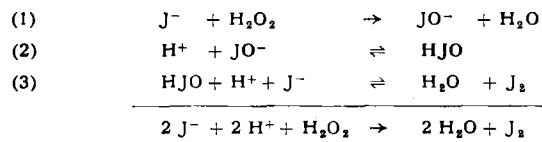


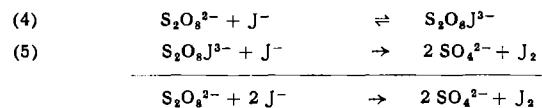
schen Phase. Aus Vergleichen mit dem II-Cu⁺-Komplex wird geschlossen, daß Au³⁺ den gelben Leukofarbstoff II zunächst zu einer violetten, wasserlöslichen Form oxydiert und daß Au³⁺ dann mit weiterem II einen extrahierbaren 1:2-Komplex bildet. Die Bestimmung mit II ist die empfindlichste bisher bekannte Reaktion auf Gold. Der Extinktionskoeffizient der roten Verbindung in Isoamylalkohol beträgt 125 000 bei 545 mμ. Das entspricht einer Nachweisgrenze von 0,0013 µg Au/ml. Bei den anderen Reagentien handelt es sich nur um eine Redoxreaktion mit Au³⁺ (bei pH = 3–4,5), wobei grüne Oxydationsprodukte gebildet werden. Eine Komplexbildung mit Gold wurde nicht festgestellt. Die grünen Verbindungen mit Absorptionsmaxima bei 610–620 mμ sind ebenfalls extrahierbar und können zur indirekten Goldbestimmung dienen. Sehr empfindlich ist die Reaktion mit V; sie ist aber weniger gut reproduzierbar ($\pm 10\%$); möglicherweise handelt es sich hier um eine katalytische Reaktion. Bei den anderen Reagentien ist die Reaktion weniger empfindlich; die Nachweisgrenze beträgt z. B. 0,012 µg Au/ml mit I. Außer Gold geben auch Ag, Pd und andere Platinmetalle gefärbte Verbindungen und können bei Änderung der Bedingungen bestimmt werden.

L. ERDEY und **G. SVEHLA**, Budapest: *Chronometrisch-katalytische Analyse*.

Langsame, durch Metallionen katalysierte Reaktionen können ähnlich einer Landolt-Reaktion ausgeführt werden. Mißt man die Zeit vom Mischen der Lösungen bis zum Erscheinen des Landolt-Effektes, so kann die Menge des vorhandenen Katalysators berechnet werden, da das Verhältnis der Reaktionszeiten der Probelösung zu der des Blindwertes, t_0/t , der Konzentration des katalysierenden Metallions proportional ist. Als Beispiele dienen folgende Reaktionen:



Teilreaktion (1) ist geschwindigkeitsbestimmend. Ein weiteres Beispiel ist:



Hier ist Teilgleichung (4) geschwindigkeitsbestimmend. Als Indikator für freies Jod dient Variamin-Blau, das empfindlicher ist als Stärke. Folgende Elemente wirken (nach abnehmender Aktivität geordnet) als Katalysatoren: Mo⁶⁺, V⁵⁺, U⁶⁺, Cr⁶⁺, W⁶⁺, La³⁺. Cer und andere Elemente katalysieren die Reaktionen nur in hohen Konzentrationen. Eisen kann z. B. durch ÄDTA getarnt werden. Die Reaktionen eignen sich zur Mikrobestimmung von Molybdän (und Wolfram). Für Mo beträgt z. B. das Verhältnis t_0/t ca. 17 für 0,1 m und 1,12 für 10⁻⁵ m Lösungen. Damit können noch 0,1 µg Mo auf $\pm 1\%$ genau bestimmt werden.

