

Anwendung katalysierter Reaktionen in der analytischen Chemie

Von Herbert Weisz^[*]

Neue analytische
Methoden (6)

Katalysierte Reaktionen gewinnen in der analytischen Chemie, besonders in der Spurenanalyse, immer mehr Bedeutung. Die durch den Katalysator verursachte Beschleunigung der Reaktion (Indikatorreaktion) ermöglicht eine Aussage über die Konzentration des Katalysators. Stoffe, welche die Aktivität eines Katalysators erniedrigen (Inhibitoren) oder erhöhen (Aktivatoren), können gleichfalls auf diesem Wege bestimmt werden. Zur Verfolgung des Reaktionsablaufes werden zumeist physikalische Meßmethoden verwendet. Für diese kinetisch-katalytischen Untersuchungen werden mehrere Ausführungsformen diskutiert. – Die Anwendung katalysierter Reaktionen zur Endpunktserkennung in der Maßanalyse ist gleichfalls möglich.

1. Einleitung

Wenn zwischen der Größe eines physikalischen Phänomens und der Menge des dieses Phänomen verursachenden Stoffes ein definierter Zusammenhang besteht, kann die Messung dieser Eigenschaft zu einer quantitativen Bestimmung eben dieses Stoffes herangezogen werden. Dazu stehen grundsätzlich alle meßbaren Eigenschaften zur Verfügung. Während der Messung muß sich das zu messende System in einem ausreichend stabilen Zustand, also im thermodynamischen Gleichgewicht, befinden.

Es kann aber auch gerade die Veränderung einer Eigenschaft eines Stoffsystems in der Zeit messend verfolgt, also die Zeit als zusätzliche Meßgröße verwendet werden.

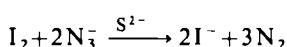
Derartige kinetische Analysenmethoden werden seit einigen Jahren in steigendem Maße angewendet. Eine detaillierte Darstellung geben die Monographien von *Frost* und *Pearson*^[1] sowie *Mark* und *Rechnitz*^[2] und vor allem, vom praktischen analytischen Gesichtspunkt aus, das Buch von *Yatsimirskii*^[3]; auch einige neuere Übersichtsarbeiten seien erwähnt^[4-6].

Eine wichtige Gruppe kinetischer Analysenmethoden beruht auf der Verwendung katalysierter Reaktionen.

Diese verdienen in der analytischen Chemie wohl deshalb besonderes Interesse, weil sie die Möglichkeit bieten, den Katalysator selbst aufgrund seiner Wirkung sehr empfindlich nachzuweisen oder quantitativ zu bestimmen.

Katalysatoren sind bekanntlich Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie geschieht dabei auf einem solchen Reaktionsweg, daß der Katalysator wieder regeneriert wird, so daß seine Konzentration im System unverändert bleibt; daher sind bereits mit geringen Katalysatormengen große Stoffumsätze zu erzielen, was die hohe Empfindlichkeit katalytisch-kinetischer Methoden bedingt.

Katalytische Reaktionen werden schon seit langer Zeit in der qualitativen Analyse angewendet. Es sei hier nur an die sehr empfindliche Iod-Azid-Reaktion zum Nachweis von Sulfid erinnert^[7]: Iod und Natriumazid setzen sich praktisch nicht miteinander um; erst nach Zusatz von Sulfid (oder einer Reihe anderer Verbindungen des zweiwertigen Schwefels) läuft die Reaktion ab:

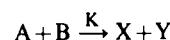


[*] Prof. Dr. H. Weisz
Lehrstuhl für Analytische Chemie
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

Dies ist leicht erkennbar – sowohl am Verschwinden der braunen Färbung des Iods als auch an der Entwicklung von Gasblasen (Stickstoff).

Analysenverfahren, welche auf der Verwendung katalysierter Reaktionen beruhen, sind heute in der Spurenanalyse von großer Bedeutung, dies wohl vor allem wegen ihrer oft ausgeprägten Selektivität (besonders bei den enzymatischen Analysenmethoden) und ihrer hohen Empfindlichkeit, vergleichbar derjenigen von aktivierungsanalytischen Methoden.

Betrachten wir die durch einen Katalysator K beschleunigte Reaktion zweier Stoffe



so kann die Konzentration von K durch das Ausmaß dieser Beschleunigung bestimmt werden. Dabei geht man so vor, daß man die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den Stoffen A und B anhand der Konzentrationsänderung eines Ausgangsstoffs (A oder B) oder eines Reaktionsproduktes (X oder Y) verfolgt.

Die Reaktion, welche zur Bestimmung (oder zum Nachweis) des Katalysators herangezogen wird, heißt Indikatorreaktion. Diejenige Substanz, deren Konzentrationsänderung als Maß für den Reaktionsablauf dient, wird Indikatorsubstanz genannt. Dies kann entweder ein Reaktant (A oder B, im Beispiel der Iod-Azid-Reaktion Iod) oder ein Reaktionsprodukt (X oder Y, im Beispiel der Iod-Azid-Reaktion elementarer Stickstoff) sein.

Der Ablauf der Indikatorreaktion kann also an der Abnahme der Konzentration eines Reaktanten oder an der Zunahme eines Reaktionsproduktes verfolgt werden.

Angenommen, die Indikatorreaktion gehorcht dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{dC_X}{dt} = k \cdot C_K \cdot C_A \cdot C_B \quad (1)$$

k = Geschwindigkeitskonstante

C_A, C_B = Konzentration des Reaktanten A bzw. B zu jedem Zeitpunkt t

dann ist dies eine Reaktion zweiter Ordnung, da ja die Katalysatorkonzentration C_K unverändert bleibt.

Wird nun einer der beiden Reaktanten, etwa B, in so großem Überschuß vorgelegt, daß man auch seine Konzentration als konstant betrachten kann, dann erhält man eine Reaktion pseudo-erster Ordnung:

$$\frac{dC_X}{dt} = k \cdot C_B^0 \cdot C_K \cdot C_A = k' \cdot C_K \cdot C_A = k' \cdot C_K (C_A^0 - C_A) \quad (2)$$

C_A⁰, C_B⁰ = Konzentration von A bzw. B zur Zeit t=0

k' = k · C_B⁰

Wenn es möglich ist, bereits sehr kleine Mengen der Indikatorsubstanz X mit einer ausreichend empfindlichen Meßmethode zu erfassen (eine kleine Verringerung der Konzentration von A läßt sich schwieriger bestimmen), dann kann man sich bei der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das Anfangsstadium („initial state“) der Reaktion beschränken. Das heißt aber, daß man für diesen kurzen Zeitraum auch die Konzentration des Reaktanten A als konstant betrachten kann und man dann eine Reaktion pseudo-nullter Ordnung erhält:

$$\frac{dC_X}{dt} \approx k' \cdot C_K \cdot C_A^0 = k'' \cdot C_K = \text{konstant} \quad (k'' = k' \cdot C_A^0) \quad (3)$$

Man sieht, daß in diesem Anfangsstadium die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Katalysatorkonzentration C_K ist. Integration dieser Beziehung ergibt:

$$C_X \approx k'' \cdot C_K \cdot t \quad (4)$$

Auf den Gleichungen (3) und (4) beruhen die differentiellen Methoden. Dabei stehen drei grundsätzliche Verfahren zur Bestimmung des Katalysators zur Verfügung:

1. Tangentenmethode: Die Änderung der Konzentration von X (C_X) wird kontinuierlich beobachtet und gegen die Zeit registriert. Der Anstiegswinkel der so erhaltenen Geraden – $\text{tg } \alpha$ – ist ein Maß für die Katalysatorkonzentration (C_K). In der Eichkurve werden die $\text{tg } \alpha$ -Werte gegen die zugehörigen Katalysatorkonzentrationen dargestellt.

