

Auf der Basis der sich dabei einstellenden, vielseitigen analytischen Tätigkeit über das ganze Gebiet der Chemie hinweg ergibt sich für den Institutsleiter und seine Assistenten ein weites fruchtbares Gebiet für die analytische Forschung und die praktische Arbeit. Die nach mehrsemestriger Tätigkeit vom Institut abgehenden Assistenten (graduate analyst) werden von der Industrie außerordentlich gesucht sein. Diejenigen, die Neigung zur wissenschaftlichen Laufbahn haben, werden den akademischen Nachwuchs für das Lehrfach der analytischen Chemie stellen. Da, wie ich schon oben ausführte, das Studium der analytischen Chemie ein auf das Grundstudium der Chemie aufgesetztes Spezialstudium sein soll, werden als Assistenten Chemiker mit abgeschlossenem Chemiestudium be-

schäftigt. Die an dem Institut tätigen analytischen Laboranten und Techniker (undergraduate analyst) werden nach mehrjähriger Tätigkeit am Institut ebenfalls sicher in der Industrie gute Arbeitsmöglichkeit und entsprechende Bezahlung finden. Ihr Nachschub erfolgt im allgemeinen durch die Aufnahme von Laboranten-Lehrlingen mit guter Volksschulbildung, gelegentlich auch durch Abiturienten oder Chemie-Studierende, denen bei guter Qualifikation die Mittel zum Weiterstudium nicht mehr zur Verfügung stehen und am Institut über den Laboranten hinweg zum analytischen Techniker ausgebildet werden. Auch von ihnen wird ein bestimmter Prozentsatz beim Institut als Stamm-Ausbilder verbleiben und dort eine Lebensstellung finden.

Eingeg. am 14. August 1951

[A 380]

## Über Fortschritte und Probleme der analytischen Chemie

Von Prof. Dr. WERNER FISCHER

*Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover<sup>1)</sup>.*

Die analytische Chemie hat sich heute zu einer selbständigen Disziplin innerhalb der Chemie entwickelt. In krassem Mißverhältnis hierzu steht der Mangel an geeigneten Ausbildungsstätten, der neben anderen Ursachen zu einer Krise der analytischen Chemie geführt hat; Möglichkeiten der Abhilfe werden besprochen. — An Hand einer ausgewählten Übersicht über Fortschritte und Entwicklungstendenzen wird ein Bild des Umfanges, der Vielseitigkeit und Leistungsfähigkeit der modernen analytischen Chemie skizziert.

Um die Jahrhundertwende, nach dem beispiellosen Aufschwung der organischen Chemie, kam es zu einer Krise der anorganischen Chemie. Die Industrie, an ihrer Spitze *Carl Duisberg*, führte berechtigte Klage darüber, daß die jungen Chemiker, die ihr von den Universitäten zugeführt wurden, in anorganischer Chemie höchst unzulänglich ausgebildet waren. Um Abhilfe zu schaffen, richtete man in Göttingen einen Lehrstuhl für anorganische Chemie ein und berief *Gustav Tammann*. Ferner entsandte man akademische Nachwuchskräfte zu den wenigen Meistern dieses Faches, die es damals gab. Es ist bekannt, wie fruchtbar sich diese Maßnahmen auswirkten: *Tammann* schuf in Göttingen u. a. die moderne Metallkunde und es kam zur „Renaissance“ der anorganischen Chemie. Unbeeinflusst davon behielt die organische Chemie das Tempo ihrer Aufwärtsentwicklung bei und daneben entfaltete sich die seit *Wilhelm Ostwald* als selbständiges Lehr- und Forschungsgebiet anerkannte physikalische Chemie in reichem Maße.

### Die Krise der analytischen Chemie

Nach dieser Entwicklung steht heute die analytische Chemie in einer Krise, die derjenigen der anorganischen Chemie vor 50 Jahren vergleichbar ist. Und zwar nicht nur in Deutschland. Vom 1. bis 3. Juni 1948 fand in Utrecht ein internationaler Kongreß für analytische Chemie<sup>2)</sup> statt, an dem 340 Chemiker und Physiker aus 9 Ländern teilnahmen. In den einführenden Ansprachen wurde von Vertretern verschiedener Länder immer wieder betont, daß die analytische Ausbildung der Chemiker weit hinter den Erfordernissen der modernen Industrie zurückbleibe und ein Mangel an Analytikern bestehe. Dabei verfügt im Ausland heute jede größere Hochschule über eine planmäßige Professur für analytische Chemie, die T.H. Delft z. B. sogar über 2 Ordinariate für dieses Fach. In Deutschland aber wurden kurz nach bzw. vor Kriegsende

die beiden einzigen analytischen Lehrstühle, der von *Otto Hönlischmid* und der von *Wilhelm Boettger*, bei ihrer Neubesetzung in Professuren für biologische bzw. physikalische Chemie umgewandelt. Erfreulicherweise ist die Unhaltbarkeit dieses Zustandes inzwischen erkannt worden und so haben einige Länderministerien an 3 oder 4 deutschen Hochschulen den Wünschen der Fakultäten entsprechend wenigstens Extraordinariate für analytische Chemie geschaffen.

