-proz. Ausbeute oder durch 18-stündiges Erhitzen der beiden Komponenten unter N<sub>2</sub> auf 120°C. Die tiefroten Kristalle (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>, I) wurden durch Sublimation gereinigt (5 mm Hg, 80°C), Fp = 94°C. I ist gegen Luft stabil, löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und ohne Zersetzung auch in kalter konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Verwendet man bei der photosynthetischen Darstellung einen Überschuß von Fe(CO)<sub>5</sub>, so entstehen zu 3% gelbe Kristalle von (CO)<sub>3</sub>FeC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> (II) (Zers. 185°C). In II soll sich je eine Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe oberhalb und unterhalb des Cyclo-octatetraen-Ringes befinden. (Bull. chem. Soc. Japan 32, 880 [1959]). —Hg. (Rd 13)

Das aromatische Verhalten von Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen verglichen M. D. Rausch, E. O. Fischer und H. Grubert. Osmocen, Dicyclopentadienyl-Os(II), das aus OsCl<sub>2</sub> und Cyclopentadienyl-Na in Tetrahydrofuran oder Äthylenglykol-dimethyläther synthetisiert wurde, und Ruthenocen zeigen wie Ferrocen die für aromatische Systeme charakteristischen Substitutionsreaktionen. Friedel-Crafts-Reaktionen geben Mono- und Diacetyl-ruthenocen, Mono- und Dibenzoyl-ruthenocen und Monoacetyl- und Monobenzoyl-osmocen. Die elektrophile Reaktionsfähigkeit der Metallocene nimmt in der Reihenfolge Ferrocen > Ruthenocen > Osmocen ab. Ruthenocen reagiert mit Phenylisocyanat und AlCl<sub>3</sub> zu N-Phenyl-ruthenocen-carboxamid. Ruthenocen und Osmocen werden durch n-Butyl-Li metallisiert. Den disubstituierten Ruthenocen-Derivaten kommt eine symmetrische 1,1'-Struktur zu. Die chemische Stabilität von Ruthenocen und Osmocen ist außerordentlich groß. Osmocen weist in organischen Lösungsmitteln verminderte Löslichkeit auf und zeigt, verglichen mit Ruthenocen und Ferrocen, erhöhte Oxydationsbeständigkeit. (Abstracts 136. Meeting ACS, Sept. 1959). —Ma. (Rd 23)

Die radiationschemische Umsetzung von Propylen mit Isobutan wurde von P. Lucchesi und C. E. Heath untersucht. Als Strahlenquelle diente eine 3200-C.<sup>60</sup>Co-γ-Quelle; die Reaktionsbedingungen (350–400°C, 55 atm) waren so gewählt, daß dabei noch keine thermische Reaktion eintreten konnte. Die Bildung von höheren als C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen verläuft eindeutig als Kettenreaktion mit einem G-Wert von 100–600. Die Ausbeute an diesen Produkten nimmt zu mit steigender Olefin-Konzentration und mit dem Druck; sie ist dem Kehrwert aus der Wurzel der Dosis proportional. Die Kettenlänge wächst mit steigender Temperatur. U. a. sind in einem Reaktionsgemisch bei 80% Umsatz enthalten: Methan 10, Propan 20, Buten 14, Isopentan 10, Dimethylpentan 20 und C<sub>7</sub>+C<sub>8</sub>+C<sub>9</sub>—KW 10 Molprozent. Aus der Art und Verteilung der Produkte wird angenommen, daß diese Reaktion den gleichen Verlauf wie die thermische Paraffin-Olefin-Addition nimmt mit dem Unterschied, daß hier die Startradikale durch die Bestrahlung erzeugt werden. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4770 [1959]). —Wo. (Rd 994)