

SUMMARY

Silicium can be purified electrolytically either from solid silicium or from a molten alloy of Si—Cu, using a solution of silica in cryolith as electrolyte. The purity of Si obtained lies between 99,7% and 99,99%.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. MONNIER & D. BARAKAT, *Helv. 40*, 2041 (1957); *Comptes-rendus XXXI^e congrès Int. Chim. industr. Liège 1958*, I, 828.
[2] R. MONNIER & PH. GRANDJEAN, *Helv. 43*, 2163 (1960).
[3] M. DODÉRO, Thèse, Faculté des Sciences, Grenoble 1937.
[4] H. v. WARTENBERG, *Z. anorg. allg. Chem.* 265, 186 (1951).
[5] R. MONNIER, PH. GRANDJEAN & J. ZÄHLER, *Helv. 44*, 2966 (1963).
[6] M. GRJOTHEIM, Thèse Trondheim 1956.

44. Flammenemissions-Spektrophotometrie aus ätherischer Lösung Die Erfassung von Gallium, Indium und Thallium in der Spurenanalyse

von H. Brandenberger und H. Bader

Zum 60. Geburtstag von Professor D. MONNIER

(2. XII. 63)

Bei der flammenphotometrischen Emissionsanalyse wurde noch vor wenigen Jahren meist Wasser als Lösungsmittel für das zu versprühende Element oder Gemisch verwendet. Seit man jedoch erkannt hat, dass Zusätze von organischen Lösungsmitteln wie Alkohole oder Ketone zur Sprühlösung sehr oft eine starke Intensivierung der Spektrallinien bzw. Spektralbanden bewirken, und seit durch die Einführung der Direktzerstäuber organische Lösungen auch völlig gefahrlos in die Flamme eingesprüht werden können, wird in steigendem Masse mit solch organischen Zusätzen oder mit rein organischen Lösungsmitteln gearbeitet [1]¹⁾. Für die Erfassung der Elemente der Nebengruppe 3b (Gallium, Indium, Thallium) ist die Verwendung folgender organischer Lösungsmittel vorgeschlagen worden: 1. 80-proz. Aceton als Sprühgemisch bei der Bestimmung von Thallium [2]; 2. Butanol als Zusatz zum wässrigen Sprühgemisch bei der Bestimmung aller 3 Elemente [3]; 3. 2-Octanon als Lösungsmittel für die Versprühung von Thallium [4].

Die Vertreter der Gruppe 3b des Periodischen Systems gehören zu den Metallen, die sich als einfache Ionenassoziations-Systeme mit Äther relativ leicht aus wässriger Lösung extrahieren lassen [5]. So werden in der forensisch-toxikologischen Spurenanalyse für die Abtrennung sowie für den Nachweis und die Bestimmung des giftigen Thalliums die Aufschlussrückstände biologischer Materialien meist in saurer, Chlorid

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 357.

oder Bromid enthaltender Lösung mit Diäthyläther ausgezogen [6]. Am einfachsten wäre es daher, für die flammenphotometrische Bestimmung diese Ätherextrakte direkt zu verwenden. Wir haben nun die Möglichkeit eines solchen Vorgehens untersucht und die erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten bestimmt.

Methodik. – Die Messwerte wurden kontinuierlich registriert mittels eines ZEISS-Spektralphotometers PMQ II mit Flammenzusatz (Direktzerstäuber), automatischem Wellenlängenvorschub und angeschlossenem 10-mV-Potentiometer-Schreiber VARICORD (Photovolt).