G. GRABAR, Chicago, Ill: *Bestimmung der Schmelzpunkte von verunreinigten Substanzen im Mikromaßstab*.

In einer teilweise geschmolzenen Substanzmischung, die zu mindestens 80 % aus einer Hauptkomponente und im übrigen aus nicht isomorphen Verunreinigungen besteht, wurde die Größe S eines beliebigen Kristalles als Funktion der Temperatur T bis zum vollständigen Schmelzpunkt T_m gemessen. Man benutzt dazu ein Heizmikroskop mit Stufenheizung. Trägt man $1/T_m - T$ gegen $1/S$ auf, so erhält man eine Gerade:

$$1/T_m - T = K/S - 1/a$$

Die Schmelzpunktsdepression a ergibt sich aus dem Koordinatenabschnitt der Geraden. Damit kann der wahre Schmelzpunkt T_0 der Hauptkomponenten der Mischung nach

$$T_0 = T_m + a$$

berechnet werden.

Die Messungen können bequem an Tropfen von 200 bis 400 µ Durchmesser und 20 µ Dicke zwischen Objektträger und Deckglas ausgeführt werden. Legt man eine mittlere spezifische Dichte von 1,5 der Mischung zugrunde, so entspricht ein solcher Tropfen einer Gewichtsmenge von 1 bis 4 · 10⁻⁶ g. Die Genauigkeit der Messung hängt von der Reinheit der Probe ab, sie beträgt $\pm 1^\circ C$ oder weniger für relativ reine und bis zu $\pm 3^\circ C$ für stark verunreinigte Substanzen.

H. FLASCHKA und **P. O. SAWYER**, Atlanta, Georgia, USA: *Photometrische Endpunktbestimmungen bei komplexometrischen Titrationen im Ultramikrobereich*.

Photometrische Titrationen sind besonders vorteilhaft bei sehr kleinen Konzentrationen und selektiver als visuelle Titrationen, da geringere Differenzen in der Stabilität der Komplexe zweier Metalle mit dem Titrationsmittel erfaßt werden können, insbesondere dann, wenn bei unterschiedlichen Spektren der beiden Komplexe bei zwei Wellenlängen gemessen wird. Drei Typen von Endpunktindizierungen werden unterschieden: 1. Indikator, 2. selbstindizierendes System und 3. „Slope“-Indikator, auch „photometrischer“ Indikator genannt. Sind zwei Metalle anwesend, so verschiebt ein komplexbildender Indikator das Gleichgewicht, und es sind sehr große Differenzen in der Stabilität der Metallkomplexe erforderlich, um die Titration eines Metalles zu ermöglichen. Beim „Slope“-Indikator dagegen wird das Gleichgewicht nicht verschoben, und kleinere Differenzen der Stabilität können erfaßt werden. Ein Beispiel ist der Kupfer(II)-Komplex des ÄDTA bei der ÄDTA-Titration des Wismuts.

Eine weitere brauchbare Methode ist die Verwendung eines gefärbte Chelate bildenden Titrationsmittels als selbstindizierendes System oder als „Slope“-Indikator. Die Methode ist im Ultramikromaßstab anwendbar: So wird bei Anwesenheit von Cu und Zn in einer ÄDTA-Titration mit PAN als Indikator der Endpunkt erst erreicht, wenn auch alles Zn verbraucht ist, da ein Teil des Cu durch PAN blockiert wird. Dieser Fehler wird beseitigt, wenn PAN selbst als Titrationsmittel benutzt wird. Es können so 0,05 µg Cu in Gegenwart vieler anderer Schwermetalle bestimmt werden, die bei der ÄDTA-Titration mit PAN als Indikator stören. Cu und Ni können wegen der unterschiedlichen Spektren auch nacheinander titriert werden. Der Fehler beträgt weniger als $\pm 2\%$. Weitere Beispiele sind die Bestimmung von Calcium und Magnesium nacheinander unter Verwendung von Eriochrom-Schwarz T und Calcon als Titrationsmittel.