2. „Fixed time“-Methode: Die Menge an Reaktionsprodukt X wird bestimmt, welche sich in einem festen, vorgewählten Zeitintervall nach dem Start der Indikatorreaktion bildet. In der Eichkurve werden die jeder Katalysatorkonzentration C_K entsprechenden C_X -Werte aufgetragen.

3. „Fixed concentration“- oder „Variable time“-Methode: Man mißt die Zeit, welche nach dem Start der Reaktion verstreicht, bis C_X einen bestimmten, vorher gewählten Wert erreicht hat. Das Reziproke dieser Zeit ($1/t$) gegen die jeweilige Katalysatorkonzentration aufgetragen liefert die Eichgerade.

Wenn man über das Anfangsstadium der Reaktion hinaus messen muß, wenn also die Konzentration des im Unterschub vorliegenden Reaktionspartners A nicht mehr als konstant angenommen werden kann (wenn mehr als 10% an A verbraucht werden), dann werden integrale Methoden anstatt der differentiellen verwendet. Diese beruhen auf der integrierten Form des differentiellen Zeitgesetzes [vgl. Gl. (2)]:

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - C_X} = k' \cdot C_K \cdot t$$

Dann allerdings ist kein linearer Zusammenhang zwischen C_X und t [wie in Gl. (4)] gegeben, sondern ein logarithmischer, aber auch hier lassen sich die drei eben beschriebenen grundsätzlichen Verfahren anwenden.

Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (Konzentration, pH-Wert, Temperatur, Ionenstärke) kann die Reaktionsordnung so verändert werden, daß zwischen der Katalysatorkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit ein einfacher, optimal ein linearer Zusammenhang besteht. Die meisten

in der analytischen Praxis verwendeten Indikatorreaktionen werden so modifiziert, daß sie etwa den eben skizzierten Bedingungen einer Reaktion pseudo-erster Ordnung entsprechen. (Die theoretischen Aspekte werden in den Monographien^[1 – 3] ausführlich behandelt.)

Am häufigsten wird folgendes Verfahren zur Bestimmung der katalytischen Aktivität einer Probe angewendet: Die beiden Reaktionspartner der Indikatorreaktion (einer davon zumeist in großem Überschuß) werden vorgelegt und die Reaktion durch Zugabe des zu bestimmenden Katalysators gestartet. Zuweilen ist es vorteilhafter, den Katalysator gemeinsam mit einem Reaktanten vorzulegen und die Reaktion mit Hilfe des zweiten Reaktanten zu starten; dies ist vor allem dann empfehlenswert, wenn der Anteil der unkatalysierten Reaktion nicht klein genug ist.

Der Reaktionsablauf kann nun mit chemischen oder physikalischen Methoden verfolgt werden.

Die chemische Messung ist praktisch nur bei der „Fixed time“-Methode anwendbar: Die Reaktion wird nach einer geeignet vorgewählten Zeit gestoppt; dies kann durch rasches Abkühlen oder drastische pH-Änderung geschehen oder aber, am häufigsten, durch Zugabe eines Inhibitors, der die katalytische Aktivität ausreichend „bremst“. Sodann kann entweder der unverbrauchte Anteil des als Indikatorsubstanz dienenden Reaktionspartners oder das seit Beginn der Reaktion gebildete Produkt chemisch (zumeist wohl maßanalytisch) bestimmt werden.

Die Messung mit physikalischen Verfahren kann bei allen drei Methoden – Tangentenmethode, „Fixed time“-Methode, „Fixed concentration“-Methode – herangezogen werden. Dabei wird die Änderung einer physikalischen Eigenschaft des Systems gemessen, welche der Konzentrationsänderung der jeweiligen Indikatorsubstanz proportional ist.

Bei der Mehrzahl der beschriebenen Analysenbeispiele wird die Reaktionsgeschwindigkeit photometrisch im Reaktionsgefäß selbst bestimmt, das sich als Küvette in der spektralphotometrischen Meßanordnung befindet.

Andere häufig angewandte Verfahren sind die sehr empfindliche Fluoreszenzmessung, die Potentiometrie, Biampometrie, Konduktometrie und, neuerdings sehr häufig, die enthalpometrische Verfolgung des Reaktionsablaufes mit thermometrischen Verfahren; gerade letztere sind vielseitig einsetzbar dank der heute zur Verfügung stehenden empfindlichen Thermistoren.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark temperaturabhängig ist (vgl. Arrhenius-Beziehung), muß das Reaktionsgefäß in allen Fällen gut thermostatiert werden; nur bei der enthalpometrischen Methode darf man natürlich nicht thermostatisieren, sondern muß – im Gegenteil – adiabatisch arbeiten (z. B. im Dewar-Gefäß).

Die Ergebnisse werden zumeist durch graphische Extrapolation aus einer Eichkurve ausgewertet.

Mit derartigen kinetischen Methoden können aber nicht nur Katalysatoren selbst bestimmt werden, sondern indirekt auch Substanzen, welche die katalytische Aktivität beeinflussen: Inhibitoren, Aktivatoren und Reaktivatoren.

Inhibitoren, welche die katalytische Aktivität hemmen (z. B. durch Ausfällung oder Komplexbildung), werden bestimmt, indem man einer bekannten Menge an Katalysator den zu bestimmenden Inhibitor zufügt und die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer der genannten Methoden ermittelt.

Als Beispiel diene die Bestimmung von Nanogramm-Mengen Quecksilber durch Inhibition der iodid-katalysierten Cer-Arsen-Reaktion¹⁸⁾ (siehe Abschnitt 2.1) ($1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$).