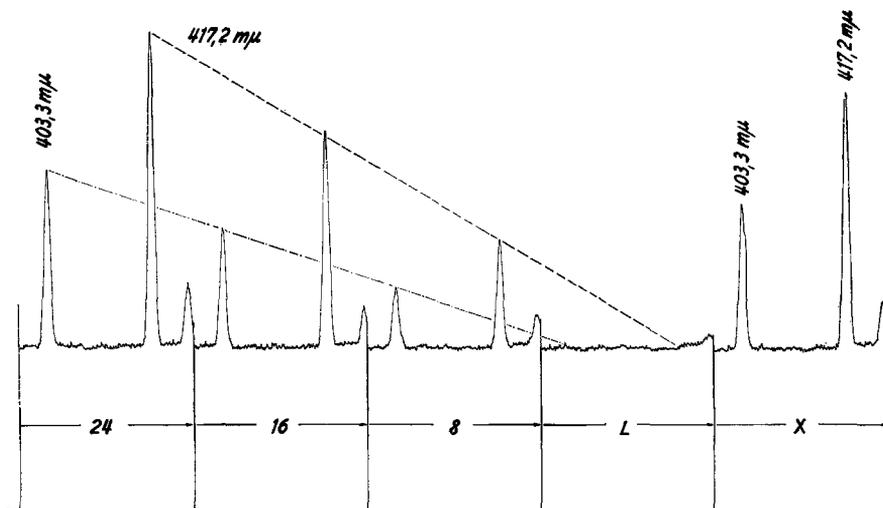
Die ätherischen Extrakte haben wir durch vorsichtiges Einengen und/oder durch Ätherzusatz auf das gewünschte Volumen gebracht, diese Lösungen in die Gläschen des Flammenzusatz-Probenwechslers gefüllt und sofort mit Aluminiumfolie abgedeckt, um Verdampfungsverluste zu vermeiden. Im Verlaufe der Emissions-Messreihe wird dann beim Heben des Probentellers die Deckfolie der jeweils zur Messung gelangenden Probe durchstossen und die ätherische Lösung in die Flamme eingesaugt. Wir verwendeten eine Platin-Iridium-Kanüle von 1,0 mm Durchmesser²⁾ sowie folgende für eine Knallgasflamme und ätherische Sprühlösungen optimale Zerstäubungs-Bedingungen: H₂-Druck zwischen 30 und 50 mm WS; O₂-Druck zwischen 0,2 und 0,3 atü. Die Messungen wurden mit einem optischen Spalt von 0,03–0,04 mm bei folgenden Wellenlängen durchgeführt:

- für Ga bei 403,3 und bei 417,2 m μ ,
- für In bei 410,2 und bei 451,1 m μ ,
- für Tl bei 377,8 und bei 535,0 m μ .

Da beide Spektrallinien der für analytische Zwecke verwendbaren Paare durch den Einsatz des organischen Lösungsmittels in gleicher Weise verstärkt werden, verwenden wir in der Spurenanalyse, sofern ungenügend Lösung für eine Bestimmung bei zwei Wellenlängen zur Verfügung steht, für die Bestimmung von Ga und In die langwelligere Linie, die 1,8-bzw. 1,5mal intensiver

Aufnahmereihen von Emissionsspektren

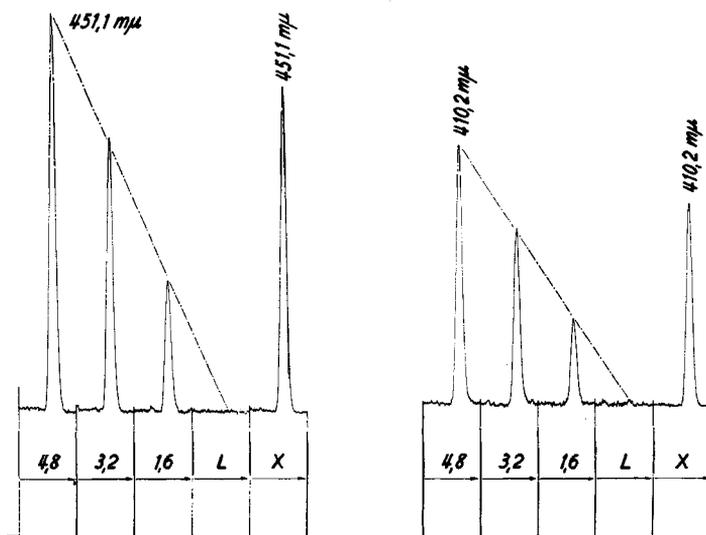
Der Beginn der Pfeile bezeichnet jeweils das kurzwelligere Ende, die Pfeilspitze das langwelligere Ende des aufgenommenen Bereiches