Der Mangel an Analytikern hat aber seine Ursache nicht nur in den Verhältnissen an den Hochschulen. In Utrecht wurde darauf hingewiesen, daß die Stellung eines Analytikers in der Industrie, solange er nur als Diener der Produktion und der Forschung gilt, für aufstrebende Nachwuchskräfte nicht sehr anziehend wirkt. Deshalb wurden von C. J. van Nieuwenburg, G. Charlot u. a. folgende Forderungen erhoben: Man entlaste den analytischen Chemiker von der Routinearbeit, die Aufgabe der Laboranten ist; man gebe ihm mehr Zeit, damit er die Literatur verfolgen und analytisch-chemische Forschungsarbeit leisten kann. Und was das Wichtigste zu sein scheint: man lasse den Analytiker enger mit dem Betriebs- und Forschungschemiker zusammenarbeiten. Diese Forderungen werden zwar in der deutschen Industrie zu einem Teil bereits beachtet, aber es sollte dies in noch weiterem Umfange geschehen. Damit würden viele Vorteile erzielt: Der Forscher und der Betriebsleiter würden besser übersehen, was sie vom Analytiker erwarten können und welche Schlüsse sie aus dem Analysenergebnis ziehen bzw. nicht ziehen dürfen. Der Analytiker andererseits würde geeignete Methoden anwenden oder ausarbeiten können, als wenn ihm, wie oft geklagt wird, eine Substanz, deren Herkunft und Verwendungszweck ihm verborgen bleiben, übergeben wird, z. B. mit dem lakonischen Auftrag: Schwefel-Gehalt bestimmen. Vor allem aber würde er sich als gleicher unter gleichen fühlen, und damit wäre der zweite Teil des Nachwuchsproblems gelöst.

<sup>1)</sup> Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Köln, 27.9.1951.

<sup>2)</sup> Verhandlungsbericht: *Analyt. Chim. Acta*, 2, 417-854 [1948].

Auf die Bedeutung der analytischen Chemie näher einzugehen, dürfte sich an dieser Stelle erübrigen; vergeht doch fast kein Tag, an dem der Chemiker nicht mit analytischen Problemen in Berührung kommt. Aber es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß die Entwicklung gewisser Zweige der Chemie überhaupt nur möglich war, weil zuvor die erforderlichen analytischen Methoden ausgearbeitet worden waren. So ist ohne die Arbeit von *Pregl* und *Emich* die stürmische Entwicklung der Chemie der Naturstoffe nicht denkbar; die technische Gewinnung von Metallen in einer Reinheit von 99,999% konnte erst begonnen werden, nachdem man die Spuren an restlichen Verunreinigungen in der Größenordnung von  $10^{-4}\%$  analytisch erfassen konnte; und die moderne Entwicklung des Hüttenwesens setzte voraus, daß die fertige Charge im Ofen noch vor dem Guß in wenigen Minuten analytisch auf ihre Zusammensetzung hin geprüft werden konnte. Gewiß ist ein Teil der hierfür notwendigen analytischen Entwicklungsarbeit von den interessierten Fachleuten selbst, von dem Organiker, dem Metallurgen geleistet worden. Aber dieser Fall wird zwangsläufig in Zukunft immer seltener werden. Wir müssen uns damit abfinden, daß kein Mensch mehr in der Lage ist, das Gesamtgebiet der Chemie zu beherrschen, und daß unsere Wissenschaft z. Zt. eine Aufspaltung erfährt, wie sie bei der Medizin schon seit langem vollzogen ist.

