

Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen

Die „Sectie voor Analytische Chemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging“ und die Fachgruppe „Analytische Chemie“ der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstalteten vom 20. bis 23. Mai 1964 in Eindhoven (Niederlande) ein Symposium.

Aus den Vorträgen:

F. Bahner, Heidelberg

Acetessigsäurebestimmung in 0,1 ml Blut

Aus Acetessigsäure wird Aceton freigesetzt und durch Mikrodiffusion isoliert. Die Apparatur von Conway hat den Nachteil, daß die Diffusionszelle bei 30–40 °C undicht wird und daß kein Temperaturgradient zwischen Innen- und Außenzelle angelegt werden kann. Bei einer neuen Apparatur können bei ebenso kleinen Vorlagen beliebige Temperaturdifferenzen zwischen Innen- und Außenlösung erzeugt werden. Das Aceton reagiert in alkalischer Lösung mit Salicylaldehyd unter Bildung des roten Disalicylacetons. Die Reaktion wird beeinflusst 1. durch die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, 2. durch den Luftsauerstoff, 3. durch Tageslicht, 4. durch eine langsame thermische Dissoziation des Disalicylacetons in alkalischer Lösung, die die Endfarbe von der Temperatur abhängig macht. Diese Einflüsse wurden ermittelt. Wenn man sie berücksichtigt, lassen sich mit der Apparatur 10^{-8} Mol Aceton abtrennen und bestimmen.

K. Beyermann, Mainz

Verbesserung und Automation der Kreatininbestimmung

Kreatinin kann durch Fällung als Tetraphenylborat-Verbindung unter Zusatz von Butylamin als Träger schnell und selektiv abgetrennt werden. – Die optimalen Fällungsbedingungen (pH = 3 ± 1 ; 10^4 -facher Tetraphenylborat-Überschuß und 10^3 -facher Butylamin-Überschuß gegenüber Kreatinin, Zimmertemperatur) wurden unter Verwendung von ^{14}C -markiertem Kreatinin bestimmt [1]. Die Isolierung gelang mit Mengen von 0,01 bis 10^3 µg Kreatinin/ml in Ausbeuten zwischen 97 und 100 %. Etwa 300 Substanzen, die als normale Bestandteile biologischen Materials oder als Pharmaka eine Rolle spielen, beeinflussten die Ausfällung nicht. Die wenigen mitfallenden Verbindungen störten die anschließende Bestimmung praktisch nicht. Dazu wurde der Niederschlag in Dimethylformamid gelöst und die Rotfärbung, die Kreatinin nach Pikratzusatz liefert, spektralphotometrisch bestimmt. – Eiweiß mußte durch Fällung mit Trichloressigsäure abgetrennt werden, wobei die Kreatininverluste weniger als 1 % betrugen. Andere Abtrennungsvorfahren (Ionenaustausch, Adsorption an Fullererde) ergaben schlechtere Ausbeuten. – Eine programmgesteuerte Apparatur ermöglichte 10 vollautomatische Kreatininbestimmungen in der Stunde.

F. C. den Boer, Vlaardingen (Niederlande)

Verwendung von mit Silbernitrat imprägnierten Kieselgel-Dünnschichten

Substanzen mit CC-Doppelbindungen können mit Silber-Ionen Komplexe bilden. Deshalb kann man solche Substanzen an Kieselgel-Dünnschichten trennen, die mit Silbernitrat imprägniert wurden.

Auf den schnell herzustellenden Dünnschichten lassen sich 0,10 bis 100 mg Substanzgemisch rasch und leicht trennen, nachweisen und quantitativ isolieren.

Beispiele derartiger Analysen sind die Trennung von Fettsäure-methylestern gleicher Kettenlänge aus Sojaöl, die sich

[1] K. Beyermann, Z. analyt. Chem., im Druck.

in der Zahl der Doppelbindungen unterscheiden, die Analyse einer Mischung von Triglyceriden aus Linol-, Öl- und Stearinsäure, sowie die Analyse einer Mischung von acetylierten Methylsterolen.

Dünnschichtchromatographische Trennung von Sterin-acetaten

J. W. Copius-Peereboom, Leiden (Niederlande)

Mischungen tierischer und pflanzlicher Fette wurden durch Identifizierung der vorhandenen Sterin-Typen analysiert. Dazu eignet sich die Dünnschichtchromatographie mit umgekehrter Phase an Kieselgur G, das mit Undecan ($K_p = 190-220$ °C) imprägniert ist. Durch Entwicklung mit Essigsäure/Acetonitril (25:75) konnten die Acetate von β -Sito-sterin, Stigmasterin, Cholesterin, Desmosterin und $\Delta^9(11)$ -Dehydroergosterin als kleine, halbkreisförmige Banden erhalten werden.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten hängen von der Zahl der C-Atome minus Zahl der Doppelbindungen ab; sie eignen sich daher zur Identifizierung unbekannter Sterin-Typen. Allerdings haben einige Sterin-Paare gleiche R_F -Werte, z. B. Cholesterin/Brassicasterin, Ergosterin/7-Dehydrocholesterin. Diese „kritischen Paare“ wurden nach Kaufmann durch Zusatz von 0,5 % Brom zum Laufmittel getrennt.

Die kritischen Paare lassen sich ebenfalls an Kieselgel G-Schichten, die mit Silbernitrat imprägniert sind, trennen. Beispiele sind Dihydrocholesterin/Cholesterin, Δ^7 -Cholesterin/Cholesterin, Δ^7 -Cholesterin/5-Dihydroergosterin und Lanosterin/Agnosterin. Als Lösungsmittel dient Chloroform/Leichtbenzin/Essigsäure (25:75:0,5). Die Sterine mit der größeren Anzahl Doppelbindungen zeigen dabei niedrigere R_F -Werte.

Colorimetrische Submikrobestimmung von Brom in organischen Substanzen

T. R. F. W. Fennell und J. R. Webb, Farnborough, Hants. (England)

Sulphophthalein-Farbstoffe zeigen in stark saurer Lösung eine sehr intensive Absorption zwischen 500 und 550 mµ. Wenn Bromid und Bromat in dieser sauren Farbstofflösung miteinander reagieren, wird die Intensität der Absorptionsbande entsprechend dem Bromid-Gehalt verringert. Besonders gut eignet sich o-Kresolsulphophthalein (Kresolrot) für diese Brombestimmung.

In Lösungen mit unterschiedlichem Farbstoffgehalt wurden Bromid-Mengen von 2–10, 5–20 und 10–40 µg (Abweichungen 0,08, 0,12 bzw. 0,16 µg) bestimmt. Innerhalb dieser Grenzen waren die Eichkurven linear. Außer Chlorid und Jodid stören Ionen in den Mengen, wie sie bei Submikroanalysen vorkommen, die Bestimmung nicht, wenn Oxydationsmittel und Reduktionsmittel abwesend sind.

Die Analyse von Arzneistoffen in biologischen Flüssigkeiten mit der Tropäolinmethode

A. Häussler und P. Hajdú, Frankfurt/Main-Höchst

Die Eigenschaft vieler basischer Arzneistoffe, mit Tropäolin-00 chloroformlösliche Komplexe zu bilden, gestattet quantitative und qualitative Analysen [2]. Im Autoanalyzer [3] konnten kinetische Vorgänge mit dieser Methode kontinuierlich re-

[2] A. Häussler u. P. Hajdú, Arzneimittel-Forsch. 12, 411 (1962).

[3] A. Häussler u. P. Hajdú: Wandel in der chemischen Technik, Hanser, München 1963, S. 112.