Reaktivatoren (manchmal auch als Pseudoaktivatoren bezeichnet) können einen in inaktiver, inhibiter Form vorliegenden (z. B. komplexgebundenen) Katalysator wieder aktivieren, d. h. in Freiheit setzen (z. B. durch Demaskierung); durch Messung der Aktivität des reaktivierten Katalysators sind derartige Substanzen analytisch bestimmbar: Mangan(II) katalysiert die oxidative Entfärbung von Alizarin S durch Wasserstoffperoxid; *trans*-1,2-Diaminocyclohexan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure inhibiert den Katalysator Mangan durch Komplexbildung. Da nun Blei in der Lage ist, Mangan aus diesem Komplex zu verdrängen – dessen katalytische Aktivität also zu reaktivieren – konnte Blei auf diesem Wege in Mikrogramm-Mengen indirekt bestimmt werden^[8] ($1\text{ }\mu\text{g} = 10^{-6}\text{ g}$).

Aktivatoren erhöhen die Aktivität eines Katalysators und sind dadurch einer Bestimmung zugänglich. So verstärkt Arsen(III) die katalytische Wirkung von Osmium auf die Reaktion zwischen Bromat und Iodid und ist auf diese Weise bestimmt worden^[9].

Grundsätzlich kann auch ein Reaktionspartner einer katalysierten Reaktion – wenn auch erwartungsgemäß nur mit geringerer Empfindlichkeit – bestimmt werden, doch macht man von dieser Möglichkeit nur bei enzymatischen Analysenverfahren Gebrauch („Bestimmung von Substrat“).

2. Indikatorreaktionen

An die zur Bestimmung der katalytischen Aktivität verwendeten Reaktionen müssen einige Bedingungen gestellt werden:

Der Anteil an unkatalysierter Reaktion soll möglichst gering (ideal praktisch null) sein.

Der Reaktionsverlauf soll gut erfassbar sein, womöglich mit mehreren Methoden (z. B. Photometrie, Potentiometrie, Thermometrie).

Die katalysierte Reaktion soll nicht zu schnell, aber, aus praktischen Gründen, auch nicht zu langsam ablaufen; bei zu schnellem Ablauf (Halbwertszeit weniger als 10 Sekunden) ist die zum Durchmischen der Reaktionspartner benötigte Zeit nicht mehr vernachlässigbar.

Als Indikatorreaktionen haben bisher vor allem Redoxreaktionen und Enzymreaktionen Anwendung gefunden. Außerdem wurden noch, in begrenztem Umfang, homogene katalysierte Austauschreaktionen an Komplexen mit ein- und mehrzähligen Liganden verwendet.

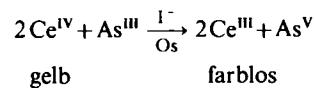
Bezüglich der bereits von Heyrovsky^[10] beschriebenen heterogenen katalysierten Elektrodenreaktionen (katalytische „Wellen“ in der Polarographie) soll hier nur auf die Literatur verwiesen werden.

2.1. Redoxreaktionen

Als Oxidationsmittel werden vor allem verwendet: Wasserstoffperoxid, Peroxoborat, Sauerstoff, Oxoanionen wie Bromat, Iodat, Nitrat, Peroxosulfat, Periodat, als Reduktionsmittel Iodid, Thiosulfat, Arsenat(III), eine Reihe von organischen Farbstoffen wie Alizarin, Malachitgrün, Azofarbstoffe (z. B. Methylorange), andere organische Substanzen wie Hydrochinon, α -Naphthylamin, *p*-Phenetidin, *o*-Tolidin.

Als Katalysatoren, die damit direkt bestimmbar sind, seien genannt: Kupfer, Eisen, Mangan, Titan, Zirconium(IV), Thorium(IV), Molybdän(VI), Wolfram(VI). Besonders gut untersucht sind Redoxreaktionen, die von Osmium und Ruthenium katalysiert werden.

Auch andere Redoxsysteme werden zur kinetischen Bestimmung von Katalysatoren herangezogen, so z. B. die bereits 1934 von *Sandell* und *Kolthoff*^[11] vorgeschlagene Cer-Arsen-Reaktion, welche von Iodid und auch von Osmium katalysiert wird:



Diese Reaktion hat seither sehr viele Anwendungen gefunden, da sie eine besonders günstige Indikatorreaktion ist: Sie kann bequem sowohl photometrisch, potentiometrisch (Änderung des Verhältnisses Ce^{IV}:Ce^{III}), biamperometrisch als auch thermometrisch verfolgt werden.

Die bereits in Abschnitt 1 erwähnte Iod-Azid-Reaktion, welche durch zweiwertigen Schwefel katalysiert wird, ist ebenfalls sehr häufig verwendet worden.

Einige Metalle wie Kupfer und Mangan katalysieren den Zerfall von Wasserstoffperoxid; diese Reaktion ist besonders gut thermometrisch erfassbar.

In den Übersichtsarbeiten^[4 - 6] sind sehr viele Beispiele für derartige Reaktionen aufgeführt. Tabelle 1 gibt eine Auswahl aus neuerer Zeit.

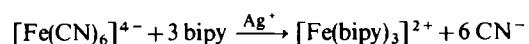
Tabelle 1. Einige Beispiele für Redoxreaktionen.

Substanz	Reaktion	Lit.
Vanadium im Blut	p -Hydrazinobenzolsulfonsäure + ClO_3^-	[12]
Chrom	o -Dianisidin + H_2O_2	[13]
Molybdän in Pflanzen	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	[14]
Mangan	Alizarin S + H_2O_2	[8]
Eisen in Pflanzen	p -Phenetidin + H_2O_2	[15]
Ruthenium in Mineralien	o -Dianisidin + IO_4^-	[16]
Osmium, Ruthenium	α -Naphthylamin + NO_3^-	[17]
Osmium	$\text{As}^{\text{III}} + \text{BrO}_3^-$	[18]
Cobalt in Reaktorkühlwasser	Alizarinrot S + H_2O_2	[19]
Kupfer	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Fe}^{\text{III}}$	[20]

Als interessante Gruppe von Redoxreaktionen sei die durch eine Reihe von Metallen (Kupfer, Mangan, Chrom, Cobalt) katalysierte Oxidation von Luminol oder Lucigenin durch Peroxid genannt, bei welcher Chemolumineszenz auftritt, die photometrisch (eventuell unter Verwendung eines Photomultiplikers) gut messbar ist. So sind 26 pg/ml Chrom(III) mit einer Durchflussmethode bestimmbar^[21] (1 Picogramm = 10^{-12} g).

2.2. Ligandenaustauschreaktionen

Als Beispiel diene die durch Silber-Ionen katalysierte Austauschreaktion zwischen Hexacyanoferrat(II) und 2,2'-Bipyridyl (bipy)^[22]:



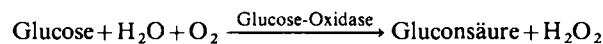
Ähnlich wurden Spuren von Quecksilber in der Luft durch Hexacyanoferrat und Nitrosonaphthol bestimmt^[23].