Im folgenden soll versucht werden, an Hand ausgewählter Beispiele einen Eindruck davon zu vermitteln, welchen Entwicklungsstand die analytische Chemie heute erreicht hat und in welche Richtung die wichtigsten derzeitigen Entwicklungslinien weisen. Selbstverständlich ist es unmöglich, hier einen vollständigen Überblick über die Fortschritte der analytischen Chemie zu bieten. Die übliche Jahresübersicht der Zeitschrift „Analytical Chemistry“ umfaßt z. B. allein für das Jahr 1950 26 Referate mit 4400 Zitaten, von denen sich übrigens bemerkenswerterweise nur etwa  $\frac{1}{3}$  auf das Gebiet der anorganischen,  $\frac{2}{3}$  aber auf das der organischen Chemie beziehen. Die folgenden Beispiele mögen aber wenigstens den Umfang der modernen analytischen Chemie andeuten und – sofern dies noch notwendig ist – begründen, daß man die analytische Chemie heute als selbständige Disziplin ansehen muß.

### Klassische Analysenmethoden

Umwälzende Neuerungen sind hier nicht zu erwarten. Aber durch die zahlreichen kleinen Fortschritte, die laufend erzielt werden, wird unsere Kenntnis langsam vollständiger, die Analysenvorschriften werden präziser und die Ergebnisse zuverlässiger. Es wäre wünschenswert, daß die Literatur weniger mit Einzelbeobachtungen überschwemmt würde, sondern daß mehr grundlegende und systematische Untersuchungen durchgeführt würden, etwa wie die von *Kolthoff* über die Grundlagen der Fällungsreaktionen oder wie die Arbeiten von *Lundell*, die uns wertvolle Angaben über die Zuverlässigkeit verschiedener Verfahren gebracht haben.

Von grundsätzlichem Interesse dürften die sog. Fällungen aus homogenem Medium sein. Fällungen mit Ammoniak haben bekanntlich allerlei unangenehme Eigenschaften. Erzeugt man aber das Ammoniak in der Fällungslösung selbst durch langsame Hydrolyse von Hexamethylen-tetramin<sup>3)</sup> oder Harnstoff in der Hitze, so steigt der  $p_H$ -Wert der ganzen Lösung homogen und allmählich an; man erhält so gröbere, gut filtrierbare und wesentlich reinere Niederschläge. Entsprechend kann man Ca, Sr, Ba

aus methylalkoholischer Lösung mittels Dimethylsulfat<sup>4)</sup> erhalten. Dieses Prinzip ist sicher noch auf viele andere Fälle anwendbar und wird vielleicht auch bei der Fällung von Sulfiden Fortschritte bringen.

Man spricht z. Zt. viel von den systematischen Untersuchungen, die *Clément Duval*<sup>5)</sup> in Paris über die Gewichtsabnahme von analytischen Fällungen und anderen Stoffen beim Erhitzen mit Hilfe einer selbstregistrierenden Thermowaage ausführt (Bild 1). Der

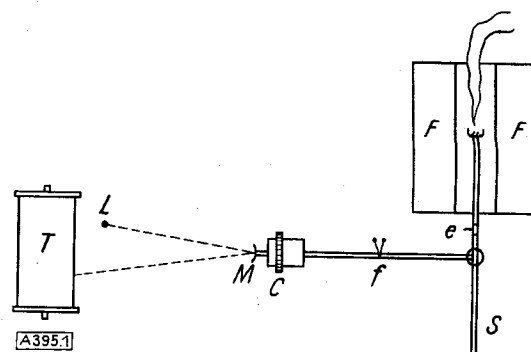
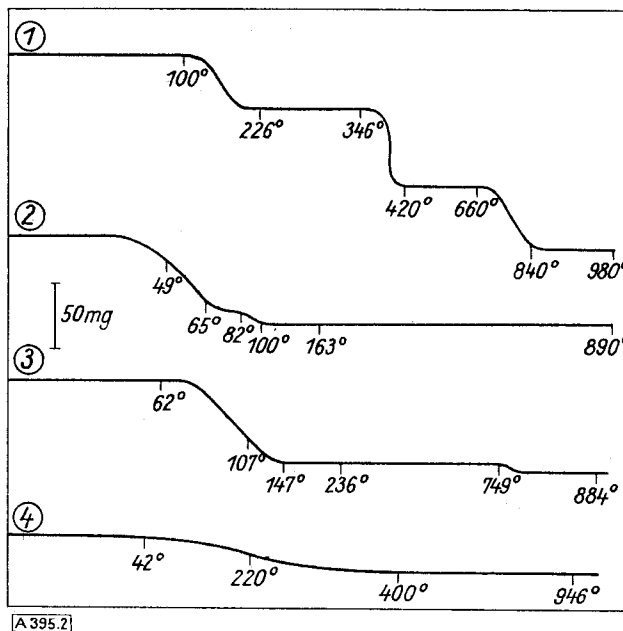