J. ZÝKA und **A. BERKA**, Prag: *Verwendung von Bleitetraacetat als oxydierendes Titrationsmittel in der Mikroanalyse*.

Eine Lösung von Bleitetraacetat (durch Lösen von Pb₃O₄ in Eisessig hergestellt) ist in verschlossenen Gefäßen lange Zeit haltbar, sogar in Verdünnungen, wie sie für die Mikrotitrimetrie benötigt werden. Ihr Titer kann durch potentiometrische Titration mit Hydrazinsulfat, Hydrochinon, Arsen(III)-oxyd oder Oxalsäure bestimmt werden. Die Oxydation ist außer in Eisessig auch in wässrigen Lösungen möglich, wenn diese eine ausreichende Menge Mineralsäure (meist HCl) enthalten. As(III) kann in 0,8 bis 8 n H₂SO₄ titriert werden. Weitere Beispiele für direkte potentiometrische Titrationen in 10 µg-Mengen sind: Antimon(III), Zinn(II), Titan(III), Chrom(II), Eisen(II), Thallium(I) und Hydrazinderivate. Durch Rücktitration mit Hydrochinon können organische Substanzen bestimmt werden. Neue Methoden wurden beschrieben für die Mikrotitration von Molybdän(III), Uran(IV), Jodid, Bromid, einige schwefelhaltige organische Substanzen und für die Bestimmung von Polyhydroxy-Verbindungen und α -Hydroxy-carbonsäuren. Die letzteren werden durch einen Überschuß an Bleitetraacetat in Eisessig/Natriumacetat quantitativ zu CO₂ oxydiert. Diese Oxydation verläuft langsam, z. B. werden für die quantitative Oxydation von Äthylenglykol in 50-proz. und von Glycerin und Mannitol in 80-proz. Essigsäure etwa 30 min benötigt.

L. WIESNER und **W.-J. SCHMIDT-KÜSTER**, Hannover: *Eigenschaften des Zählrohrdetektors für die Gaschromatographie*.

Das Prinzip des Zählrohr-Detektors basiert auf dem Penning-Effekt, d. h. der Erniedrigung der Einsatzspannung von Zählrohren bei Gegenwart kleiner Fremdgas-Mengen. Für die Anwendung in der Gaschromatographie besteht der Detektor aus einem Durchfluß-Proportional-Zählrohr, das an ein Strahlungsmessgerät angeschlossen ist. Vor dem Zählrohrfenster oder innerhalb des Zählrohres befindet sich eine Quelle ionisierender Strahlung, z. B. ⁹⁰Sr oder Po. Als Trägergas diente Argon. Das Zählrohr wird bei einer Spannung betrieben, die einige 10 Volt unterhalb der Einsatzspannung bei reiner Edelgasfüllung liegt. Sobald aus der chromatographischen Säule eine Fraktion in das Zählrohr gespült wird, sinkt dessen Einsatzspannung, so daß die von der Strahlung ausgelösten elektrischen Impulse registriert werden können. Die Zählrate ist um so größer, je größer die Dampfkonzentration im Trägergasstrom ist. Auf diese Weise ergibt sich eine primäre Integration über die Peakfläche. Die Anordnung ist sehr vielseitig. So können z. B. mit Stickstoff als Trägergas geringe Spuren Wasserstoff bestimmt werden.

L. WIESNER, Hannover: Elementaranalyse durch radiometrische Absorptionsmessung; einige Fortschritte und zukünftige Möglichkeiten.

In der radiometrischen Elementaranalyse können nur bei Meßanordnungen, die mit konstanter Flächendichte arbeiten, auch für Substanzen mit sehr verschiedener Dichte immer dieselben Eichkurven verwendet werden. Wegen seiner geringen Totzeit und der besseren Konstanz der Betriebsbedingungen ist der Methan-Durchflußzähler dem Geiger-Müller-Zählrohr überlegen. Bei Verwendung verschiedener Strahlenquellen (⁹⁰Sr/⁹⁰Y, ³H, ¹⁰⁹Cd) können wenigstens drei Elemente sehr verschiedenen Atomgewichtes, wie H, S, Pb, in einer Probe bestimmt werden. Es können z. B. H, S und Blei nebeneinander in organischen Substanzen bestimmt werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten der radiometrischen Absorptionsanalyse lassen sich durch Verwendung eines Proportionalzählers in Verbindung mit Impulshöhenanalysatoren noch wesentlich erweitern. Das wird am Beispiel von Eichkurven für die Bestimmung von Chlor und Brom in der gleichen Probe gezeigt. Die Bestimmung von mehr als fünf Elementen gleichzeitig dürfte wegen der bei der Auswertung auftretenden Schwierigkeiten nicht möglich sein.

