

mit Schliff, auf den, falls erforderlich, ein Kühler aufgesetzt wird, in säurefreiem Methanol oder Äthanol gelöst und mit einem 50—80%igen Überschuß an 0,01 n Natronlauge zum Sieden erhitzt. Man titriert mit 0,01 n Säure (Indicator: Phenolphthalein) zurück. Bei der Kontrollbestimmung erhitzt man 10 min. *b) Reaktion mit 2,4-Dichloranilin.* 5—8 mg Probe werden in einem Reagensglas mit 2 ml Eisessig und 2,0 ml 2,4-Dichloranilin-Standardlösung (1 g in 100 ml Eisessig) versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 2 Std verschlossen stehen, spült dann die Lösung mit 16 ml Eisessig in einen Titrierkolben mit Schliff (250 ml), fügt 20 ml Wasser, 5 ml 2 n Salzsäure und genau 15,0 ml 0,02 n Bromat-Bromidlösung hinzu, läßt 5 min stehen und titriert nach Zugabe von Jodid und Stärke mit 0,02 n Thiosulfatlösung zu Ende. *Mercaptogruppe.* Zur Herstellung von Kupfer(II)-butylphthalat erhitzt man in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben unter Rühren 50 ml Butanol und 74 g Phthalsäureanhydrid auf 105° C. Man rührt weiter, bis das Gemisch klar wird. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 20 g NaOH in 1500 ml Wasser, säuert mit Essigsäure an und gießt unter Rühren eine filtrierte Lösung von 65 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 500 ml Wasser ein. Das ausgefallene Kupferbutylphthalat wird in einem Büchnertrichter gesammelt, mit Wasser gewaschen und an der Luft sowie im Vakuum getrocknet. Zur Herstellung der Reagenslösung löst man 5,1 g des obigen Präparats in 50 ml Eisessig und verdünnt mit Pentasol, Butanol oder einem Kohlenwasserstoff auf 1 l. Zur Bestimmung von Mercaptogruppen versetzt man 5—10 mg Probe in einem Schliff-Erlenmeyerkolben mit 20 ml Reagens, gibt nach 5 min 1 ml 1%ige Stärkelösung und 100 mg Kaliumjodid hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung. *Bestimmung von Disulfiden und Thioäthern.* 5—8 g Probe werden in einen Erlenmeyer-Kolben mit Schliff eingewogen, mit 20 ml Eisessig, 15 ml Wasser, 5 ml 2 n Salzsäure und 20,0 ml 0,02 n Bromat-Bromidlösung versetzt und nach 5 min nach Zugabe von Kaliumjodid gegen Stärke als Indicator zurücktitriert. *Bestimmung von Isocyanat und Isothiocyanat.* 5—10 mg Probe werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen (250 ml) in 4 ml Chlorbenzol gelöst, mit 2,0 ml Dibutylaminlösung (2,0 ml Dibutylamin + 98 ml Chlorbenzol) versetzt und nach einigen Minuten vorsichtig umgeschwenkt. Dann gibt man 3 Tr. Bromphenolblauindicator (0,1%ige methanolische Lösung) hinzu und titriert die blaue Lösung mit 0,02 n Salzsäure. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Lösung noch schwach hellgrün gefärbt ist. In einem Leerversuch bestimmt man die von der gleichen Menge Dibutylamin benötigte Menge an 0,02 n Salzsäure. Die Differenz entspricht der Menge Isocyanat bzw. Isothiocyanat.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1958, 766—777. Badische Anilin & Sodafabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein. G. KAINZ

Zur maßanalytischen Bestimmung von ungesättigten Verbindungen mittels katalytischer Hydrierung empfiehlt W. SEAMAN¹ Reaktion mit Standard-Lithium-Aluminiumhydridlösung, Umsetzung des restlichen Wasserstoffes mit überschüssigem Sauerstoff und anschließend Bestimmung des hierbei gebildeten Wassers mit Karl-Fischer-Lösung. — *Arbeitsweise.* Die Probeneinwaage ist so zu bemessen, daß nach Hydrierung mit 0,25 ml Lithium-Aluminiumhydridlösung (s. unten) etwa 10 ml überschüssiger Wasserstoff verbleiben. Die Probe wird in eine enghalsige Serumflasche (Fisher Scientific Co., Nr. 3-220) eingewogen, welche mit 5 ml wasserfreiem Methanol beschickt ist, und 10 mg Platinoxidkatalysator sowie ein dünnwandiges Glaskügelchen mit einem ausgezogenen Glasröhrchen (6 cm lang, 4 mm Ø) zugegeben. Das Kölbchen wird mit einem Spezialgummistopfen (Fisher Scientific Co., Nr. 14-126) verschlossen, mit Hilfe einer Hypodermic-Nadel evakuiert und anschließend mit Stickstoff gefüllt. Man wiederholt das Evakuieren und spritzt

durch den Gummistopfen mit einer Mikrospritze genau 0,25 ml Lithium-Aluminiumhydridlösung (s. unten) in das Glaskügelchen. Durch kräftiges Schütteln zersplittert man das Kügelchen und beläßt zur Hydrierung etwa 10 min unter Schütteln in einem warmen Wasserbad. Bei Zimmertemperatur werden anschließend 2–3 mal je 10 ml Sauerstoff eingespritzt, wobei nach jeder Zugabe in warmem Wasser geschüttelt wird. Nach der letzten Sauerstoffzugabe muß ein deutlicher Überdruck im Reaktionsgefäß vorhanden sein. Durch den Gummistopfen wird anschließend aus einer graduierten 10 ml-Spritze mit eingestellter Karl-Fischer-Lösung (1 ml \sim 3–4 mg H₂O) titriert. Der Endpunkt ist bei guter Beleuchtung und einiger Übung trotz des suspendierten Platinkatalysators visuell zu erkennen. — Die Abweichungen nach der angegebenen Methode, welche hauptsächlich für Strukturaufklärungen geeignet ist, betragen 3–13%. Eine Verbesserung der Methode bezüglich Genauigkeit und Anwendungsbereich dürfte noch möglich sein. — *Lithium-Aluminiumhydridlösung.* In einer Enghalsflasche gibt man zu 100 ml wasserfreiem Di-n-butyläther unter Überleiten von getrocknetem Stickstoff 5–6 g Lithium-Aluminiumhydrid und läßt nach vorsichtigem Schütteln einige Stunden verschlossen stehen; nach Durchsaugen im Stickstoffstrom durch einen Glasfiltertiegel wird das Filtrat unter Stickstoff aufbewahrt.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 1840–1842 (1958). American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA).
H. GARSCHAGEN

Gaschromatographische Untersuchungen aromatischer Amino- und Nitroverbindungen haben J. H. JONES, C. D. RITCHIE und K. S. HEINE jr.¹ ausgeführt. Die auf eine Säulentemperatur von 200° C und auf eine Fließgeschwindigkeit von 20 ml/min normierten Retentionszeiten der von den C₇-, C₈-, C₉- und Tetramethylbenzol abzuleitenden Amine und Nitroverbindungen werden mitgeteilt. Ebenso sind Ergebnisse quantitativer Analysen von Aminmischungen angegeben. — Als Gaschromatograph diente ein selbstgebautes Gerät, das mit einem Gow-Mac-Wärmeleitfähigkeitsempfänger Modell NRL in Verbindung mit Varian Recorder Modell G-10 (0–10 mV) ausgerüstet war. Die Trennsäule war etwa 2,40 m lang. Sie war mit 20 g Firebrick C-22 (30–60 mesh) gefüllt, das mit 8 g DC 710 Siliconöl als stationäre Phase imprägniert war. Der Probeneinlaßblock wurde auf etwa 260° C geheizt. Die Probengröße betrug 0,005–0,025 ml. Bei quantitativen Analysen wurde die Fläche der Zone entweder mit Hilfe eines Integrators (Instron Automatic Integrator Model A-30) oder über das Produkt Höhe mal Halbwertsbreite ermittelt. — Mit Apiezon M als stationärer Phase konnten auch gute Trenneffekte erzielt werden, die Säule wurde jedoch leicht „überladen“.

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 749–752 (1958). Food a. Drug Admin., Washington D. C. (USA).
D. JENTZSCH

Papierchromatographie organischer Peroxyde. A. RIECHE und M. SCHULZ¹ berichten über die vorteilhafte Anwendung der Papierchromatographie auf partiell acetyliertem Papier zur *Trennung organischer Peroxydgemische*, insbesondere von *isomeren Hydroperoxyden* und *Peroxyden*. Beispiele zeigen, daß so die bei der Autoxydation entstehenden Komponenten leicht identifiziert werden können. Von 12 organischen Peroxyden werden die R_F-Werte mitgeteilt. Die bei der Autoxydation des 1,2-Dimethylcyclohexans auftretenden zwei Hydroperoxydisomere sind getrennt worden. Die beiden Hauptkomponenten eines technischen Anonperoxyd-Gemisches werden ebenfalls getrennt und die entsprechenden R_F-Werte durch Vergleichsaufnahmen zugeordnet. Ergebnisse der Untersuchungen an Autoxydationsprodukten von Phthalanen und von Tetrahydrofuran werden mitgeteilt. — *Arbeitsweise.* Es wurde partiell acetyliertes Filterpapier (Nr. 2043 b, acetyliert, Fa. Schl. & Sch.) verwendet und aufsteigend bei Zimmertemperatur chromatographiert. Das