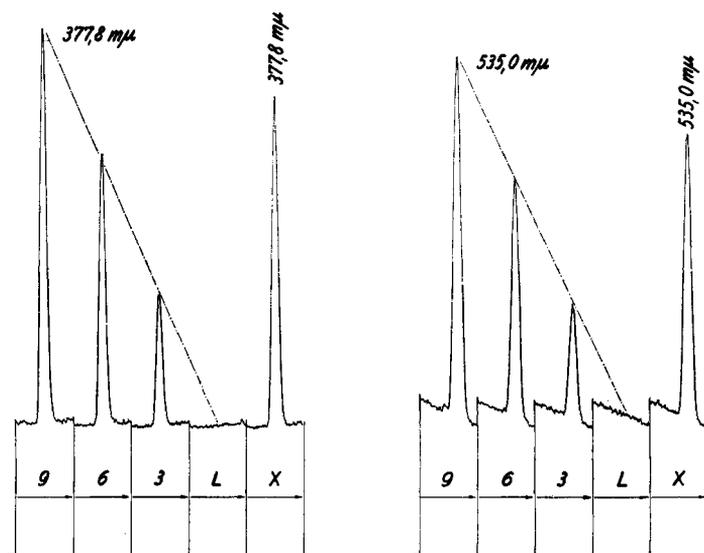
Figur A. Ga-Emissionsspektren von 400 bis 423 m μ
Ätherische Testlösungen mit 24, 16 und 8 ppm Ga, Lösungsmittel Äther (L) und Extrakt (X)
mit unbekanntem Ga-Gehalt

²⁾ Die von uns vorerst verwendete Edelstahlkanüle wurde durch die oft von der Extraktion in Lösung zurückbleibenden Bromreste angegriffen.

Figur B.
In-Emissionsspektren
von 446 bis 456 $m\mu$
(links) bzw. 406
bis 414 $m\mu$ (rechts)
Ätherische
Testlösungen mit 4,8,
3,2 und 1,6 ppm In,
Lösungsmittel Äther
(L) und Extrakt (X)
mit unbekanntem
In-Gehalt



Figur C.
Tl-Emissionsspektren
von 375 bis 381 $m\mu$
(links) bzw. 525
bis 542 $m\mu$ (rechts)
Ätherische
Testlösungen mit 9, 6
und 3 ppm Tl,
Lösungsmittel Äther
(L) und Extrakt (X)
mit unbekanntem
Tl-Gehalt



ist als die kurzwelligere, und für Tl die Linie bei 377,8 $m\mu$, die gegenüber derjenigen bei 535 $m\mu$ um 50% höhere Werte ergibt. Liegt genügend Lösung vor für eine Doppelbestimmung (5 ml oder mehr), so analysiert man mit Vorteil bei beiden der oben angeführten Spektrallinien.

Den Nachweis sowie die Bestimmung führten wir durch Aufnahme des Emissionsspektrums im Abschnitt der fraglichen Spektrallinie aus. Diese Kurve liefert nicht nur ein Analysendokument (was in der Forensik besonders wertvoll sein kann), sie erlaubt auch, bei der Bestimmung der Linien- bzw. Bandenhöhe von einer zuverlässigen Interpolation der Basislinie auszugehen. Die Auswertung erfolgte ohne internen Standard durch Vergleich mit einer durch gleichzeitige Analyse von ätherischen Testlösungen erstellten Kalibrationskurve. Einige typische Folgen von Emissionsspektren sind in den Figuren A, B und C wiedergegeben.

