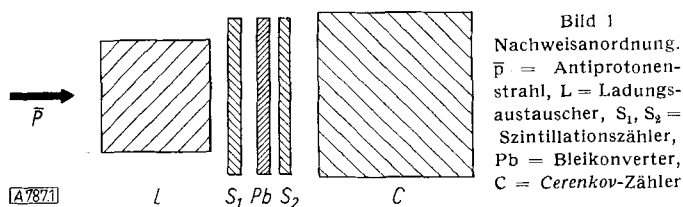


Antineutronen \bar{n} und Neutronen n gemäß der Gleichung
 $p + \bar{p} \rightarrow n + \bar{n}$



Dieser Prozeß des Ladungsaustauschs läßt im Vergleich zur Vernichtung der Antiprotonen nur geringe Energie freiwerden. Er liefert damit einen schwachen Lichtblitz im Szintillationszähler, der weiterhin als „Ladungsaustauscher“ bezeichnet werde.

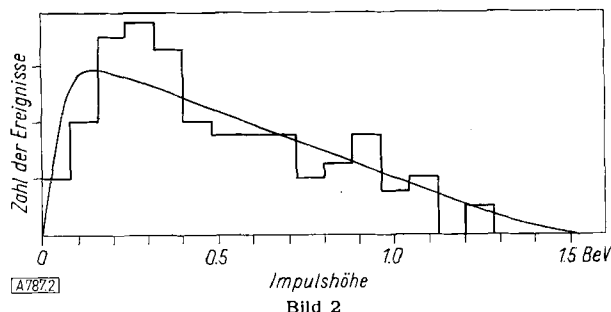
Es gilt nun, die aus dem Ladungsaustauscher austretenden Antineutronen gegenüber einem relativ hohen Untergrund von geladenen und anderen neutralen Partikeln nachzuweisen.

Nachweis

Da ein Antineutron mit einem Nukleon unter Erzeugung von Vernichtungsstrahlung im Betrage der doppelten Ruheenergie des Nukleons, also 1880 MeV verschwindet, kann, falls dieser Prozeß in einem genügend ausgedehnten Cerenkov-Zähler C (Bild 1) abläuft, der dabei in diesem entstehende große Lichtblitz zum Nachweis des Antineutrons benutzt werden.

Die geladenen Partikel des Untergrundes (z. B. Antiprotonen) bringen auf dem Wege vom Ladungsaustauscher zum Cerenkov-Zähler zwei zwischengeschaltete dünne Szintillationszähler S_1, S_2 zum Ansprechen. Durch diese werden sie von der Registrierung der interessierenden Ereignisse ausgeschlossen. Die zwischengeschalteten Szintillationszähler sprechen dagegen nicht auf die Antineutronen und die neutralen Partikel des Untergrundes an. Eine zwischen den beiden Szintillationszählern angebrachte Bleiplatte Pb hat die Aufgabe, hochenergetische γ -Strahlung in geladene Partikel umzuwandeln, da jene sonst ohne Ansprechen der Szintillationszähler große Lichtblitze (ähnlich denen von Antineutronen) im Cerenkov-Zähler erzeugen könnten. Die anderen neutralen Teilchen des Untergrundes, insbes. Neutronen und neutrale K-Mesonen sind durch ihre viel schwächeren Lichtblitze im Cerenkov-Zähler von den Antineutronen unterscheidbar.

In der entscheidenden Messung wird nun die Impulshöhenverteilung der Lichtblitze im Cerenkov-Zähler gemessen, die von eintretenden neutralen Partikeln herrühren und mit schwachen Lichtblitzen im Ladungsaustauscher koinzidieren. Diese letztere Einschränkung ist nach dem oben gesagten ein Kriterium für das Entstehen eines Antineutrons. Die so gewonnene Impulshöhenverteilung (Treppe-Kurve, Bild 2), die durch Koinzidenzforderung von der Vernichtungsstrahlung der Antineutronen herrühren