Bild 1

Schema der Thermowaage nach *Cl. Duval* (Anal. Chim. Acta, 1, 342 [1947]). (F – Heizeofen mit automat. Regelung; S – Stab aus  $SiO_2$ ; e – Vorrichtung zur Gewichtsaufgabe; f – Tragehaken (Drehpunkt); C – Gegengewicht; M – Spiegel; L – Lichtquelle; T – Registriertrummel)

Waagebalken ist an Quarzfäden aufgehängt, die Temperatur der Probe wird in einem elektrischen Ofen mit konstanter Geschwindigkeit gesteigert, und unterdes wird die Gewichtsänderung mittels eines Lichtzeigers und Spiegels auf einer Trommel photographisch registriert. Das Bild 2 bringt einige Beispiele. Gefälltes Calciumoxalat verliert zuerst Wasser, geht dann in Carbonat und schließlich in Oxyd über. Die nächsten Kurven zeigen aber, daß z. B. gefälltes  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$  eine etwas andere Entwässerungskurve als natürlicher Gips liefert. Interessant ist,



A 395.2

Bild 2

Registrierkurven, aufgenommen mit der Thermowaage; nach *Cl. Duval* (Anal. Chim. Acta, 1, 347 [1947]). Abszisse: Temperatur (Zeit); Ordinate: Gewicht. Kurve 1: Zersetzung von Calciumoxalat-hydrat. Kurve 2: gefälltes Calciumsulfat-hydrat. Kurve 3: natürlicher Gips. Kurve 4: Calciumfluorid

<sup>4)</sup> P. J. Elving u. R. E. van Atta, Anal. Chemistry 22, 1375 [1950].

<sup>5)</sup> S. z. B. *Cl. Duval*, Analyt. Chim. Acta 2, 432 [1948]. Vgl. aber die Bedenken von F. E. Beamish u. W. A. E. McBryde, Anal. Chemistry 23, 62 [1951].

<sup>3)</sup> P. Ráy, Z. analyt. Chem. 86, 13 [1931].

daß man aus dem kleinen Gewichtsverlust bei 750° die Verunreinigung des Gipses durch  $\text{CaCO}_3$  quantitativ ermitteln kann.

Nach den Erfolgen, die *Berg* mit dem Oxychinolin erzielte, steigt die Zahl der organischen Reagentien, die für Fällungsreaktionen vorgeschlagen werden, ständig an. Es scheint aber, daß die Erfolge mit den neuen Präparaten in der Praxis nicht so groß sind, wie man nach der Zahl von Veröffentlichungen vermuten könnte. Aussichtsreich erscheint die im *Wittigschen* Laboratorium soeben von *Raff* und *Brotz*<sup>6)</sup> ausgearbeitete Methode zur Kalium-Bestimmung mittels Natrium-tetraphenylborat.

Auf dem Gebiet der titrimetrischen Analyse gewinnt das Arbeiten in organischen Lösungsmitteln an Stelle von Wasser zunehmende Bedeutung; ferner sind Fortschritte durch Einführung neuer empfindlicher Adsorptions-, Fluoreszenz- und Redox-Indikatoren zu verzeichnen. Das letztgenannte Gebiet bedarf aber dringend einer systematischen Untersuchung von Redoxpotentialen, deren Kenntnis zugleich vielen anderen Problemen der analytischen und der präparativen Chemie zugute käme.

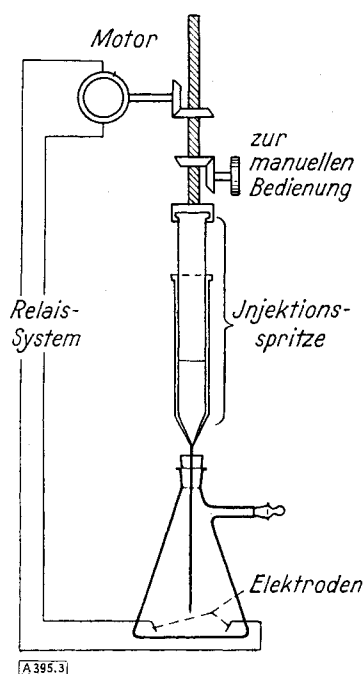


Bild 3  
Automatische Apparatur zur Wasserbestimmung nach J. Mitchell jr.  
(Anal. Chemistry, 23, 1071 [1951])