Resultate. – I. Alle drei Vertreter der Gruppe 3b des Periodischen Systems lassen sich sehr einfach bestimmen durch Extraktion einer wässrigen Lösung der Metallhalogenide oder Pseudohalogenide mit Diäthyläther und Versprühen der ätherischen Lösung in einem Direktzerstäuber mit Knallgasflamme. Diäthyläther eignet sich als Lösungsmittel für die Flammenemissionsanalyse ebenso gut oder besser als die heute meist verwendeten Alkohole oder Ketone.

II. Die Natur des mitextrahierten Anions ist für die eigentliche flammenphotometrische Bestimmung ohne Bedeutung. Äquivalente Lösungen von Thalliumchlorid, Thalliumbromid und Thalliumjodid in Äther ergaben Emissionsbanden von gleicher Intensität. Wir empfehlen für Thallium die Extraktion als $TlBr_3$, für Gallium und Indium die Überführung der 3wertigen Rhodanide in Äther.

III. Das Verfahren ist spezifisch, weil die bei der Flammenemission störenden Metalle sich durch Äther nicht als einfache Ionenassoziations-Komplexe extrahieren lassen. Würde dieser Umstand nicht durch geeignete Wahl des Extraktionsmittels und der Extraktionsbedingungen gesichert, so könnte die Bestimmung von Gallium bei $403,3\text{ m}\mu$ durch Anwesenheit von Kalium oder Mangan gestört werden, die beide in diesem Spektralbereich emittieren; die spektroskopische Erfassung des Thalliums könnte bei $377,8\text{ m}\mu$ durch Magnesium, bei $535\text{ m}\mu$ durch Barium Schaden erleiden.

IV. Als Lösungsmittel zeichnet sich Diäthyläther gegenüber Wasser³⁾ durch eine stark empfindlichkeitssteigernde Wirkung auf die Flammenemissions-Analyse aus. Die analytischen Empfindlichkeiten⁴⁾, die unter unseren apparativen Bedingungen annähernd gleich sind (Ausnahme: Ga in H_2O) wie die relativen Nachweisempfindlichkeiten (= untere Erfassungsgrenzen)⁵⁾, haben wir in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. *Analytische Empfindlichkeit⁴⁾ und relative Nachweisempfindlichkeit⁵⁾ bei der Flammenemissions-Analyse*

Element	Ga	In	Tl
in wässriger Lösung (ppm)	6,0 (3,0)*)	0,6	1,7
in ätherischer Lösung (ppm)	0,4	0,06	0,13
Verstärkung der Emission (Faktor)	$15\times$	$10\times$	$13\times$

*) relative Nachweisempfindlichkeit in Klammern.

Der Lösungsmittelwechsel bewirkt eine Verstärkung der Emission um eine Zehnerpotenz oder mehr. Für Thallium erlaubt das Lösungsmittel Diäthyläther gegenüber Äthanol eine 2,5fache, gegenüber dem Lösungsmittelgemisch 20% Wasser + 80% Aceton eine 2fach verbesserte Nachweisempfindlichkeit.

³⁾ Messungen bei den für jedes Lösungsmittel eigenen optimalen Bedingungen. Für Wasser verwendeten wir: 250 mm WS H_2 mit 1,4 mm Düse (statt 1,0 mm), 0,3 atü O_2 , optischer Spalt 0,05 mm.

⁴⁾ Definiert als Konzentration in ppm, welche die Emission um 1% verändert.

⁵⁾ Definiert als Konzentration in ppm, welche einen Ausschlag von der doppelten Höhe der Variabilität der Nulllinie erzeugt. Diese Definition ist verschieden von derjenigen, die für die Berechnung der Nachweisempfindlichkeiten in der in [1] zitierten Literatur sowie in den verschiedenen Beckman-Bulletins verwendet ist.

Anwendungsbeispiel: Die Bestimmung von Thallium in der forensisch-toxikologischen Spurenanalyse. – 1) Aufschluss des organischen Materials:

- Urin, Blut oder Gewebe durch nasse Verbrennung mittels Salpetersäure + Perhydrol (in Gegenwart von Schwefelsäure sind bei uns Verluste aufgetreten), Eindampfen und Aufnahme des Rückstandes in Wasser;
- Haare und Nägel durch Verbrennung in Sauerstoff nach SCHÖNIGER [7]⁶⁾ mit Wasser als Absorptionsflüssigkeit.

2) Die wässrige Lösung wird mit konz. wässrigem Bromwasserstoff auf ca. 1M (ca. 8% HBr) eingestellt, mit Bromwasser tropfenweise bis zum Bestehenbleiben der Bromfarbe versetzt und dreimal mit je dem halben Volumen Äther ausgezogen. Bei Verdacht hoher Thallium-Dosen (akute Vergiftungen) prüft man flammenphotometrisch direkt ein kleines Aliquot der vereinigten Ätherextrakte. Meist liegen jedoch die Thallium-Gehalte so niedrig, dass man den organischen Auszug vor der Photometrie einengen muss. Geht man dabei bis auf 3 ml, so lässt sich eine Totalmenge von $\frac{1}{2}$ μ g Thallium noch erfassen; will man die Messung bei beiden Spektrallinien durchführen, so braucht man mindestens 5 ml Extrakt, wobei sich ein Gehalt von 1 μ g Thallium in der untersuchten Probe noch gut nachweisen lässt. Um auch niedrige Thallium-Gehalte (chronische bzw. protrahierte Vergiftungen) nachweisen zu können, empfehlen wir die Verwendung von Proben von 100 g im Falle von Organmaterial oder Blut, von mindestens 100–200 mg im Falle von Haar oder Nägeln.

3) Tabelle II enthält die Thallium-Konzentrationen, welche wir in verschiedenen Körperorganen und Ausscheidungsprodukten mit Hilfe der beschriebenen Methodik im Falle einer akuten, nach wenigen Tagen zum Tode führenden Vergiftung bestimmt haben.

Tabelle II. *Verteilung von Thallium im menschlichen Körper nach akuter Vergiftung mit hoher Dosis Thalliumsulfat (Konz.-Angaben in ppm)*

<i>ante mortem</i>	Stuhl	300	<i>post mortem</i>	Blut	4	Niere	19
	zweitletzter Urin	60		Leber	21	Milz	21
	letzter Urin	28		Muskel	22	Haar	240

SUMMARY

Diethyl ether is introduced as solvent for the analysis of gallium, indium and thallium by flame emission. Its use improves the analytical sensitivity and the detection limits of the method. Since diethyl ether is the solvent of choice for the extraction of the three metals from aqueous solutions, the possibility of spraying such extracts into the flame simplifies detection and assay. A procedure for the analysis of thallium in biological samples is given and illustrated by figures for its distribution in a man poisoned by a fatal dose of thallium sulphate.

Chemisches Laboratorium am
Gerichtlich-Medizinischen Institut
der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Für Übersicht über die Literatur vor 1960 siehe R. HERRMANN & C. TH. J. ALKEMADE, *Flammenphotometrie*, 2. Auflage, 1960, Springer-Verlag, p. 188.
- [2] H. BODE & H. FABIAN, *Z. analyt. Chem.* **170**, 387 (1959).
- [3] K. KONOPICKY & W. SCHMIDT, *Z. analyt. Chem.* **173**, 358 (1960); P. T. GILBERT, *Beckman Bulletin* 753-A.

⁶⁾ Über die Verwendung dieses Verfahrens in der toxikologischen Analyse werden wir getrennt berichten.

