

wegen der Trägheit des Antriebssystems keine der Zeitdauer des Befehls entsprechende Volumenzugabe bewirken. Andererseits bedingt diese Trägheit bei plötzlichem Abschalten die Zugabe eines kleinen Überschusses.

Schrittmotore weisen diese Nachteile nicht auf. Von einem Impulsgenerator als Dosierbefehl gelieferte Einzelimpulse werden selbst bei Impulslängen von $1/100$ sec vom Motor noch als definierter Drehwinkel an den Bürettenantrieb weitergegeben. Ein Schrittmotor dreht z. B. pro Impuls um 18° . Beim Abschalten stoppt der Motor sofort und bleibt magnetisch arretiert.

Der Schrittmotorantrieb und der ihm zugrundeliegende Impulsantrieb bieten weitere Vorteile:

- Durch Zählen der Impulse, z. B. mit einem mechanischen Schrittzählwerk, wird das dosierte Volumen direkt angezeigt.
- Mit einem einfachen Untersetzungsgetriebe läßt sich eine sehr hohe Volumenauflösung erreichen. So kann 1 ml in 1000 Dosierimpulse aufgeteilt werden.
- Weist ein für das Aufzeichnen einer Titrationskurve verwendeter Schreiber für den Papiervorschub ebenfalls einen Schrittmotorantrieb auf, können beide Motoren von einem gemeinsamen Impulsgenerator gespeist werden. Zur Synchronisation des Kolbenwegs der Bürette und des Papiervorschubs des Schreibers dient eine Kabelverbindung („Impulsleitung“).
- Die unter c) beschriebene Impulsleitung kann praktisch beliebig lang sein. Damit erschließen sich einfache Möglichkeiten der Fernsteuerung der Bürette.
- Die Frequenz des Impulsgenerators kann die Abhängigkeit vom Signal, das am Tachogenerator eines Kompensationschreibers entsteht, gesteuert werden, so daß sich die Dosiergeschwindigkeit der Steilheit der Titrationskurve anpassen läßt.

Aufklärung der bei der thermischen Zersetzung von Triphenylphosphin auftretenden Produkte mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie und IR-Spektroskopie

H. Schindlbauer (Votr.) und F. Mitterhofer, Wien (Österreich)

Phosphine und Phosphinsulfide lassen sich dünnschichtchromatographisch auf Kieselgelschichten mit schwach- bis mittelpolaren Laufmitteln gut trennen. Die R_f -Werte steigen dabei von den tertiären über die sekundären zu den primären Phosphinen stark an. Die Trennung stellungsisomerer Phosphine (z. B. der drei Tri-tolylphosphine) gelingt am besten auf basischem Aluminiumoxid mit Hexan/Benzol (5:1 v/v) als Laufmittel. Der R_f -Wert steigt von der p- über die m- zur o-Verbindung. Phosphinoxide lassen sich gut mit Äther/Äthylacetat trennen. Der Austausch einer Phenylgruppe gegen eine Methylgruppe setzt den R_f -Wert in allen phosphororganischen Verbindungen stark herab.

Man kann die Phosphine auch auf der Platte vor dem Laufen durch Tüpfeln mit Jod in CCl_4 zu den Phosphinoxiden oxidieren; ebenso lassen sie sich mit Methyljodid zu Phosphoniumsalzen umsetzen, die in Aceton/HCl in der dissoziierten und in Aceton/ NH_3 in der undissoziierten Form laufen. Die Phosphine werden am besten mit Jod in CCl_4 sichtbar gemacht (gelbe Flecke), während die Verbindungen des vierbindigen Phosphors gut mit Permanganat-Schwefelsäure (weiß auf rosa) sichtbar werden. Die zweidimensionale Technik und die Keilstreifenmethode hatten eine gute Trennung der phosphororganischen Verbindungen ermöglicht. Mit dieser Technik wurden die bei der thermischen Zersetzung von Triphenylphosphin (66 Std. bei 400°C unter N_2) entstehenden Produkte identifiziert. Alle Substanzen wurden außerdem noch IR-spektroskopisch untersucht. Wenn Vergleichssubstanzen für die Dünnschichtchromatographie fehlten, wurden die Flecke der unbekannten Substanz in präparativem Maßstab getrennt und IR-spektroskopisch analysiert und die vermuteten Verbindungen synthetisiert.

In größerer Menge konnten Phosphor, Benzol, Biphenyl und p-Biphenyldiphenyl-phosphin als Zersetzungsprodukte des

Triphenylphosphins nachgewiesen werden. Daneben waren in geringeren Mengen o-, m- und p-Terphenyl, p-Phenyl-bis(diphenylphosphin), m-Biphenyldiphenyl-phosphin und Diphenylphosphin entstanden, während sich 9-Phenyl-9-phosphafluoren nur in Spuren nachweisen ließ.

Neue spurenanalytische Trennungen mit Dextran-Gel

H. Spitz, Graz (Österreich)

Außer zur Gelfiltration lassen sich Dextran-Gele noch für andere analytische Zwecke verwenden.

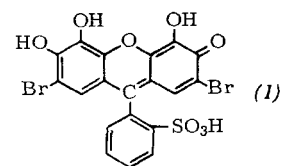
Auf der reversiblen Adsorption aromatischer und heterocyclischer Moleküle beruht eine Methode zur Trennung der Schilddrüsenhormone im Blutserum^[3].

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Dextran-Gele ergibt sich aus der verschiedenen starken Adsorption von Lösungsmitteln in Abhängigkeit von ihrer Polarität. Dieser auch bei Austauschharzen bekannte Effekt bewirkt bei Methanol/Wasser-Gemischen eine Anreicherung des Wassers in der Gel-Phase gegenüber der mobilen äußeren Phase. Ein Gemisch von Alkalichloriden, auf eine mit in Methanol/Wasser gequollenen Sephadex gefüllte Säule gebracht, trennt sich aufgrund der verschiedenen Löslichkeit der Alkalichloride in Methanol und Wasser (genauer in Methanol/Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung) beim Wandern durch die Säule. Bei geeigneten Bedingungen (Methanol-Konzentration: 75 Vol.-%, Säulendimensionen: 42×1 cm, Gel-Art: Sephadex G-25 fein, Tropfgeschwindigkeit: 4,40 ml/Std. cm^2) gelingt es, sämtliche Alkalichloride bis zu einer Konzentration von 10^{-4} M herab quantitativ zu trennen. Für ein Aufgabevolumen von 0,5 ml entspricht dies 340 ng Li bis 6,3 μg Cs. Die Ausbeuten betragen 95–100%. Mikrogramm-Mengen Li und K wurden von einem mehr als tausendfachen Überschuß an Natrium (1600 μg) auf einer Säule von $7,5 \times 1,5$ cm quantitativ getrennt. Bei Li, Na und K handelt es sich um eine reine Verteilungschromatographie, während bei Cs und Rb auch Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen, die eine quantitative Elution bei Konzentrationen unter 10^{-4} M beeinträchtigen.

Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Zinn mit Brompyrogallolrot

D. Thierig (Votr.) und F. Umland, Münster

Der 1:1-Komplex, den Brompyrogallolrot (I) mit Sn(II) oder Sn(IV) in acetatgepufferter Lösung bei pH = 3 bildet, ist zur photometrischen Zinnbestimmung geeignet. In Gegenwart des mindestens 100-fachen molaren Überschusses von Alkalien, Erdalkalien, Blei und Quecksilber(II) ist die direkte Umsetzung möglich; die Störungen bei Anwesenheit der meisten



Schwermetallionen werden durch eine extraktive Abtrennung des Zinns als SnJ_4 vor der Bestimmung vermieden. Danach sind bei einem 1000-fachen Überschuß von Be, As, Bi, Ti(IV), V(V), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cu, Zn, Ce(III) und W(VI) keine Störungen festzustellen. Nur Sb verursacht eine höhere und Ag eine geringere Extinktion. Der Extinktionskoeffizient wurde zu $\epsilon = 18000 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ bei 510 m μ bestimmt. Der günstigste Meßbereich liegt bei 6–90 μg Zinn in 25 ml Lösung. [VB 998]

[3] E. Makowetz, K. Müller u. H. Spitz, Microchem. J. 10, 194 (1966).