

form-Wasser-Paraffin (25:25:11, organische Phase). Man chromatographiert absteigend 7 Std und lokalisiert die Sulfdimine durch Besprühen mit 1%iger Kaliumjodidlösung (in 0,2 n Salzsäure) und Erhitzen auf 80°C. Bezogen auf Dimethylsulfid = 1 wurden folgende R-Werte festgestellt: *Methyläthylsulfid* 0,72; *Diäthylsulfid* 0,51; *Di-n-propylsulfid* 0,20; *Äthylisopropylsulfid* 0,31; *Äthyl-n-propylsulfid* 0,29; *Tetrahydrothiophen* 0,65.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) **11**, 415—416 (1963). Ministry Agric., Fisheries Food, Fish. Lab., Lowestoft (Großbritannien). — ² J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 144 (1960); vgl. diese Z. **184**, 290 (1961). — ³ J. chem. Soc. (London) **1957**, 39.

H. GARSCHAGEN

Als neues Farbreagens für zweiwertige organische Schwefelverbindungen schlägt J. KAWANAMI¹ *Tetranitromethan* vor, das bisher nur zum Nachweis von C=C-Doppelbindungen herangezogen wurde. Die Reaktion wird als Tüpfelprobe mit 50—500 µg der kristallisierten Verbindung oder in Chloroform- bzw. n-Hexanlösung ausgeführt und kann auch in der Dünnschicht- und Papierchromatographie angewendet werden. Folgende *Mercaptane*, *Sulfide* und *Disulfide* gaben eine intensive Gelbfärbung: *Äthylmercaptan*, *Äthandithiol*, *Benzylmercaptan*, *p-Nitrothiophenol*, *Cystein*, *Mercaptosteroide*, β -*Äthylthiopropionitril*, *Methioninmethylester*, *Methylthiazolidin-4-carboxylat*, *Steroidepisulfide*, *Hemithioacetale*, *Thioketale*, *Thiophen*, *methylthiosubstituierte Tetrazole*, *Steroidthiazole* und *-isothiazole*; *Liponsäure*, *Cystinmethylester*. Freie Säuren, Bis-carbäthoxysulfid, Thiolacetate, Thiocyanate, Bis-carbäthoxydisulfid, Sulfoxide, Sulfone und einige Steroiddisulfide reagierten dagegen nicht, was ähnlich wie das Ausbleiben der Doppelbindungsreaktion mit α,β -ungesätt. Ketonen auf die verminderte Elektronegativität von Schwefel in diesen Verbindungen bzw. bei den Steroiddisulfiden auf sterische Hinderung zurückgeführt wird.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1964**, 106—108. Res. Lab., Shionogi & Co., Ltd., Osaka (Japan).

A. KOSAK

Die polarographische Reduktion von Unithiol (Na-2,3-Dimercaptopropansulfonat) (I) an der Hg-Tropfelektrode in NH₄Cl-NH₄OH- und Kalilauge als Grundelektrolyt haben CH. K. OSPANOV, Z. B. ROŽDESTVENSKAJA und O. A. SONGINA¹ untersucht. In beiden Elektrolyten werden bei -0,7 bzw. -0,8 V (gegen gesätt. Kalomelektrode) anodische Maxima des Diffusionsstromes beobachtet, deren Höhe proportional der Konzentration an Unithiol ist und von der Konzentration der Grundelektrolyte abhängt. In Kalilauge weist der Diffusionsstrom ein Maximum bei einer Konzentration 0,4 Mol KOH/l auf. In NH₄Cl-NH₄OH-Lösung, nicht in Kalilauge, tritt eine kathodische Stufe bei -1,18 V auf, die praktisch unabhängig von der Konzentration an Unithiol ist. Die polarographische Untersuchung ergab, daß bei der Reaktion von Hg mit Unithiol zunächst eine schwerlösliche Verbindung entsteht, die bei einem Überschuß an Unithiol in einen leichtlöslichen Komplex mit einem Hg/Unithiol-Verhältnis 1:2 übergeht. Entsprechend treten in einer Lösung des Komplexes in einem NH₄Cl-NH₄OH-Grundelektrolyten an der Hg-Tropfkathode 2 Stufen auf. ÄDTA beeinflusst die Polarogramme der Unithiolkomplexe nicht.

¹ Ž. anal. Chim. **18**, 430—434 (1963) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kirov-Staats-Univ., Alma-Ata (UdSSR).

G. WINKHAUS

Das polarographische Verhalten von Unithiol (Un) an der rotierenden Platinelektrode studieren O. A. SONGINA, CH. K. OSPANOV und Z. B. ROŽDESTVENSKAJA¹. Als rotierende (300 U/min) Elektrode diente 5 mm langer Pt-Draht \varnothing 0,8 mm, als

Vergleichselektrode die gesätt. Kalomelektrode. Die Pt-Elektrode muß nach jeder Verwendung mit dest. Wasser abgespült und mit Filterpapier gereinigt werden. In 2 n Schwefelsäure bei der Potentialänderung in Richtung von 0 zu +1,4 V gibt Un einen anodischen Peak bei +1,1 V gegen gesätt. Kalomelektrode. Bei Potentialänderung in negativer Richtung ist der Peak nur etwa halb so groß und liegt bei +0,6 V. Die Größe dieser Peaks ist direkt proportional der Un-Konzentration, wird aber wesentlich verkleinert bei längerer Depolarisation. In 1 n Salpetersäure wird Un oxydiert. In verdünnter Salpeter- und in 0,1 n Salzsäurelösungen bekommt man ähnliche Polarogramme wie in schwefelsauren Lösungen. Un wird dabei in zwei Phasen oxydiert, die erste ist die Bildung von Tetrasulfid nach einer Einelektronoxydation und dann folgt die Oxydation von Mercaptogruppen zu Sulfonsäure. An diesem Reaktionsmechanismus nimmt anodisch entstehender Sauerstoff teil. In 0,5 m und konz. HCl- oder NaCl-Lösungen, wo sich Chlor an der Anode bildet, zeigt sich Anstieg des anodischen Stromes infolge der Un-Oxydation beginnend bei +0,3 V. An der Kurve ist kein Peak festzustellen, und die Kurven sind identisch bei Potentialänderungen in beiden Richtungen. Zwischen +0,5 bis 0,8 V ist der Strom linear abhängig von der Un-Konzentration. — Die Autoren empfehlen die *amperometrische Titration von Un*, dessen Mercaptogruppen feste Komplexe mit Metallionen bilden, bei +0,6 V in 2 n Schwefelsäure und bei +0,6 bis +1,0 V in 2–4 n Salzsäure oder in 0,5–1,0 n Natriumchloridlösung. Diese Indikation ermöglicht, Un noch bei einer Konzentration von 10^{-6} m zu erfassen.

¹ Ž. anal. Chim. **19**, 168–173 (1964) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kirov-Universität, Alma-Ata (UdSSR).
M. BARTUŠEK

Durch differential-thermoanalytische Untersuchungen an 25 organischen Säuren hoffen W. W. WENDLANDT und J. A. HOIBERG¹ die Identifizierung durch eine einzige instrumentelle Methode zu erreichen. Je 100 mg Probe werden als „Sandwich“ in je eine Schicht aus 100 bzw. 200 mg Aluminiumoxid gebettet, wobei die Perle des Chromel-Alumel-Thermoelements in das Zentrum der organischen Schicht gebracht wird. Die Bestimmungen erfolgten in einem kommerziellen Gerät (Deltatherm, von Techn. Equipm. Corp., Denver, Col.) im Argonstrom. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug $10 \pm 1^\circ \text{C}/\text{min}$. Mit Ausnahme von m-Nitrobenzoesäure, die bei 425°C einen exothermen Peak zeigt, waren sämtliche Peaks endotherm. Sie werden auf Dehydratation, Decarboxylierung, Sublimation, Zersetzung und Phasenübergänge zurückgeführt. Die entstandenen gasförmigen Produkte wurden zum Teil in einem früher beschriebenen Gerät untersucht². Die jeweiligen DTA-Kurven sind in der Arbeit angegeben, erläutert und durch Tabellen ergänzt.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **28**, 506–511 (1963). Dept. Chem., Texas Techn. Coll., Lubbock, Tex. (USA). — ² WENDLANDT, W. W.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **27**, 309 (1962); vgl. diese Z. **198**, 186 (1963). L. J. OTTENDORFER

Über Differentialthermoanalyse und thermogravimetrische Analyse von 16 organischen Säuren berichten W. W. WENDLANDT und J. A. HOIBERG¹ in Fortsetzung früherer² Untersuchungen. Die DTA-Kurven sind durch endotherme und exotherme Maxima gekennzeichnet, welche durch Schmelz-, Verdampfungs-, Sublimations- und Zersetzungsreaktionen verursacht werden.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **29**, 539–544 (1963). Dept. Chem., Tex. Techn. Coll., Lubbock, Tex. (USA). — ² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **28**, 506 (1963); vgl. vorstehendes Referat.
H. GARSCHAGEN

Zur Bestimmung von Essigsäureanhydrid in Gemischen mit Essigsäure schlagen V. E. BEL'SKIJ und M. I. VJNNIK¹ eine kinetische Methode vor, bei der die