H. GAMSJAEGER und E. SCHWARZ-BERGKAMPF, Leoben, Österreich: Mikronachweis von Fluorid in schwerlöslichen Verbindungen durch Verflüchtigung als Chromylfluorid oder Siliciumtetrafluorid.

In wasserunlöslichen Proben, wie Calciumfluorid und Natriumaluminiumfluorid, wird das Fluorid durch Verflüchtigung als Chromylfluorid aus einem Mikroplatintiegel durch Einwirkung von Schwefelsäure und Chromsäure nachgewiesen. Auf dem Mikroplatintiegel befindet sich ein Stück Filtrerpapier, das mit NaOH getränkt ist. Das Chromylfluorid wird durch NaOH zu Chromat hydrolysiert, das nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch die blaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazid nachgewiesen wird. Dieser Test ist zum Nachweis von Milligramm-Mengen Fluorid geeignet.

Einen sehr viel empfindlicheren Nachweis ermöglicht die Verflüchtigung als Siliciumtetrafluorid. Der Mikrotiegel wird mit Papier bedeckt, das mit einer FeSO_4 -Lösung befeuchtet ist. Das SiF_4 wird zu HF hydrolysiert, das durch eine Farbreaktion mit Kakothelin und Fe(II) – Faränderung von Gelb nach Violett – nachgewiesen wird. Noch 5 $\mu\text{g F}^-$ können in einer 10 mg-Probe nachgewiesen werden.

[VB 524]

IUPAC-Symposium über Makromolekulare Chemie

Montreal/Canada, 27. Juli bis 1. August 1961

Aus den Vorträgen:

P. E. BLATTZ, Dallas, Texas (USA): Neue Polyelektrolyte: Synthese und vorläufige Charakterisierung.

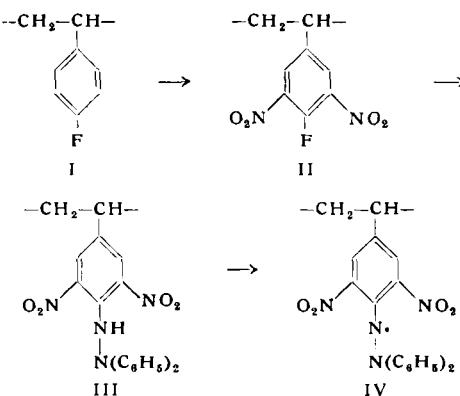
Methacrylsäurechlorid wurde in einem Lösungsmittelgemisch von Cyclohexan und Benzol unter strengem Wasserausschluß polymerisiert, wobei Azobisisobutyronitril zur Auslösung der Reaktion diente. Die ganze Reaktion verlief in einer trocknen Stickstoffatmosphäre. Feste Aminosäuren wurden zum Polymethacrylsäurechlorid hinzugegeben. Die unlöslichen Polyelektrolyte, die dabei entstanden, wurden abgetrennt und in ausgesuchten Lösungsmitteln gereinigt. Auf diese Weise wurden Derivate des β -Alanins, des Glycins, der p-Aminobenzoësäure und der Sulfanilsäure hergestellt. Die Isolierung des Sulfanilsäure-Polymeren geschah als Natriumsalz.

Die Einhaltung der Reaktionsbedingungen unter striktem Feuchtigkeitsausschluß ist von besonderer Bedeutung, da Anwesenheit von Wasser zur Ausbildung von Anhydrid-Gruppen führt (diese entstehen leichter als freie Carboxyl-Gruppen). Die Anhydrid-Gruppen zeigen einen hohen Grad an Stabilität und sind wenig reaktionsfähig.

Die hergestellten Polyelektrolyte wurden im sauren und basischen Medium hydrolysiert. Sie zeigten große Beständigkeit, die in der Reihenfolge Glycin, p-Aminobenzoësäure, Sulfanilsäure zunimmt. Elementaranalyse, Verseifbarkeit, Infrarotspektroskopie und Titration führten zu einer vorläufigen qualitativen Beschreibung ihrer Struktur.

DIETRICH BRAUN, I. LOFLUND und HANNS FISCHER, Darmstadt: Stabile makromolekulare Stickstoffradikale.

Das durch Nitrierung von 4-fluorostyrol (I) erhaltene Poly-3,5-dinitro-4-fluorostyrol (II) reagiert glatt mit Diphenylhydrazin zu III, welches durch Oxydation in das dunkelviolette, stabile Stickstoffradikal (Hydrazyl) (IV) übergeht.



Die Struktur von IV wurde durch Vergleich der Absorptions- und der EPR-Spektren von IV mit denen geeigneter Modellsubstanzen bewiesen. Chemisch gleicht IV niedrigmolekularen Stick-

stoffradikalen wie Diphenylpicrylhydrazyl: Es oxydiert sehr schnell Hydrochinon oder Ascorbinsäure zu Chinon bzw. Dehydroascorbinsäure und wirkt als typischer Inhibitor der Styrol-Polymerisation. III ist dagegen nicht in der Lage, die Styrol-Polymerisation zu inhibieren.

J. W. BREITENBACH und Ch. SRNA, Wien: Elektrochemische Initiierung der Polymerisation.

Nach einer Übersicht über bekannte Untersuchungen der Polymerisation – initiiert durch Elektrolyse – wurde die Möglichkeit der Initiierung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen durch Entladung entspr. Ionen an indifferenten Elektroden besprochen. Ganz allgemein wird bei diesen Vorgängen ein freier Radikalmechanismus angenommen. Gegenstand der Arbeit war das Studium der Copolymerisationsmethode. Es konnte gezeigt werden, daß der Reaktionsmechanismus von der Art der Ionen bei der elektrolytischen Entladung und von dem Monomeren abhängig ist.

Bei der Entladung von Tetraalkylammonium-Ionen an der Kathode in Gegenwart von Acrylnitril gibt es eine anionische Polymerisation des Monomeren. Kationische Prozesse werden initiiert in einer Lösung von Styrol und Nitrobenzol durch die anodische Entladung von ClO_4^- und BF_4^- -Ionen. Freie Radikalecopolymerisation des Acrylnitrils und des Methylmethacrylates wird initiiert bei der Entladung von Acetat-Ionen in Acetanhydrid-Lösung.

Unter entspr. Bedingungen verlaufen die drei Mechanismen gleichzeitig im selben System. Dies konnte in einem System Acrylnitril-Styrol durch Aufteilung der Elektrolytzelle in durch Diaphragmen abgetrennte Kammern gezeigt werden.

R. D. BURKHARDT und N. L. ZUTTY, Charleston, W. Virginia (USA): Mischpolymerisationsstudien. II. Die Wirkung hoher Drucke auf die Reaktionsparameter r_1 , r_2 usw.

Die durch Radikale in Lösung (Toluol) ausgelösten Mischpolymerisationen der beiden Systeme Styrol-Acrylnitril und Methylmethacrylat-Acrylnitril wurden zwischen 1 und 1000 atm untersucht und die Reaktionsparameter r bestimmt. Die nach

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad \text{bzw. } r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{-e_2(e_2 - e_1)}$$

zu ermittelnden relativen Q- und e-Werte wurden unter der Annahme berechnet, daß Q und e für Styrol druckunabhängig sind. Während die Q-Werte für Acrylnitril und Methylmethacrylat über das gesamte Druckgebiet praktisch konstant blieben, ändern sich die e-Werte beider Verbindungen in charakteristischer Weise: mit steigendem Druck nähern sich die e-Werte der beiden Verbindungen untereinander und gleichzeitig dem e-Wert des Styrols.

L. C. CASE und C. C. TODD, Lafayette, Ind. (USA): Poly-(perfluoralkyl)-oxetane, eine neue Klasse stabiler Polymerer.

Die Darstellung und Polymerisation zweier Perfluoralkyl-oxetane wird beschrieben. Das 2-Heptafluor-propyloxetan wird durch Ringschluß aus Heptafluor-1,3-hexandiol gebildet, das 3-Äthyl-3-nonafluorbutyloxetan entsteht in einer Reihe von Reaktionsschritten aus Diäthyl-äthylmalonat und Perfluor-butylchlorid.