Eine Austauschreaktion an Komplexen mit mehrzähligen Liganden ist die folgende, als „Koordinationskettenreaktion“ bezeichnete Umsetzung: Kupfer-edta und Nickel-trien reagieren miteinander unter Ligandenaustausch zu Kupfer-trien und Nickel-edta; die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch kleine Mengen an zusätzlichem Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (edta) oder *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)ethylen diamin („Triethylentetramin“, trien) stark beschleunigt. Der Reaktionsablauf ist bequem photometrisch zu verfolgen^[24].

2.3. Enzymreaktionen

Für die Bestimmung der Enzymaktivität gelten die gleichen Überlegungen wie für die Bestimmung der katalytischen Aktivität anorganischer Stoffe. Enzymreaktionen werden vor allem in klinischen und biochemischen Laboratorien eingesetzt.

Neben der Enzymaktivität lassen sich auch Substrate, also Reaktionspartner, sehr selektiv bestimmen, zum Beispiel Glucose mit Glucose-Oxidase:



Dies ist ein Beispiel für die Kopplung zweier katalysierter Reaktionen. Die Geschwindigkeit der Iodbildung ist ein Maß für die Glucosekonzentration^[25].

Wie bei der Analyse der anderen Katalysatoren können auch bei der enzymatischen Analyse jene Substanzen bestimmt werden, die die katalytische (hier enzymatische) Aktivität positiv oder negativ beeinflussen. Eine Reihe von Metall-Ionen inhibieren Enzyme; so lassen sich zum Beispiel pg-Mengen an Silber oder Quecksilber durch Inhibition von Alkohol-Dehydrogenase ermitteln^[26]. Aber auch Nichtmetalle werden auf diese Weise bestimmt: Schweineleber-Esterase wird bereits durch Spuren von Fluorid deutlich gehemmt^[27]. Von besonderer Bedeutung scheint die Möglichkeit, Pestizide (z. B. Lindane, Aldrin, DDT) durch deren Hemmwirkung auf Enzyme wie Lipase, Phosphatase und vor allem Cholinesterase quantitativ zu bestimmen^[28].

Die Reaktivierung inhibitorischer Enzyme kann zur quantitativen Ermittlung des Reaktivators herangezogen werden; so werden Spuren von Cyanid und Sulfid durch Messung der Reaktivierung von durch Quecksilber inhibiter Invertase bestimmt^[29].

Wird einem Metalloenzym das Metall-Ion entzogen (z. B. der alkalischen Phosphatase das Zink durch Ethylen diamintetraessigsäure), dann verliert das Enzym seine Wirksamkeit; durch geringe Spuren des gleichen Metalls (hier Zink) wird es wieder aktiviert. Der Aktivator ist auf diese Weise sehr empfindlich bestimbar^[30].

Das große Gebiet der enzymatischen Analyse wird in den Büchern von Bergmeyer^[31] und Guilbault^[28] sehr ausführlich behandelt; hier sollten nur einige Hinweise gegeben werden.

3. Bestimmungsmethoden unter Verwendung geschlossener und offener Systeme

Zur quantitativen Interpretation der katalysierten Reaktion, zur Bestimmung des Katalysators, steht eine Reihe methodi-

scher Möglichkeiten zur Verfügung. Dabei wird zunächst zwischen „geschlossenen“ und „offenen“ Systemen unterschieden: Geschlossene Systeme sind solche, bei denen während der Reaktion kein Eingriff von außen erfolgt; es wird weder ein Reaktant zu- noch ein Reaktionsprodukt abgeführt, sobald die katalysierte Reaktion gestartet wurde.

Bei den offenen Systemen hingegen werden Reaktionspartner während der Reaktion zugefügt und/oder Reaktionsprodukte abgeführt.

3.1. Geschlossene Systeme

Das in Abschnitt 1 beschriebene Verfahren ist ein Beispiel für eine Methode unter Verwendung eines geschlossenen Systems. Hier seien noch drei weitere solche Methoden kurz diskutiert.

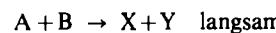
Das von Bognar (1963) als „Simultankomparationsmethode“^[32] bezeichnete visuelle Verfahren beruht auf einer bereits 1922 von Hahn und Leimbach beschriebenen einfachen Versuchsanordnung: In eine Reihe von Reagensgläsern werden jeweils gleiche Volumina der Lösung des Reaktionspartners A und steigende bekannte Mengen des Katalysators pipettiert; in ein Reagensglas wird die Probelösung mit unbekannter Katalysator-Konzentration gefüllt. Sodann werden ebenfalls gleiche Volumina der Lösung des Reaktionspartners B gleichzeitig mit Hilfe einer Startpipette zugesetzt; dadurch wird die Reaktion in allen Ansätzen gestartet.

Man beobachtet nun die in den einzelnen Ansätzen auftretenden Veränderungen – etwa Färbung, Entfärbung – und ermittelt, welcher Standardlösungsansatz in seinem Verhalten dem des Probenansatzes am ehesten entspricht. Gleiche Veränderung bedeutet unter gleichen Bedingungen selbstverständlich auch übereinstimmende Konzentration des Katalysators. Diese Methode macht Gebrauch von einer „dynamischen kolorimetrischen Standardskala“.

Da alle Reaktionen gleichzeitig unter gleichen Bedingungen ablaufen, ist es nicht nötig zu thermostatisieren; außerdem muß weder eine Zeit noch eine Konzentration unmittelbar gemessen werden.

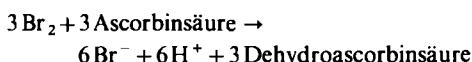
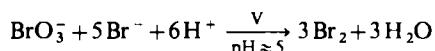
Während diese „Simultankomparationsmethode“ wohl am ehesten der „Tangentenmethode“ nahekommt (siehe Abschnitt 1), bieten Systeme vom „Landolt-Typ“ eine Möglichkeit zur Ausführung von Verfahren, welche als „Fixed concentration-Methoden“ betrachtet werden können.

Eine langsame Reaktion ist mit einer schnellen über das Produkt X der ersten (langsam) Reaktion verknüpft. Daraus folgt, daß X erst dann in freier Form auftritt, wenn alles R verbraucht ist, d. h. also, daß R im Unterschub vorliegen muß.



Falls die erste Reaktion durch einen Katalysator beschleunigt werden kann, dann ist die Zeit vom Start der Reaktion bis zum Auftreten von freiem X, die „Induktionsperiode“, ein Maß für die Katalysatorkonzentration: Je kürzer unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen diese Induktionsperiode ist, desto größer ist die Katalysatorkonzentration.

Diese „chronometrische“ Methode wurde zur Bestimmung einer Reihe katalytisch aktiver Metall-Ionen (Fe, Mo, Zr, V) erfolgreich verwendet^[33]. Dazu ein Beispiel:



Dies ist ein sich selbst regenerierendes System, der Reaktionspartner B (Br^-) der ersten Reaktion wird in der zweiten Reaktion rückgebildet. Erst nachdem alle Ascorbinsäure verbraucht ist, tritt momentan freies Brom auf, das beispielsweise mit einem Fluoreszenzindikator (Trypanrot) angezeigt werden kann^[34].