solte, wird verglichen mit der in einem Nebenversuch aufgenommenen Impulshöhenverteilung der Vernichtungsstrahlung von Antiprotonen (glatte Kurve). Da Antiproton und Antineutron praktisch die gleiche Masse haben, sollten sie unter gleichen geometrischen Bedingungen im Cerenkov-Zähler die gleiche Impulshöhenverteilung liefern. Tatsächlich besteht ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den beiden Verteilungen. In einem weiteren Versuch, bei dem der Cerenkov-Zähler C durch einen ausgedehnten Flüssigkeits-Szintillationszähler ersetzt war, wurde eine ähnliche Verteilung wie in Bild 2 erhalten. Mit diesen Ergebnissen ist der Nachweis für die Existenz des Antineutrons erbracht.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß außer den Teilchen, aus denen die Materie besteht, die zugehörigen Antiteilchen bekannt sind. Man könnte nun daran die Spekulation anschließen, daß ähnlich unserer Welt der Elektronen, Protonen und Neutronen irgendwo im Weltall eine „Antiwelt“ der Positronen, Antiprotonen und Antineutronen existiere.

Eingegangen am 17. Januar 1957 [A 787]

Papierchromatographie von mehrkernigen Aromaten

Von Prof. Dr. TH. WIELAND und Dipl.-Chem. W. KRACHT*)

Institut für organische Chemie an der Universität Frankfurt a. M.

Zur Trennung mehrkerniger Aromaten eignet sich aufsteigende Chromatographie an partiell acetyliertem Filterpapier. Mit dieser Methode lassen sich sogar Isomere trennen wie Perylen und 3,4-Benzpyren.

Der Analyse von Gemischen anellierter aromatischer Verbindungen, unter denen sich bekanntlich auch krebserregende Substanzen befinden, kommt heute große Bedeutung zu. Man macht hierfür von der Säulenchromatographie Gebrauch, die jedoch einen größeren apparativen Aufwand und nicht unbeträchtliche Substanz-Mengen erfordert¹⁾. Deshalb erschien es uns nützlich, ein papierchromatographisches Verfahren auszuarbeiten.

Bei der lipophilen Natur der zu trennenden Stoffklasse kam nur ein hydrophobes Papier in Betracht. Deshalb ver-

suchten wir zunächst, Filterpapier mit wasserschwerlöslichen Substanzen zu imprägnieren und fanden nach vergeblichen Versuchen, auf dem Wege der „inversed phase“-Chromatographie zum Erfolg zu kommen, im Polystyrol ein geeignetes Material, das sich durch Baden in verdünnter benzolischer Lösung in feiner Verteilung auf die Papier-

H. Vetter, ebenda 230, 158 [1934]; A. Winterstein u. H. Vetter, ebenda 230, 169 [1934]; I. Beerenblum, Nature [London] 150, 601 [1945]; I. Beerenblum u. R. Schoental, Cancer Res. 6, 699 [1946]; J. W. Cook u. R. Schoental, Nature [London] 167, 725 [1951]; M. B. Neuwirth, J. Amer. chem. Soc. 69, 1653 [1947]; R. J. Moore, R. E. Thorpe u. C. L. Mahoney, ebenda 75, 2259 [1953]; G. G. Wanles, L. T. Eby u. J. Rehner, Analytic. Chem. 23, 563 [1951]; R. J. Clue, C. B. Kincannon u. T. P. Wier, ebenda 22, 864 [1950].

*) Aus der Dissertat. W. Kracht, Frankfurt/M., 1956/57.

¹⁾ Vgl. hierzu u. a.: A. Winterstein u. K. Schön, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 230, 146 [1934]; A. Winterstein, K. Schön u.

faser auftragen ließ. So behandelte Papiere zeigten gute Trennwirkung bei mehreren kondensierten Aromaten, hatten aber den Nachteil, daß durch das ebenfalls lipophile Entwicklungsmittel (Methanol-Petroläther) ein Teil der Imprägnierung aus dem Papier herausgelöst wurde. Bessere Erfolge erzielt man, wie wir anschließend fanden, durch Verwendung von acetyliertem Filterpapier²⁾ von dem sich die partiell acetylierten Sorten am besten eignen³⁾. Von den vielen untersuchten Lösungsmittel-Gemischen stellte sich ein solches von Methanol:Äther:Wasser (4:4:1) als besonders günstig heraus. Äther-reichere Gemische bewirken größere Wanderungs-Strecken aller Komponenten; beim Fehlen des Wassers erhält man ungenügende Trenneffekte und langgezogene, nicht scharf begrenzte Flecken. Gelegentlich erweisen sich auch Kombinationen von Methanol und Wasser mit Benzol (z. B. 6:1:2) oder mit Petroläther (z. B. 20:1:5) als vorteilhaft. Wir chromatographieren aufsteigend bei Zimmertemperatur etwa 18–20 h und lokalisieren die fast kreisrunden Substanzflecken an Hand der Fluoreszenz beim Bestrahlen mit der Analysenlampe⁴⁾, deren Strahlung im wesentlichen aus Licht der Wellenlänge 254 m μ besteht. Nicht fluoreszierende Substanzen können auf Grund ihrer Absorption im Wellen-Bereich dieser Lampe mit Hilfe des Photoprint-Verfahrens⁵⁾ gefunden werden, nachdem das Chromatogramm mit 2n Essigsäure transparent gemacht

wurde. Auch Besprühen der Chromatogramme mit Verbindungen (Fluorescein⁶⁾, Acridin⁷⁾), deren Fluoreszenz durch die lichtabsorbierenden Stoffe gelöscht wird, ist zu ihrer Erkennung geeignet.

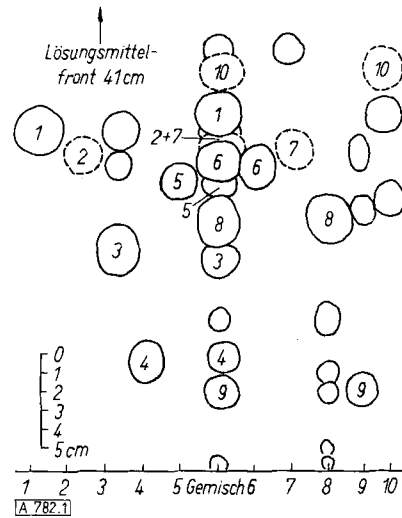


Bild 1

Papierchromatogramm: 1. Anthracen, 2. Phenanthren, 3. 1,2-Benzanthracen, 4. Chrysen, 5. Pyren, 6. Fluoranthren, 7. Triphenylen, 8. Perylen, 9. 3,4-Benzopyren und 10. Carbazol. Aufsteigend 21 h auf Schleicher und Schüll-Papier 2043 b, acetyliert; Lösungsmittelgemisch: Methanol:Äther:Wasser (4:4:1). — Flecken fluoreszieren sichtbar unter der UV-Lampe (254 m μ), ---- nur durch Photoprint sicher lokalisierbar. Man erkennt, daß einige der als rein bezeichneten Testsubstanzen erhebliche Mengen an anderen fluoreszierenden Verbindungen enthalten.

⁶⁾ Th. Wieland u. L. Bauer, diese Ztschr. 63, 511 [1951].
⁷⁾ D. Jerchel u. W. Jacobs, ebenda 66, 298 [1954].

²⁾ F. Micheel u. H. Schweppe, Naturwissenschaften 39, 380 [1952].
³⁾ Z. B. Filtrierpapier 2043 b, acetyliert von Fa. Schleicher und Schüll, Dassel.
⁴⁾ Analysenlampe PL 373 der Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H., Hanau.
⁵⁾ R. Markham u. J. D. Smith, Biochemic. J. 45, 294 [1949]; dieselben, Nature [London] 163, 250 [1949].