Ein weit verzweigtes Anwendungsgebiet hat sich die titrimetrische Wasserbestimmung nach *Karl Fischer*<sup>7)</sup> in kurzer Zeit erobert. Sie beruht darauf, daß  $\text{SO}_2$  und Jod, in wasserfreiem Methanol und Pyridin gelöst, nur in dem Umfang miteinander unter Entfärbung des Jods reagieren, wie der Lösung Wasser zugeführt wird. So lassen sich Wassergehalte bestimmen in Kohlenwasserstoffen, Ölen, Fetten, Seifen, Farben, Kunstharzen und Nahrungsmitteln. Indirekt lassen sich auch verschiedene funktionelle Gruppen ermitteln. Diese Methode ist neuerdings als automatisches Verfahren ausgearbeitet worden: Die Analysenprobe wird mit dem Reagens im Überschuß versetzt. Diesen titriert man mit einer Lösung von Wasser in Methanol zurück, die mittels einer Injektionspritze zugeführt wird (s. Bild 3). Nach Erreichung des Endpunktes, der elektrometrisch nach der deadstop-Methode erfaßt wird, schaltet ein Verstärker-System automatisch den Motor aus, der den Vorschub des Kolbens der Spritze bewirkte.

<sup>6)</sup> P. Raff u. W. Brotz, Z. anal. Chem. 133, 241 [1951]. Vgl. auch diese Ztschr. 62, 232 [1950].

<sup>7)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 494 [1951] u. 62, 391 [1950].

## Aufschließen und Trennen

Aufschließen und Trennen sind zwei unumgängliche Teiloperationen der klassischen Analyse. Zwar geht bei der neueren Entwicklung das Bestreben dahin, der Zeitersparnis halber Trennungen nach Möglichkeit zu umgehen; aber das ist oft nicht möglich, und ferner werden gerade bei vielen, heute in den Vordergrund gerückten analytischen Problemen, wie z. B. bei der Spurenanalyse, außerordentlich hohe Anforderungen an den Wirkungsgrad der Trennungsoperationen gestellt. Da heute fast alle seltenen Elemente Bedeutung erlangt haben, benötigt der Analytiker Angaben über das Verhalten aller Elemente bei allen Aufschluß- und Trennverfahren. Leider sind wir noch weit davon entfernt, hierüber zu verfügen. Ist es nicht fast grotesk, daß es z. B. keine umfassende Darstellung über die Wirkung des Sodaufschlusses gibt und daß ein Studium der Literatur zahlreiche Widersprüche zutage fördert? Hier sind systematische Arbeiten dringend erforderlich. Anfänge dazu finden sich vor allem in der nordamerikanischen Literatur. So wurde z. B. erst kürzlich umfassend das Verhalten der Elemente beim Abrauchen mit Flußsäure und Perchlorsäure geprüft und festgestellt, daß dabei u. a. Mn und Cr z. T. flüchtig gehen.

Die Trennwirkung von Fällungen ist bekanntlich recht beschränkt infolge von Adsorption, Einschluß und Mischkristallbildung. Man sucht deshalb nach besseren Wegen. In USA fand 1950 eine spezielle Tagung über „Trennungen in der analytischen Chemie“ statt. Als Verfahren kommen neben der Fällung vornehmlich in Frage: Verflüchtigung bzw. Destillation, Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, Chromatographie, Ionenaustausch, Elektrolyse.

Viele Trennungen durch Verteilen lassen sich mit Hilfe organischer Reagentien ausführen. Bekannt sind vor allem die von *Hellmut Fischer* stammenden Dithizon-Verfahren, die neben ihrer Trennwirkung noch die Möglichkeit zur colorimetrischen Bestimmung kleinster Mengen bieten. Dithizon liefert mit vielen Schwermetallen sehr stabile Komplexe, die sich als Nichtelektrolyte durch unpolare, organische Lösungsmittel aus wäßriger Lösung ausschütteln lassen. Auch die *Bergschen* Oxychinolate, die er selbst nur zu Fällungen verwandte, lassen sich ausschütteln. Im Laufe der Zeit ist die Zahl der ausschüttelbaren organischen Metallverbindungen Legion geworden. Meist sind diese Methoden aber wenig spezifisch; sie werden es erst durch Tarnung eines Teiles der Metalle durch stärkere Komplexbildner oder durch Einstellung eines bestimmten  $p_H$ -Bereiches. Heute stellt insbes. die Dithizon-Methode ein wohl ausgebildetes Verfahren dar, das im analytischen Laboratorium nicht mehr zu entbehren ist.

