

nach dem absoluten Jodgehalt. Die Wirkung des Jodthyreoglobulins lässt sich nicht als eine blosse Summe der physiologischen Effekte seiner jodhaltigen Einzelbestandteile auffassen. Die bekannten wechsellvollen Wirkungen der einzelnen Schilddrüsenproben bei gleichem Jod- und sogar bei gleichem Thyroxingehalt könnten unter diesem Gesichtspunkte ihre teilweise Erklärung finden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Jodthyreoglobulin genau so wie viele andere Proteine kein einheitlicher Eiweissstoff ist. Das globulinartige Schilddrüsen-eiweiss liess sich bis jetzt in drei getrennte Fraktionen zerlegen. Jede derselben enthält organisch gebundenes Jod; dessen Menge wechselt aber von Fraktion zu Fraktion. Jede der bis jetzt untersuchten Fraktionen enthält auch Thyroxin. Das in Form von Thyroxin gebundene Jod macht in allen Fällen rund 20% des Gesamtjods aus.

Die einzelnen gewonnenen Thyreoglobulinfraktionen sind biologisch aktiv, doch nicht in gleichem Ausmasse. Der Grad der bewirkten Grundumsatzerhöhung geht dem Jod- bzw. Thyroxingehalte nicht streng parallel. Die Natur des mit dem Thyroxin vereinigten Eiweisses scheint physiologisch ebenfalls von Bedeutung zu sein.

Universität Bern, Physiologisches Institut.

167. Beitrag zur chromatographischen Methode in der anorganischen Chemie

von H. Erlenmeyer und H. Dahn.

(29. IX. 39.)

Die Trennung anorganischer Kationen und Anionen auf chromatographischem Weg ist zuerst von *G. M. Schwab* und seinen Mitarbeitern¹⁾ beschrieben worden. Als Adsorptionsmittel kamen hauptsächlich Aluminiumoxydpräparate zur Verwendung und, wo es nötig war, wurden die adsorbierten Ionen durch weitere Reagentien entwickelt, d. h. in farbige Verbindungen übergeführt.

Im Folgenden wollen wir über einige Versuche berichten, aus denen hervorgeht, dass 8-Oxychinolin als Adsorbens gleichfalls die Möglichkeit zur chromatographischen Trennung von Ionen bietet. Als Adsorptionsgefässe wurden kleine 5–8 cm lange Rohre mit 0,3 cm innerer Weite benützt. Auf einem am unteren Ende angebrachten Wattebausch wurde das Adsorptionsmittel unter Schütteln

¹⁾ *G. M. Schwab* und *K. Joekers*, *Z. angew. Ch.* **50**, 546, 691 (1937); *G. M. Schwab* und *G. Dattler*, *Z. angew. Ch.* **51**, 709 (1938); *G. M. Schwab*, *Physikal. Methoden der analytischen Chemie III*, S. 60 (1939).

aufgetragen. Als Adsorptionsmittel kann sowohl reines pulverisiertes 8-Oxychinolin direkt verwendet werden oder aber eine innige Mischung von 1–2 Gewichtsteilen Kieselguhr mit einem Teil 8-Oxychinolin. Dieses Gemisch ist sparsamer, gegen Verwaschungen stabiler und erlaubt eine bessere Lesbarkeit des Chromatogramms.

Die Analyse der chemischen Vorgänge bei der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd hat noch kein klares Bild für alle adsorbierbaren und trennbaren Stoffe gegeben¹⁾. Für die Adsorption der Kationen konnte *Schwab* nachweisen, dass es sich höchstwahrscheinlich um die Verdrängung von Na⁺ aus dem Adsorbens und die Bildung von Metallaluminaten handelt²⁾. Hier beim Oxychinolin ist wohl die Bildung der bekannten Metall-oxychinolate³⁾ an der Oberfläche anzunehmen, was sich schon aus der entsprechenden Färbung der Zonen im Chromatogramm ergibt. Dass es sich nur um eine oberflächliche Bildung dieser Verbindungen handelt, zeigt der Vorgang der Verdrängung, der in gleicher Weise wie es beim Aluminiumoxyd beschrieben ist⁴⁾, auch beim Oxychinolin als Adsorbens auftritt, d. h. es wandern, sobald ein stärker adsorbierbares Kation hinzugefügt wird, die bereits vorhandenen Zonen von schwächer adsorbierbaren Kationen in der Säule nach unten. Die Reihenfolge, in der die von uns untersuchten Kationen in der Säule aus wässrigen Lösungen adsorbiert werden, ergibt sich nach Versuchen, die mit Gemischen von zwei und mehr Ionen vorgenommen wurden, von oben nach unten, unter gleichzeitiger Charakterisierung der Zonen, wie folgt:

VO ₃ '	grauschwarz
WO ₄ ''	gelb
Cu ⁺⁺	grün
Bi ⁺⁺⁺	gelb
Ni ⁺⁺	grün
Co ⁺⁺	rötlich
Zn ⁺⁺	gelb, intensive grüne Fluoreszenz
Fe ⁺⁺⁺	schwarz
UO ₂ ⁺⁺	rotorange.