Als nächstes Verfahren sei eine katalytische Differenzmethode erwähnt: In zwei Gefäßen befindet sich die gleiche Menge eines Reaktionsgemisches A + B und außerdem der zur Beschleunigung der gehemmten Reaktion dienende Katalysator, allerdings in verschiedenen Konzentrationen (Probe K_p und Vergleich K_v); die beiden Systeme unterscheiden sich also nur in der Katalysatorkonzentration:



Welche Eigenschaft des Systems man auch immer zur Verfolgung des Reaktionsablaufes heranzieht – z. B. die Extinktion oder das Potential – als Differenz der beiden Meßwerte wird man zunächst den Wert Null erhalten. Dann jedoch werden sich – bedingt durch die unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen in beiden Ansätzen – immer größer werdende Differenzen ergeben, die bis zu einem Maximum ansteigen; am Ende schließlich, nach völligem Ablauen der Reaktion in beiden Systemen (dies mag längere Zeit dauern), erhält man abermals die Differenz Null.

Aus dieser Änderung der Differenz mit der Zeit läßt sich – sei es aus der Höhe des Maximums, aus der Fläche unter der Kurve, aus dem Anstiegswinkel der Kurve bis zum Maximum – etwas über das Verhältnis der beiden Katalysatorkonzentrationen zueinander aussagen; damit aber muß es auch möglich sein, die unbekannte Konzentration in der Probe zu bestimmen.

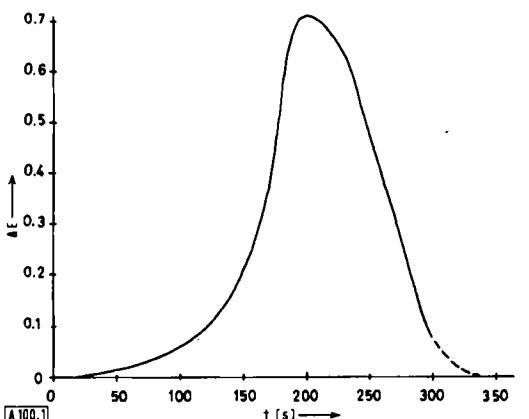
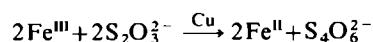


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktionsdifferenz von der Zeit (Einzelheiten siehe Text).

Abbildung 1 zeigt eine solche experimentell erhaltene Kurve. Dabei handelt es sich um die photometrisch registrierte Diffe-

renz der Extinktion bei der durch Kupfer katalysierten Reaktion



Als Indikator für den Reaktionsablauf dient der intensiv rote Komplex des Eisen(III) mit Thiocyanat.

Diese Reaktion wurde zur Bestimmung von Kupfer benutzt (1–25 µg in 10 ml; Vergleichsansatz stets 5 µg). Es erwies sich am günstigsten, zur Auswertung die maximale Differenz der Extinktion heranzuziehen, welche nach wenigen Minuten auftritt; nachdem diese abgelesen wurde, kann die Messung abgebrochen werden; es ist keineswegs nötig, die ganze Kurve aufzunehmen. Aus einer Eichkurve kann die gesuchte Kupferkonzentration extrapoliert werden. Die Messung läßt sich bequem in einem Lange-Kolorimeter durchführen^[20, 35].

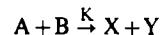
Bei derartigen Differenzbestimmungen kann der Reaktionsablauf auch potentiometrisch^[20], thermometrisch und konduktometrisch^[36] verfolgt werden.

3.2. Offene Systeme

Strömungsmethoden, „Steady state“- und „Stat“-Methoden seien hier erwähnt. Ihnen allen gemeinsam ist, daß der Reaktionsverlauf von außen her durch Zugabe von Reaktionspartnern und/oder durch Entfernung von Reaktionsprodukten beeinflußt wird.

Bei den „Stat“-Methoden^[37] wird ein Zustand des Systems willkürlich vorgegeben und während der Reaktion durch Hinzufügen eines Reagens aufrechterhalten. Das System selbst steuert gleichsam diese Zugabe; die Geschwindigkeit der zur Aufrechterhaltung des vorgegebenen Zustandes nötigen Reagenszugabe ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und damit für die zu bestimmende Katalysatorkonzentration. Aufrechterhalten wird – und damit zur Steuerung dient – irgendeine physikalische Eigenschaft des Systems, welche von der Konzentration eines Reaktionspartners, eines Reaktionsproduktes oder vom Verhältnis Reaktionspartner zu Reaktionsprodukt abhängig ist.

Betrachten wir wieder ganz allgemein die Reaktion



und nehmen an, wir hätten B in großem Überschuß im System, so daß dessen Konzentration als konstant angesehen werden kann; dann gilt, falls der Reaktionsablauf durch Messung von A verfolgt wird:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_K \cdot C_A$$

Wenn nun A in dem Maße nachgeliefert wird wie es während der Reaktion verbraucht wird, so gilt, da ja jetzt C_A nicht mehr variabel ist:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_K$$

Dies ist also eine Reaktion „quasi“-nullter Ordnung: Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt über einen längeren Zeitraum, also auch über das Anfangsstadium hinaus konstant, und die

Zugabegeschwindigkeit von A ist proportional zur Katalysatorkonzentration C_K .

Ein Beispiel mit photometrischer Steuerung diene zur Illustration^[38]: Mangan katalysiert die Oxidation von Malachitgrün durch Periodat (bei pH=3–4), dabei tritt Entfärbung auf:

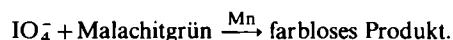


Abbildung 2 zeigt schematisch das als „Extinktiostat“ bezeichnete Gerät: Die thermostatierte Küvette C enthält die Reaktionsmischung (Malachitgrün + IO_4^-) mit der zu bestimmenden Mn-Lösung; L ist die Lichtquelle (hier 619 nm). Das Signal der Photozelle (P) wird verstärkt (A), von einem mV-Meter als Potential aufgenommen und an das Steuergerät weitergegeben. In diesem wird das gemessene „Ist“-Potential mit einem vorgegebenen „Soll“-Potential verglichen. Dieses Soll-Potential entspricht einer Soll-Extinktion in der Küvette, und damit logisch auch einer definierten, vorgewählten Konzentration an Malachitgrün. Die Differenz zwischen Ist- und Soll-Potential, damit also auch zwischen Ist- und Soll-Konzentration an Malachitgrün – bedingt durch den Ablauf der Reaktion – wird durch einen Befehl an die Bürette korrigiert: Das jeweilige Defizit wird durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Malachitgrün-Standardlösung ausgeglichen. Der Schreiber registriert die Zugabegeschwindigkeit (ml/min) der Standardlösung; diese ist ein Maß für die zu bestimmende Katalysatorkonzentration (Mn). Eine solche vom Schreiber registrierte Kurve zeigt Abbildung 3. Zur Auswertung wird der Cotangens α (Vol./Zeit) aus der graphischen Darstellung entnommen. Zur Aufstellung einer Eichkurve werden einige Ctg α -Werte für bekannte Mangankonzentrationen bestimmt.

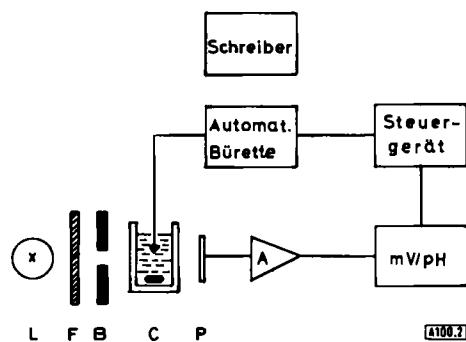


Abb. 2. Extinktiostat (Absorptiostat). L: Lichtquelle, F: monochromatisches Filter, B: Irisblende, C: thermostatierte Küvette, P: Photozelle, A: Verstärker.

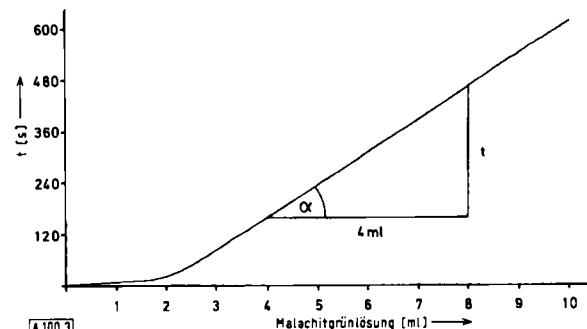


Abb. 3. Schreiberkurve für 7.5 µg Mn/45 ml als Katalysator der Oxidation von Malachitgrün mit Periodat.

Analog arbeiten das pH-Stat-Verfahren^[39] und Verfahren mit dem Potentiostat^[40], Biamposterat^[41] und Lumino-

stat^[42]; bei letzterem wird die bei der Reaktion von Luminol mit Wasserstoffperoxid auftretende Chemolumineszenz durch gesteuerte Zugabe von H_2O_2 konstant gehalten. Bestimmbare sind Metalle, z. B. Kupfer, welche diese Reaktion katalysieren.

Während bei allen diesen „Stat“-Methoden die Zugabe irgendeines Reagens gesteuert wird durch die Änderung eines physikalischen Phänomens im System selbst, fügt man bei den „Steady state“-Methoden einen Reaktionspartner mit konstanter Geschwindigkeit zu. Diese Technik wurde in ähnlicher Form bereits von Pearson und Piette^[43] zur Bestimmung kinetischer Daten unkatalysierter Reaktionen verwendet. Zu einem System, welches einen der beiden Reaktionspartner (A) in großem Überschuß sowie den zu bestimmenden Katalysator (K) enthält, wird der andere Reaktionspartner (B) mit konstanter Geschwindigkeit mit Hilfe einer Motorkolbenbürette gegeben. Unmittelbar nachdem der erste kleine Anteil an B dazukommt, beginnt die Reaktion A+B abzulaufen, allerdings nur sehr langsam wegen der zunächst nur sehr geringen Konzentration des Reaktanten B im System. Das heißt aber, daß nicht einmal die ohnedies nur sehr kleine Menge an B vollständig verbraucht wird.

Da nun B kontinuierlich hinzugefügt wird, nimmt seine Konzentration und daher auch die Geschwindigkeit der Reaktion A+B zu; damit steigt aber auch der Verbrauch an B.

Nach einiger Zeit wird ein Stadium erreicht, in welchem gerade soviel B pro Zeiteinheit verbraucht wird wie aus der Bürette gerade zufließt. Ein über einen längeren Zeitraum stationärer Zustand des Systems ist erreicht worden – stationär in bezug auf die Konzentration des Reaktanten B.

Welche physikalische Eigenschaft, welches Phänomen auch immer man nun zur Messung der stationären Konzentration von B heranzieht – etwa die Extinktion oder das Potential – es dient als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und damit unter sonst gleichen Bedingungen als Maß für die zu bestimmende Konzentration des Katalysators. Zur Auswertung wird wie stets eine Eichkurve benutzt; der reziproke Wert der stationären Konzentration (oder der ihr entsprechenden Meßgröße, z. B. Extinktion oder Potential) wird gegen die Katalysatorkonzentration aufgetragen.

Auf diese Weise konnten z. B. zwischen 60 und 650 ng Iodid unter Verwendung der Sandell-Kolthoff-Reaktion zwischen Arsen(III) und Cer(IV) bestimmt werden: Die Iodidprobe wird zu überschüssigem Arsen(III) gegeben, und eine etwa 10^{-2} M Cer(IV)-Lösung wird aus einer Motorkolbenbürette mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 µl/min zu einem Reaktionsvolumen von etwa 10 ml hinzugefügt. Man registriert die Änderung der optischen Dichte (bei 420 nm). Nach wenigen Minuten ist der stationäre Zustand erreicht; die Extinktion bleibt unverändert^[44].

Bei den eben geschilderten Methoden wird also jeweils ein Reaktionspartner zugesetzt, sei es mit konstanter oder mit einer durch das System selbst gesteuerten Geschwindigkeit.

Es ist natürlich auch möglich, nicht nur ein Reagens hinzuzufügen, sondern zur gleichen Zeit das gleiche Volumen der Reaktionslösung abzuführen. Dies geschieht bei den Strömungsmethoden. Eine Strömungsapparatur ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

Die Reaktionspartner A und B und die Lösung des zu bestimmenden Katalysators K fließen getrennt in eine Mischkammer und gelangen sodann in ein Strömungsrohr. An einer Stelle wird eine Eigenschaft des Systems kontinuierlich gemessen (Potential, optische Dichte, etc.). Der Abstand des Meß-

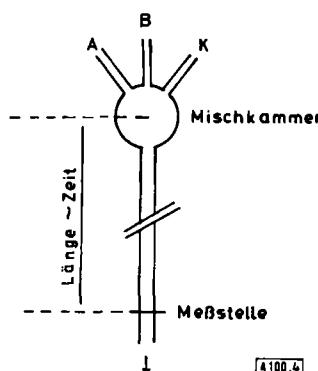


Abb. 4. Schema eines Strömungsrohrs. A, B: Reaktionspartner, K: Katalysator.

punktes von der Mischkammer entspricht bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit einer bestimmten Zeitspanne („Fixed time“). Der Meßwert ist ein Maß für die Katalysatorkonzentration.

Die Strömungsmethode bietet eine gute Möglichkeit zur kontinuierlichen Analyse; bei einer Änderung der Katalysatorkonzentration ändert sich natürlich der Meßwert.

Obgleich diese Art kinetischer Methodik seit mehr als fünf Jahrzehnten bekannt ist, gibt es nur recht wenige analytische Anwendungen dafür. Wilson^[45] benutzte eine solche Versuchsanordnung zur kontinuierlichen Bestimmung von Molybdän (1–50 µg) mit Hilfe der Reaktion von Peroxoborat mit Iodid.

Während an verschiedenen Stellen des Strömungsrohrs – bei unveränderten Reaktionsbedingungen – stationäre, aber unterschiedliche Konzentrationen an Reaktanten und Reaktionsprodukten auftreten, wird bei der Strömungsmethode mit vollständiger Rückvermischung („Capacity flow cell“)^[46] eine praktisch gleichförmige und stationäre Konzentration der Reaktionspartner und Reaktionsprodukte über das gesamte Reaktionsgefäß erreicht. Am Beispiel der durch Mangan katalysierten Oxidation – und damit Entfärbung – von Alizarin S mit Wasserstoffperoxid sei die Methode erläutert^[48]: Das zu bestimmende Mangan und die Reaktionspartner Alizarin S und Wasserstoffperoxid strömen gesondert in eine Durchflußzelle (vgl. Abb. 5), wo sie augenblicklich gründlich durchmischt werden. Die Lösung verläßt kontinuierlich die Zelle.

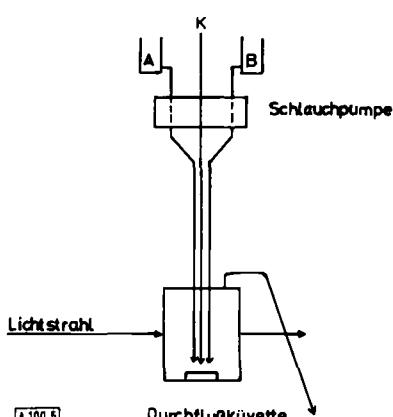


Abb. 5. Schema einer Durchflußzelle. A, B, K siehe Abb. 4.

Nach einiger Zeit stellt sich in dieser Zelle ein stationärer Zustand in bezug auf die Konzentration aller Reaktionspartner und -produkte ein. Die Konzentration von Alizarin S wird fortlaufend photometrisch gemessen und registriert. Sie

ist ein Maß für die Katalysatormenge: Je höher die Konzentration an Mangan, desto geringer die Konzentration an Alizarin S.

Wie mit allen anderen katalytisch-kinetischen Analysenverfahren lassen sich auch mit diesen Strömungsmethoden Inhibitoren, Aktivatoren und Reaktivatoren bestimmen.

Spezielle Strömungstechniken wurden zur Verfolgung sehr schneller Reaktionen entwickelt (z. B. „Stopped flow“, „Accelerated flow“)^[42], jedoch werden derartige Methoden insgesamt nur recht selten für analytische Zwecke angewendet.

Die Strömungstechnik bietet auch eine gute Möglichkeit zur Automation. Über Automation und Instrumentierung kinetischer Analysenverfahren unter Verwendung offener und geschlossener Systeme haben *Malmstadt*, *Cordos* und *Delaney* vor einiger Zeit ausführlich berichtet^[47].

4. Katalytische Endpunktsindikation in der Maßanalyse

Alle bisher hier diskutierten Methoden erfordern eine quantitative Ermittlung der katalytischen Aktivität, um den Katalysator selbst oder – indirekt – einen Inhibitor, Aktivator oder Reaktivator zu bestimmen. Bei der Anwendung katalysierter Reaktionen zur Endpunktserkennung in der Maßanalyse jedoch genügt die qualitative Feststellung, daß der Katalysator gerade in einer Konzentration vorliegt, die ausreicht, eine Indikatorreaktion wahrnehmbar zu beschleunigen. Seit einigen Jahren werden katalytische Reaktionen zur Indikation bei maßanalytischen Bestimmungen herangezogen^[43]. *Hadjioannou* hat kürzlich einen Übersichtsartikel über dieses verhältnismäßig neue Arbeitsgebiet veröffentlicht^[48].

Die Maßlösung (K), welche die Reaktion zwischen den Stoffen A und B zu katalysieren vermag, wird aus einer Bürette zugegeben. Mit dieser Maßlösung ist eine Substanz (ein Inhibitor) titrierbar, die die Aktivität des Katalysators K sehr stark vermindert; dies kann durch Fällung oder durch Komplexbildung geschehen. Der erste überschüssige Tropfen der Maßlösung (also des Katalysators K !) beschleunigt die Indikatorreaktion zwischen A und B; dies wird zur Erkennung des Titrationsendpunktes ausgenutzt.

Am Beispiel der fällungsmaßanalytischen Bestimmung von Silber mit Kaliumiodid-Maßlösung sei dieses Prinzip dargestellt: Zu der zu bestimmenden Silberlösung wird gelbe Cer(IV)-sulfatlösung und Arsen(III) gegeben; unter kräftigem Röhren (!) wird mit 0.1 N Kaliumiodidlösung titriert. Iodid fällt als Silberiodid aus. Das erste überschüssige Kaliumiodid katalysiert nun die Cer-Arsen-Indikatorreaktion; die gelbe Cer(IV)-Lösung wird augenblicklich entfärbt^[49].

Auf diese Weise können durch Rücktitration auch Chlorid, Bromid, Iodid und Thiocyanat bestimmt werden.

Der Vorteil solcher katalytischer Endpunktserkennungsmethoden besteht darin, daß der Titrationsmittelüberschuß nicht zu einer stöchiometrisch verlaufenden Reaktion mit einem Indikator gebraucht wird, sondern als Katalysator wirkt; ein sehr kleiner Überschuß an Maßlösungsreagens katalysiert bereits verhältnismäßig große Mengen des Indikator-Reagensgemisches.

Als Beispiel für die Verminderung (Inhibierung) der Katalysatoraktivität durch Komplexbildung sei die Titration von Ethylenediamintetraessigsäure mit Cobalt-Maßlösung erwähnt; die Oxidation von Tiron mit Peroxoborat (Goldfärbung) dient als Indikatorreaktion^[49].

Der Endpunkt kann nicht nur visuell bestimmt werden; jede physikalische Methode, die es gestattet, die beim Ablauf der Indikatorreaktion im System auftretende Veränderung zu erfassen, kann verwendet werden. So wurden katalytische Endpunktserkennungsmethoden durch Potentiometrie^[50], Biampometrie, Photometrie^[51] und Thermometrie^[52, 53] beschrieben.

Das letztgenannte Verfahren erscheint besonders interessant, da nicht die geringe Wärmetönung der eigentlichen Titrationsreaktion (Katalysator + Inhibitor), sondern die sehr viel größere der erst nach Überschreiten des Endpunktes auftretenden Indikatorreaktion (A + B) zur Endpunktserkennung dient.

Eingegangen am 15. Dezember 1975 [A 100]

- [1] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [2] H. B. Mark u. G. A. Rechnitz: Kinetics in Analytical Chemistry. Interscience, New York 1968.
- [3] K. B. Yatsimirskii: Kinetic Methods of Analysis. Pergamon Press, Oxford 1966.
- [4] H. Mortola, Crit. Rev. Anal. Chem. 4, 229 (1975).
- [5] A. M. Gary u. J. P. Schwing, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 3657.
- [6] H. V. Malmstadt, C. J. Delaney u. E. A. Cordos, Crit. Rev. Anal. Chem. 2, 559 (1972).
- [7] F. Feigl: Tüpfelanalyse. Akadem. Verlagsges., Frankfurt/M. 1960, Bd. 1, S. 22.
- [8] H. Weisz u. H. Ludwig, Anal. Chim. Acta 62, 125 (1972).
- [9] T. Tarumoto u. H. Freiser, Anal. Chem. 47, 180 (1975).
- [10] J. Heyrovsky, Nature 135, 870 (1935).
- [11] E. B. Sandell u. I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 56, 12426 (1934).
- [12] G. D. Christian, Anal. Lett. 4, 187 (1971).
- [13] I. I. Alekseeva u. Z. P. Davydova, Tr. Turk. Politekh. Inst. 10, 60 (1971).
- [14] E. G. Bradfield u. J. F. Stickland, Analyst 100, 1186 (1975).
- [15] E. Kriss, Y. Savchenko u. K. B. Yatsimirskii, Zh. Anal. Khim. 24, 875 (1969).
- [16] V. E. Kalinina u. O. I. Boldyrera, Zh. Anal. Khim. 28, 720 (1973).
- [17] H. Müller u. M. Otto, Z. Chem. 14, 159 (1974).
- [18] A. E. Burgess u. J. M. Ottaway, Talanta 22, 401 (1975).
- [19] G. E. Barley, Talanta 18, 1225 (1971).
- [20] H. Weisz u. H. Ludwig, Anal. Chim. Acta 55, 303 (1971).
- [21] W. R. Seitz u. D. M. Hercules, Int. J. Environ. Anal. Chem. 2, 273 (1973).
- [22] J. Kraljic, Mikrochim. Acta 1960, 586.
- [23] S. Asperger u. I. Murati, Anal. Chem. 26, 543 (1954).
- [24] D. W. Margerum u. R. K. Steinhaus, Anal. Chem. 37, 222 (1965).
- [25] H. V. Malmstadt u. H. L. Pardue, Anal. Chem. 33, 1040 (1961).
- [26] A. Townshend, Process Biochem. 1973 (Märzheft).
- [27] C. McGaughey u. E. Stowell, Anal. Chem. 36, 2344 (1964).
- [28] G. G. Guilbault: Enzymatic Methods of Analysis. Pergamon Press, Oxford 1970.
- [29] D. Mealor et al., Talanta 15, 1477 (1968).
- [30] A. Townshend u. A. Vaughan, Anal. Chim. Acta 49, 366 (1970).
- [31] H. U. Bergmeyer: Methoden der enzymatischen Analyse. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [32] J. Bognar, Mikrochim. Acta 1963, 397.
- [33] G. Suelha, Analyst 94, 513 (1969).
- [34] J. Bognar u. O. Jellinek, Mikrochim. Acta 1964, 1129.
- [35] H. Ludwig u. H. Weisz, Anal. Chim. Acta 72, 315 (1974).
- [36] S. Pantel u. H. Weisz, Anal. Chim. Acta 68, 311 (1974).
- [37] D. Klockow, H. Weisz u. K. Rothmaier, Z. Anal. Chem. 264, 385 (1973).
- [38] H. Weisz u. K. Rothmaier, Anal. Chim. Acta 75, 119 (1975).
- [39] H. V. Malmstadt u. E. H. Piepmeyer, Anal. Chem. 37, 34 (1965).
- [40] H. Weisz, D. Klockow u. H. Ludwig, Talanta 16, 921 (1969).
- [41] S. Pantel u. H. Weisz, Anal. Chim. Acta 70, 391 (1974).
- [42] S. Pantel u. H. Weisz, Anal. Chim. Acta 74, 275 (1975).
- [43] R. G. Pearson u. L. H. Piette, J. Am. Chem. Soc. 76, 3087 (1954).
- [44] H. Weisz u. H. Ludwig, Anal. Chim. Acta 60, 385 (1972).
- [45] A. M. Wilson, Anal. Chem. 38, 1784 (1966).
- [46] K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc. 40, 352 (1944).
- [47] H. V. Malmstadt, E. A. Cordos u. C. J. Delaney, Anal. Chem. 44 (12), 26A, 79A (1972).
- [48] T. P. Hadjioannou, Rev. Anal. Chem. 3 (1976), im Druck.
- [49] H. Weisz u. U. Muschelknautz, Z. Anal. Chem. 215, 17 (1966).
- [50] H. Weisz u. D. Klockow, Z. Anal. Chem. 232, 321 (1967).
- [51] H. Weisz u. S. Pantel, Anal. Chim. Acta 62, 361 (1972).
- [52] G. A. Vaughan u. J. J. Swithenbank, Analyst 90, 594 (1965).
- [53] H. Weisz, T. Kiss u. D. Klockow, Z. Anal. Chem. 247, 248 (1969).

ZUSCHRIFTEN

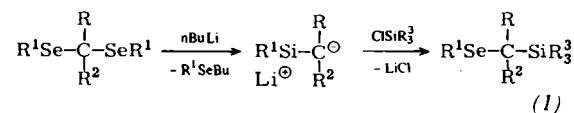
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Synthese von Olefinen aus α -Silyl-Carbonionen und Carbonylverbindungen^[1]

Von Willy Dumont und Alain Krief^[*]

Wir berichten über ein Verfahren zur Synthese von Olefinen aus monosubstituierten α -Silyl-Carbonionen (2) und Carbonylverbindungen. Diese Arbeit ist ein weiteres Beispiel^[2] für die Darstellung von Carbanionen durch Spaltung einer C—Se-Bindung mit *n*-Butyllithium. Die älteren Methoden zur Synthese von α -Silyl-Carbonionen^[3, 4] haben keinen großen Anwendungsbereich.

Wir fanden jetzt, daß die monosubstituierten Methyl-(α -silylmethyl)-selenide (*1a*) bis (*1c*)^[5] (Tabelle 1) sich unterhalb



[*] Dr. W. Dumont und Prof. Dr. A. Krief

Département de Chimie, Facultés Universitaires de Namur
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)