Rein anorganische Verbindungen, Metallhalogenide, -rhodanide, -nitrate, -oxyde usw. lassen sich im Gegensatz zu den organischen Metallverbindungen nur in beschränkter Zahl mit organischen Lösungsmitteln aus wäßriger Lösung ausschütteln; deshalb zeigen sie bessere Selektivität und darauf beruht u. a. ihr besonderer Wert. In den letzten 10 Jahren wurde dieses Gebiet überraschend stark bearbeitet. Als wir 1937 zeigten, daß man sogar die Seltenen Erden durch Verteilen z. B. ihrer Nitrate zwischen Wasser und Äther trennen könne, wußte man noch wenig über die Extraktion anorganischer Verbindungen. Seitdem sind etwa 300 Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der Verteilung rein anorganischer Verbindungen beschäftigen. Seit 2 Jahren bemüht sich *R. Bock* um eine systematische Durcharbeitung des Gebietes, weil auch hier wieder nur ein vollständiger Überblick über das Verhalten aller Elemente die Verfahren für den Praktiker nutzbar macht.

Von den zahlreichen Trennungsmöglichkeiten, die sich bei diesen Arbeiten ergeben haben, sei eine bisher unveröffentlichte aus unserem Institut genannt. W. Harre fand, daß man  $\text{AsCl}_3$  durch Ausschütteln einer stark salzsäuren oder salz- und schwefelsäuren wäßrigen Lösung von dreiwertigem Arsen mit Chloroform von fast allen Elementen mit großer Schärfe trennen kann. Insbes. Sb und Sn begleiten, unabhängig von ihrer Wertigkeitsstufe, das Arsen nur zu  $1/100$  bis  $1/1000\%$  ihres Betrages. Das Verfahren ist hinsichtlich Zeitbedarf, apparativem Aufwand und Trennschärfe der sonst üblichen Trennung durch Destillation durchaus überlegen.

Zu den zahlreichen Vorteilen, die das Verteilen als Trennungsoperation bietet, gehört auch, daß die meisten Extraktionen noch bei geringsten Konzentrationen und extremen Mengenverhältnissen mit gleicher Trennschärfe wie sonst durchführbar sind, weshalb diese Trennungsart vornehmlich für die heute so wichtige Spurenanalyse von großer Bedeutung ist. *Grahame* und *Seaborg*<sup>8)</sup> zeigten unter Anwendung künstlich radioaktiver Isotope an den Beispielen der Extraktion von Ga und Co, daß die Verteilungskoeffizienten unabhängig davon sind, ob die Ausgangslösung etwa  $10^{-4}$  oder  $10^{-12}$  molar an den betreffenden Metallen ist.

#### Elektrochemische Analysenverfahren

Obwohl seit *Nernsts* grundlegenden Untersuchungen bekannt ist, daß für die elektrolytische Abscheidung eines Elementes das Potential zwischen Elektrode und Lösung maßgebend ist, arbeitet man heute noch fast ausnahmslos so, daß man nicht dieses Potential, sondern die Klemmenspannung vorgibt und konstant hält. Dank der modernen Entwicklung der Elektrotechnik ist man jetzt aber in der Lage, unter Verwendung von Elektronenröhren automatische Reguliervorrichtungen zu bauen, die während der Elektrolyse das Elektrodenpotential auf wenige mV konstant halten<sup>9)</sup>. Man kann so noch Elemente voneinander trennen, deren Abscheidungspotentiale sich bei gleicher Ausgangskonzentration nur um 0,2 V unterscheiden, und z. B. Cu von Pb, Pb von Cd, Cd von Zn, Rh von Ir usw. scheiden. Das Verfahren ist so leistungsfähig, daß es auch bei der Spurenanalyse mit Erfolg verwandt wird, wenn es gilt, die große Menge eines Hauptbestandteiles so abzuscheiden, daß Spuren unedlerer Metalle vollständig in Lösung bleiben. Dabei hat man überdies den Vorteil, daß keine Reagentien, die leicht Verunreinigungen einschleppen könnten, zugesetzt zu werden brauchen. Schließlich bewährt sich die Konstanzhaltung des Elektrodenpotentials auch bei der sog. coulometrischen Analyse<sup>10)</sup>, bei der eine Elektrolysenzelle und ein Knallgas coulometer hintereinander geschaltet werden. Man stellt z. B. zur Cu-Bestimmung das Potential der Kathode auf einen Wert ein, bei dem das Cu bis auf einen praktisch bedeutungslosen Rest, aber noch keines der anderen anwesenden Metalle abgeschieden wird, und elektrolysiert bis die Stromstärke auf 0 absinkt. Die im Coulometer gebildete Knallgasmenge ist dann der Cu-Menge äquivalent.