Die Reihenfolge dürfte der Löslichkeit der Oxychinolate in Wasser entsprechen⁵⁾. Sie hängt ab von dem p_H der Salzlösungen und der zum Entwickeln benutzten Flüssigkeit. So wird z. B. in

¹⁾ Möglicherweise betätigen sich in einigen Fällen die Sauerstoffatome des Aluminiumoxyds unter Bildung von $\text{—O—H}\cdot\text{R}$, h. h. „Wasserstoffbindungen“.

²⁾ *G. M. Schwab*, loc. cit. S. 68.

³⁾ Siehe *R. Berg*, Die chemische Analyse, Band 24: „Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin“. 2. Aufl. 1938.

⁴⁾ *G. M. Schwab*, loc. cit. S. 61.

⁵⁾ Siehe *A. Ammann*: „Löslichkeit und analytische Bestimmung einiger organischer Schwermetallsalze“, Diss. E.T.H. Zürich (1934); *W. D. Treadwell* und *A. Ammann*, Helv. 21, 1260 (1938). — Andere Kationen wie Mn⁺⁺, Cd⁺⁺, Pb⁺⁺, deren Oxychinolate leichter löslich sind, geben ziemlich breite verwaschene Zonen.

essigsaurer Lösung unter Umkehrung der angegebenen Reihenfolge Fe^{\cdots} oberhalb des Zn^{\cdots} adsorbiert, entsprechend der geringeren Löslichkeit des Eisen-oxychinolats in Säuren. Auch die Trennung von Ni^{\cdots} und Co^{\cdots} , deren Oxychinolate in Wasser nahezu gleich gut löslich sind, erfolgt erst beim Entwickeln mit verdünnter Essigsäure¹). Die Schärfe der Zonen hängt deutlich von der Löslichkeit ab. Bei der Empfindlichkeit des Nachweises spielt natürlich die Intensität der Farbe eine Rolle, sodass z. B. von Fe^{\cdots} noch 2 γ gut als schwarze Zone zu erkennen sind. Für die qualitative, bzw. halbquantitative Analyse wird sich diese chromatographische Methode z. B. bei der Untersuchung von gewissen Legierungen mit Erfolg verwenden lassen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

168. Über eine schnelle Methode zur Halogenbestimmung in gasförmigen mit Chlor und Fluor substituierten Kohlenwasserstoffen

von W. D. Treadwell und M. Zürcher.

(5. X. 39.)

In der Kältetechnik findet Difluordichlormethan als Wärmeüberträger verbreitete Anwendung. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einer raschen und einfachen Analyse des Gases. Die technische Prüfung wird im allgemeinen mit einer Bestimmung der Dichte des Gases und des Gehaltes der Halogene in einem gemessenen Volumen auskommen.

Zur Dichtebestimmung genügt es, ca. 250 cm^3 fassende, dünnwandige Glaskugeln mit dem Gas bei Atmosphärendruck zu füllen und zweckmässig unter Verwendung einer gleich grossen, mit Luft gefüllten Kugel als Tara auf der gewöhnlichen analytischen Waage zu wägen.

Zur Halogenbestimmung erwies sich die Zersetzung des Gases mit überschüssiger Luft an glühendem Kalk (Methode von *Carius*) wegen ihrer Umständlichkeit als ungeeignet. Orientierende Versuche ergaben, dass die Zersetzung beim Überleiten des Gases über geschmolzenes Natriumperoxyd nicht vollständig ist.

Bessere Resultate waren mit der Ammoniakmethode von *Chablay*²) zu erwarten. Bei dieser Methode wird die halogenhaltige

¹) Die grössere Löslichkeit des Kobalt-oxychinolats in Essigsäure wird in gleicher Weise bei der üblichen Bestimmung von Ni^{\cdots} in Gegenwart von Co^{\cdots} mit Oxychinolin benutzt. *R. Berg*, loc. cit. S. 82.

²) *Ann. Chim.* [9] 1, 510 (1914). Weitere Lit. *Treadwell*, Tabelle d. quant. Analyse 201.