- [4] W. B. STAVINOGA & J. B. NASH, *Analyt. Chemistry* **32**, 1695 (1960); W. I. WILSON & R. HAUSMAN, *Third Intern. Meeting in Forensic Immunology, Medicine, Pathology and Toxicology*, London, April 1963.
- [5] G. H. MORRISON & H. FREISER, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 1957.
- [6] I. WADA & R. ISCHII, *Sci. Papers Inst. physic. chem. Res. (Tokio)* **34**, 787 (1938); J. F. WOOLLEY, *Analyst* **83**, 477 (1958).
- [7] W. HEMPEL, *Z. angew. Chem.* **13**, 393 (1892); W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta* **1955**, 123; **1956**, 869.

45. Tuboxenin, ein Nebenalkaloid aus *Pleiocarpa tubicina*

5. Mitteilung über *Pleiocarpa*-Alkaloide [1]¹⁾

von Christl Kump, J. Seibl und H. Schmid

(5. XII. 63)

In einer nachfolgenden Mitteilung wird über die Isolierung einer als kristallisiertes Pikrat vom Smp. 163–166° gefassten Base Tuboxenin aus den Blättern von *Pleiocarpa tubicina* STAPF (*Pl. pycnantha* K. SCHUM. STAPF, *var. tubicina* STAPF PICHON) berichtet werden. Das jetzt in freier Form erhaltene Tuboxenin (I) schmilzt bei 139–140°, ist schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +5^\circ$ (CHCl₃)) und besitzt die auch massenspektrometrisch gesicherte Bruttoformel C₁₉H₂₄N₂. Auf Grund der orangen Cer(IV)-sulfat-Reaktion und der UV.-Maxima bei 206, 244 und 295 m μ , der IR.-Banden bei 3180 cm⁻¹ (NH), 1605 cm⁻¹ (Indolin) und 739 cm⁻¹ (*ortho*-disubstituierter Benzolring) handelt es sich bei dem Naturstoff um einen am N(a) nicht substituierten Indolinabkömmling. Mit Pyridin-Essigsäureanhydrid entstand eine N(a)-Acetylverbindung II mit einem massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewicht von 322 und einem für N-Acylindoline typischen UV.- und IR.-Spektrum (siehe experimentellen Teil); die Verbindung gab erwartungsgemäss keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion mehr. Entsprechende Eigenschaften zeigte die mit heisser Ameisensäure erhaltene N(a)-Formylverbindung III. Bei der Perhydrierung mit Platinoxid in verdünnter Schwefelsäure nahm Tuboxenin 3 Mol. Wasserstoff auf unter Bildung einer massenspektrometrisch gesicherten Hexahydroverbindung. Auf Grund dieser Befunde ist Tuboxenin als vier zusätzliche Ringe enthaltender Indolinabkömmling mit freiem N(a) und tertiärem N(b) aufzufassen.

In dem in CDCl₃ aufgenommenen 100-MHz-Protonenresonanzspektrum von Tuboxenin (I)²⁾ erkennt man in der vier Protonen enthaltenden, von ca. 6,5–7,5 ppm reichenden Aromatenregion (Fig. 1) 2 Triplette mit je einer grossen *ortho*- und einer kleinen *meta*-Kupplung. Diese Triplette können den Protonen 2' und 3' zugeordnet werden. Das bei hohen Feldstärken liegende Dublett mit einer *ortho*- und einer *meta*-Kupplung ist dem Proton 4' zuzuschreiben³⁾, während das bei tiefen Feldstärken

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 363.

²⁾ Die Aufnahme erfolgte mit einem VARIAN-HR-100-(MHz)-Gerät unter Verwendung einer Mikrozelle. Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan = 0.

³⁾ Zu aromatischen Protonen *ortho*-ständige Amino- oder Alkylamino-Gruppen erzeugen eine Verschiebung um ca. 0,8 ppm nach höheren Magnetfeldstärken [2].