Nr. in Bild 1	Substanz	Struktur	Summenformel	Mol.-Gew.	Doppel-Bindgn.	R _B -Wert	Fluoresz. im UV.	Bemerkungen
10	Carbazol		C ₁₂ H ₉ N	167,2	6	5,35	—	durch Photoprint lokalis. s. stark absorb.
1	Anthracen		C ₁₄ H ₁₀	178,2	7	4,5	tief dunkelblau	
2	Phenanthren		C ₁₄ H ₁₀	178,2	7	4,12	—	durch Photoprint lokalis.
6	Fluoranthren		C ₁₆ H ₁₀	202,2	8	4,0	grell gelbgrün	kräft. Fluoresz.
5	Pyren		C ₁₆ H ₁₀	202,2	8	3,78	rotviolett	
7	Triphenylen		C ₁₈ H ₁₂	228,2	9	4,2	—	durch Photoprint lokalis., stark absorb.
3	1,2-Benzanthracen		C ₁₈ H ₁₂	228,2	9	2,9	violett	intensiv absorb. carcinogen.
4	Chrysen		C ₁₈ H ₁₂	228,2	9	1,45	tief dkl. violett	
8	Perylen		C ₂₀ H ₁₂	252,3	10	3,3	leuchtend hellblau	s. intensive Fluoreszenz
9*)	3,4-Benzopyren		C ₂₀ H ₁₂	252,3	10	1,0	kräftig blauviol.	stark leuchtend, s. intens. absorb., carcinogen.

*) 3,4-Benzopyren lief in 21 h 4,0 cm vom Start. Diese Strecke wurde = 1 gesetzt und für die Ermittlung der „R_B-Werte“ zugrunde gelegt. In der gleichen Zeit war die Lösungsmittel-Front 41,0 cm gewandert.

Tabelle 1. Getrennte Substanzen

Wie Bild 1 zeigt, gelingt es mit diesem papierchromatographischen Verfahren, eine große Anzahl von aromatischen Ringverbindungen voneinander zu trennen, selbst wenn es sich um Isomere handelt (z. B. Perylen und 3,4-Benzpyren oder Chrysen, 1,2-Benzanthracen und Triphenylen). Substanzen, die sich bei einmaligem Aufstieg der Chromatographierlösung nur schlecht trennen lassen (z. B. Pyren und Fluoranthren), können durch mehrmaliges aufsteigendes Chromatographieren, nach jeweiligem Trocknen des Bogens, im gleichen Lösungsmittel auseinander gebracht werden. Um die Lage im einmaligen Chromatogramm zu definieren, benutzen wir die relative Wanderungsgeschwindigkeit im Vergleich zu der einer markanten Ver-

bindung, etwa des 3,4-Benzpyrens (R_B -Wert). Tabelle 1 gibt diese Konstanten für eine Anzahl von Aromaten nebst ihrem Molekulargewicht, ihrer Doppelbindungsanzahl und ihren Fluoreszenzeigenschaften vergleichend wieder.

Eine quantitative Bestimmung der getrennten Substanzen ist annähernd durch Vergleich der Fleckengröße mit der parallel gelaufener bekannter Mengen möglich. Exakter dürfte sie durch spektrophotometrische Messung in den Eluaten oder auf dem Papier⁸⁾ auszuführen sein. Die untere Erfassungsgrenze liegt für die getrennten Substanzen bei 2–5 γ . Eingegangen am 29. November 1956 [A 782]

⁸⁾ Zur Methode vgl. B. Rockland u. M. S. Dunn, J. Amer. chem. Soc. 71, 4121 [1949].

Analytisch-technische Untersuchungen

Photometrische Bestimmung des Eisens als Tributylammoniumhexarhodanoferrat(III) sowie als Tributylammonium-eisen(III)-ferronat

Von Dipl.-Chem. MAX ZIEGLER, Prof. Dr. O. GLEMSEK und Dipl.-Chem. N. PETRI
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Es werden Vorschriften zur photometrischen Bestimmung des Eisens als Tributylammoniumhexarhodanoferrat(III) sowie als Tributylammonium-eisen(III)-ferronat mitgeteilt. Ihre Anwendung auf die Reinheitsprüfung von Chemikalien, von Leichtmetalllegierungen, von Messing, technisch gebrauchten Oxyden, Gläsern, Gesteinen und Tonen wird beschrieben und beide Verfahren werden miteinander verglichen. Beachtlich ist die geringe Störanfälligkeit durch Fremd-Ionen, die Grenzverhältnisse z. B. von 1:1000000 für Fe:Al bei der Bestimmung von etwa 2 μg Fe zuläßt.

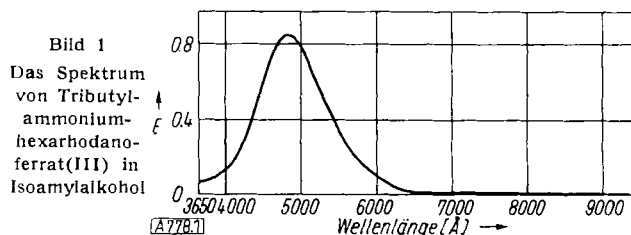
Substituierte Ammonium-Salze der Verbindung $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ ¹⁾ und ebenso substituierte Ammonium-Salze der Eisen(III)-Verbindung der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure²⁾ sind in wäßriger Phase schwer löslich und aus dieser mit Alkoholen, Estern, Ketonen und anderen Lösungsmitteln auszuschütteln. Diese Eigenschaften sind die Grundlage für zwei photometrische Bestimmungsverfahren des Eisens, über die wir kürzlich berichteten^{3, 4)}. Gegenüber der bekannten Eisenbestimmung mit Alkalirhodanid zeigt die neue Methode als Tributylammoniumhexarhodanoferrat(III) wichtige Vorteile, z. B. Farbkonstanz über 24 h, Erhöhung der Empfindlichkeit und Spezifität der Reaktion, Bestimmung des Eisens neben Fluorid und Orthophosphat. Eisenmengen der Größenordnung von 10 μg zeigen in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von Orthophosphaten erst nach Zusatz von Tributylammonium-Salz eine Rotfärbung. Von gefällter Kieselsäure adsorbierte Eisen(III)-Ionen werden quantitativ erfaßt; ein Abtrennen von der Kieselsäure ist daher überflüssig.

Auch bei der Bestimmung des Eisens als Tributylammonium-eisen(III)-ferronat ist die Empfindlichkeit und Spezifität gegenüber der normalen Ferron-Reaktion⁵⁾ gesteigert. Die Tributylammonium-Verbindung kann mit verschiedenen Extraktionsmitteln so selektiv ausgeschüttelt werden, daß beispielsweise ein Grenzverhältnis von Fe:Al = 1:200000 für die Bestimmung von 10 μg neben 2,0 g Al erreicht wird. Weiterhin ist das neue Verfahren dem seither benutzten insofern überlegen, als Citrate, Orthophosphate oder Cyanide nicht störend wirken.

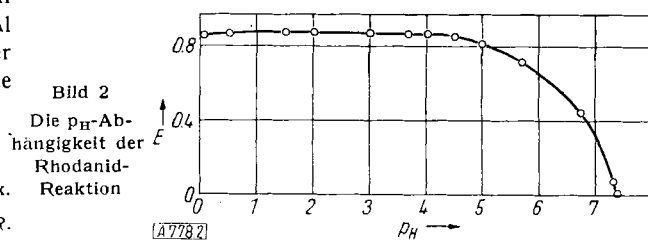
Es ist zu berücksichtigen, daß das „Rhodanid-Verfahren“ etwa 8mal empfindlicher als das „Ferron-Verfahren“ ist, also auch mit Vorteil bei der Untersuchung von Material und Eisengehalten von weniger als 0,0001 % Fe benutzt wird, da in diesem Bereich die letztgenannte Methode größere Materialmengen erforderlich macht.

I. Bestimmung als Tributylammoniumhexarhodanoferrat(III)

Das Absorptionsmaximum des roten $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ in Isoamylacetat liegt bei 485 $m\mu$ (siehe Bild 1), wenn Alkalirhodanid zugegen ist.



Beim Ausschütteln der Verbindung mit diesem Lösungsmittel aus der wäßrigen Phase soll diese schwach sauer sein. Wie Bild 2 zeigt, ist im p_H -Bereich 0,5–4,3 die Ex-



¹⁾ M. Ziegler u. O. Glemser, diese Ztschr. 68, 411 [1956].

²⁾ M. Ziegler u. O. Glemser, ebenda 68, 620 [1956].

³⁾ M. Ziegler, O. Glemser u. N. Petri, Z. analyt. Chem., im Druck.

⁴⁾ Dieselben, ebenda, im Druck.

⁵⁾ J. H. Joe, J. Amer. chem. Soc. 54, 4139 [1932]; J. H. Joe u. R. T. Hall, ebenda 59, 872 [1937].