Eine sehr merkwürdige Beobachtung machten *Scherrer* und Mitarbeiter<sup>11)</sup> im Bureau of Standards. Die normale Cu-Elektrolyse verlief manchmal unvollständig. Eine subtile Untersuchung der möglichen Ursachen ergab schließlich, daß zur Erzielung einer vollständigen Abscheidung

Spuren von Chlor-Ionen notwendig sind, die im allgemeinen mit den Reagentien eingeschleppt werden, aber in den von *Scherrer* benutzten reinsten Präparaten fehlten.

Eine interessante Methode ist die elektrolytisch-potentiometrische Titration von *W. Oelsen*<sup>12)</sup>. Sie eignet sich besonders zur Mikro- und Spurenanalyse.

Die potentiometrischen Titrations werden laufend weiter ausgebaut, indem sowohl neue Reaktionen diesem Verfahren erschlossen werden als auch neue Arten der Endpunktsbestimmung eingeführt werden. Auf die große Bedeutung, die für den Analytiker exakte  $p_H$ -Messungen, neuerdings z. B. mit Glaselektrode und Röhrenvoltmeter, besitzen, sei nur hingewiesen. Auch eine Besprechung der Leitfähigkeitstitrations, die vornehmlich von *G. Jander* entwickelt worden sind, erübrigt sich wohl, da die Vorzüge dieses Verfahrens allgemein bekannt sind.

Die von *Heyrovsky* vor 25 Jahren geschaffene Polarographie hat einen sehr großen Anwendungsbereich erobert. Sie gestattet, durch selbstregistrierende Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kurve mit der Hg-Tropfelektrode die Mehrzahl aller oxydierbaren oder reduzierbaren Substanzen in sehr verdünnten Lösungen auf etwa 1% genau zu bestimmen und zugleich ihre qualitative Natur an Hand der Lage des Redoxpotentials festzustellen oder zu kontrollieren. Das Arbeiten mit dem Polarographen erfordert eine gründliche Einarbeitung; im Gegensatz zu vielen anderen physikalisch-chemischen Analysenverfahren ist es aber sehr vielseitig, insbes. auch auf viele organische Stoffe anwendbar. Vornehmlich geeignet ist es zur Mikro- und Spurenanalyse. Meist können mehrere Bestandteile einer Lösung in einem Analysengang ermittelt werden. Die Zahl der Veröffentlichungen über die Polarographie, die heute schon 2000 erheblich überschritten hat, wird zweifellos noch weiter stark ansteigen.

#### Optische Methoden

Bei den optischen Methoden wollen wir uns auf die colorimetrischen, photometrischen und spektralanalytischen beschränken. Bei den Verfahren, die auf Lichtabsorption beruhen, unterscheiden wir (vgl. Bild 4, das

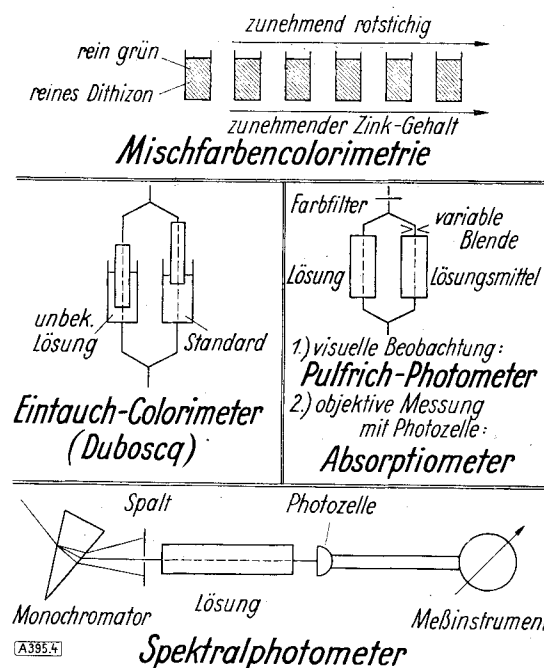


Bild 4. Prinzipien der colorimetrischen und photometrischen Analysenmethoden

<sup>8)</sup> D. C. Grahame u. G. T. Seaborg, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2524 [1938].

<sup>9)</sup> Vgl. z. B. J. J. Lingane, Anal. Chim. Acta 2, 548 [1948]. R. W. Lamphere u. L. B. Rogers, Analyt. Chemistry 22, 463 [1950].

<sup>10)</sup> J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1916 [1945].

<sup>11)</sup> J. A. Scherrer, R. K. Bell u. W. D. Mogeran, J. Res. Nat. Bur. Standards 22, 697 [1939].

<sup>12)</sup> W. Oelsen u. G. Graue, diese Ztschr. 64, 24 [1952].

schematisch an einigen Beispielen die verschiedenen Meßprinzipien erläutert):

1) Die Mischfarbencolorimetrie, bei der die Messung auf einem Farbtonvergleich beruht. Z. B. ist Dithizon in  $\text{CCl}_4$  grün, Zinkdithizonat rot. Man stellt in einer Reihe von Glasgefäßen Lösungen mit steigendem Zinkgehalt her und kann nun eine unbekannte Probe recht sicher einordnen, weil der Unterschied in den Farbtönen sehr augenfällig ist. Der Fehler dieser einfachen Art der Mischfarbencolorimetrie beträgt allerdings selbst in günstigen Fällen  $\pm 10\%$ .

2) Unter Colorimetrie (genauer: Einfarben-Colorimetrie) verstehen wir heute den relativen Vergleich von 2 Lösungen desselben Stoffes, indem durch geeignete Maßnahmen auf gleiche Farbintensität beider Vergleichslichtbündel eingestellt wird, z. B. mittels des bekannten Eintauchcolorimeters. Beobachtet wird meist subjektiv, visuell; der Fehler einer Bestimmung beträgt dabei selten weniger als einige %. Da es sich bei der Colorimetrie um eine Messung der Farbtiefe, nicht des Farbtons handelt, ist der Name unglücklich gewählt; aber er ist nicht mehr auszurotten.

3) Als Photometer werden im Gegensatz zu den Colorimetern solche Instrumente bezeichnet, bei denen eine meßbare Lichtschwächung durch Blenden, Abstandsänderung der Lichtquelle, Graukeile oder dgl. vorgenommen wird. Beim Pulfrich-Photometer z. B. arbeitet man mit einem Vergleichsstrahlengang, der nur das reine Lösungsmittel durchsetzt und durch eine Blende geschwächt werden kann, und vergleicht die beiden Lichtintensitäten mit dem Auge. Zunächst muß natürlich eine Eichkurve an Lösungen bekannter Konzentrationen aufgenommen werden, dafür erübrigt sich die stets neue Herstellung von Vergleichslösungen. Etwas größere Genauigkeit und eine Ausdehnung des Meßbereiches auf Wellenlängengebiete, in denen das Auge weniger empfindlich ist oder gar nicht mehr anspricht, erzielt man, wenn man an Stelle des subjektiven Vergleichs die Intensitäten der beiden Strahlen mit Photozellen oder -elementen mißt. So ist z. B. das sog. Absorptiometer von Hilger gebaut.

Da bei dieser Arbeitsweise das eine Lichtbündel farbig, das andere aber weiß ist, muß man noch in beide Strahlenwege ein Lichtfilter einfügen, das nur in dem Wellenlängengebiet durchlässig ist, das von dem zu prüfenden Stoff absorbiert wird. Wenn aber der Durchlässigkeitsbereich des Filters und der Absorptionsbereich der Probe sich nicht genau entsprechen – und das ist oft nicht zu erreichen –, so treten Störungen auf. Die modernen Spektralphotometer arbeiten deshalb durchweg mit Monochromatoren, wie es schematisch die Skizze in Bild 4 unten zeigt. Leider sinkt die Lichtintensität bei Verwendung eines Monochromators erheblich und es werden deshalb für diese Geräte Photozellen mit ungewöhnlich großer elektrischer Verstärkung von höchster Präzision gefordert; hier ist u. a. durch die Konstruktion der sog. Sekundärelektronen-Vervielfacher ein ganz entscheidender Fortschritt erzielt worden.

Ich bin auf die Grundlagen dieser Verfahren ausführlicher eingegangen, weil ich glaube, daß die Spektralphotometrie die Analysenmethode der Zukunft ist. Sie wird den Siegeszug, den sie in den letzten 1–2 Jahrzehnten angetreten hat, fortsetzen und viele andere Methoden einschl. der Gravimetrie und der Maßanalyse gewiß nicht ersetzen, aber stark in den Hintergrund drängen. Schon heute beherrschen Colorimetrie und Spektralphotometrie das Gebiet der Spurenanalyse. Wir besitzen für fast sämtliche Elemente colorimetrische Methoden, die Mengen in der Größenordnung von  $0,1$ – $10\text{ }\mu\text{g}$  zu bestimmen gestatten. Damit wird

vielfach die Nachweisempfindlichkeit der Emissionsspektralanalyse unterschritten, und auch deren Genauigkeit wird durch die neuesten Spektralphotometer merklich übertroffen. