

Bestimmung von Zirkonium und Hafnium mit Xylenolorange und Methylthymolblau

K. L. Cheng, Princeton, N.J. (USA)

Die Kresolphthalein-Komplexone Xylenol-Orange (XO) und Methylthymol-Blau (MTB) reagieren bevorzugt mit höherwertigen Ionen und sind empfindliche Reagentien für Zirkonium und Hafnium. Die Bedingungen für die Farbentwicklung sind dabei sehr verschieden: Mit XO bilden sich im sauren Bereich, wenn die XO-Konzentration nicht zu hoch ist, rote 1:1-Komplexe. Das Optimum liegt bei 0,8 1,0n HClO_4 für Zr und 0,2-0,3n HClO_4 für Hf. Mit MTB bilden sich rote 1:1- und bei Reagensüberschuss violette 1:2-Komplexe. Außerdem existiert bei Zr-Überschuss noch ein 2:1-Zr:MTB-Komplex. Das Optimum der Farbentwicklung liegt mit MTB für Zr bei 0,3-1,2n HClO_4 (1:1-Komplex), für Hf dagegen bei pH = 3 (1:2-Komplex, der mit zunehmender Acidität in einen 1:1-Komplex übergeht). In 2n HClO_4 -Lösung gibt Hf keine gefärbte Verbindung mehr, während Zr mit MTB noch eine beträchtliche Absorption zeigt. Andererseits können sowohl der XO- als auch der MTB-Komplex des Zirkoniums durch H_2O_2 vollkommen maskiert werden, während die Bildung der Hafnium-Komplexe dadurch nur wenig beeinflußt wird. Die Bildung eines gemischten Zr/Hf-Peroxo-Farbstoffkomplexes kann durch Zugabe von SO_4^{2-} verhindert werden. Wegen der Unterschiede in der zur Komplexbildung erforderlichen Acidität und des unterschiedlichen Verhaltens gegen H_2O_2 können die beiden Elemente - wohl erstmalig - ohne vorhergehende Trennung nebeneinander bestimmt werden. Darüberhinaus sind die beiden Reagentien recht selektiv für Zr und Hf, da sie nur mit wenigen Ionen höherer Ladung reagieren, die im allgemeinen durch Komplexbildner getarnt werden können. Praktisch werden Zr und Hf zunächst gemeinsam mit anderen Metallen, wie Al oder Ti (die in saurer Lösung mit XO oder MTB nicht reagieren), gefällt und dann photometrisch bestimmt. Die Nachweigrenze beträgt 0,004 μg Zr/ml und 0,01 μg Hf/ml. Einige Störmöglichkeiten und ihre vermutlichen Ursachen wurden diskutiert, so ein Ausbleicheffekt des Zr-MTB-Komplexes, der im stark sauren Medium in 2,4n HClO_4 durch Hf hervorgerufen wird, obgleich Hf in diesem Aciditätsbereich allein mit MTB keine farbige Verbindung gibt. Der Ausbleicheffekt verläuft stöchiometrisch (Zr:Hf = 1:1), so daß Zr mit einer Hf-Lösung titriert werden könnte.

Spezifische Trennung und Bestimmung von Metallionen durch Extraktion oder Fällung mit schwerlöslichen Reagentien

Max Ziegler, Göttingen

Die meisten Übergangsmetall-Ionen sind als substituierte Ammonium- oder Polyäthylenglykoloxonium-Salze ihrer komplexen Säuren durch Extraktion trennbar. Das isolierte Metall-Ion kann in der nichtwäßrigen Phase unmittelbar oder als kolloidales Sulfid photometriert oder aus dieser Phase gefällt werden. Auf diese Weise sind folgende analytische Trennungen möglich: Ag/Pb; Au/Pb; Cu; Mo/V; U; Th/Al; Fe; In/Al; U/Th; Co/Ni; Mo/V; Fe/Al; As/Sb; Ge/Si; Al. Das Verhältnis Übergangsmetall:Fremdmetall kann bis zu 1:10⁷ betragen.

Als schwerlösliche Reagentien zur Trennung der Übergangsmetalle sind verwendbar: CdS, PbS, As₂S₃, Ag₂S, PdS und andere Sulfide. Durch solche, im Filter- oder Batch-Verfahren angewandte Reagentien können folgende Elemente getrennt werden: Cu/Pb; Ag/Pb; Au/Pb; Cu, Fe; Bi/Pb; Cu/Cd. Dabei werden Trennungen bis zum Verhältnis 1:10⁶ erreicht. Es ist möglich, diese Analysenmethode zu einer „Durchflußanalyse“ abzuändern. Die Fällung wird dabei in engen Rohren aus Glas oder Kunststoff ausgeführt, deren Wände das Fällungsreagens tragen. Man erzielt so eine automatisch verlaufende Trennung, die auch für große Flüssig-

keitsvolumina geeignet ist. Auch praktisch in Röhrenform vorliegende Anionenaustauscher können als schwerlösliche Fällungsreagentien fungieren.

D. Symposium über organische Chemie

Wechselwirkung zwischen nicht miteinander verbundenen Gruppen in Zucker-Derivaten

R. V. Lemieux, Edmonton, Canada

In vielen Fällen ermöglicht es die kernmagnetische Resonanzspektroskopie, Konformationsgleichgewichte zu untersuchen. Dabei zeigte es sich, daß die Unterschiede in den Stabilitäten der α - und β -Anomeren von vier diastereomeren Pentosen und sieben diastereomeren Hexosen erklärt werden können, wenn man folgende Werte für die Energie der Wechselwirkung zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Atomen oder Gruppen einsetzt: (axiales Acetoxy : axiales H) minus (axiales H : axiales H) : 0,18 kcal/Mol; (zwei windschief stehende Acetoxy-Gruppen) minus (zwei windschief stehende H-Atome) : 0,55 kcal/Mol; (axiales Acetoxy : axiales Acetoxy) minus (axiales H : axiales H) : 2,08 kcal/Mol. Außerdem sind 1,30 bzw. 1,51 kcal/Mol für den Unterschied zwischen axialer und äquatorialer Orientierung der 1-Acetoxy-Gruppe in Pentosen bzw. Hexosen zu berücksichtigen. Vermutlich aus elektrostatischen Gründen ist die axiale Orientierung der 1-Acetoxygruppe bevorzugt. Der Energieunterschied zwischen beiden Orientierungen wird als anomerer Effekt bezeichnet.

Die relative Reaktionsfähigkeit acetylierter Zucker wird durch den anomeren Effekt bestimmt. α -D-Glucopyranose-pentaacetat (I), β -D-Mannopyranose-pentaacetat (II), α -D-Mannopyranose-pentaacetat (III) und β -D-Glucopyranose-pentaacetat (IV) tauschen ihre 1-Acetoxy-Gruppe mit ¹⁴C-SnCl₃OAc aus. Die Austauschgeschwindigkeiten verhalten sich wie 1:8:56:450. IV ist sehr viel reaktionsfähiger als I, da sein Grundzustand durch den anomeren Effekt destabilisiert, der Übergangszustand dagegen durch Beteiligung der benachbarten 2-Acetoxy-Gruppe (anchimerer Effekt) stabilisiert wird. Ebenso ist die gegenüber I größere Reaktionsfähigkeit von II vor allem durch eine Destabilisierung des Grundzustandes durch den anomeren Effekt zu erklären, während die gegenüber I größere Reaktionsfähigkeit von III auf den anchimeren Effekt im Übergangszustand zurückgehen dürfte.

Neue photochemische Reaktionen und ihre stereochemische Spezifität

D. H. R. Barton, London

Die stereochemischen Voraussetzungen ionischer Reaktionen kennt man relativ gut. Auch unsere Kenntnis der an Radikalreaktionen beteiligten stereochemischen Faktoren hat in den letzten zehn Jahren zugenommen. Dagegen wußte man in dieser Hinsicht über photochemische Reaktionen bis vor kurzem nur wenig. Es scheint jetzt, daß auch für viele photochemische Reaktionen eindeutige stereochemische Voraussetzungen erfüllt sein müssen. Zum Beispiel ist an photochemischen Umlagerungen, die unter Bindungskreuzung verlaufen, eine stereospezifische Inversion beteiligt, die nur eines von mehreren möglichen Stereoisomeren liefert. Beispiele für solche Umlagerung sind die Bildung von Lumisantonin aus Santonin, die Bildung von Photo-dehydroergosterin aus 9(11)-Dehydroergosterin sowie die Umlagerung von 3β -Acetoxy- Δ^{5-8} -lanostadien-7-on in sein Lumi-Derivat. Die Umlagerung von Santonin zu Isophotosantonsäure-lacton ist eine Reaktion von allgemeiner Bedeutung, für die ebenfalls eindeutige stereochemische Voraussetzungen erfüllt sein müssen, da nur eines von mehreren möglichen Stereoisomeren entsteht.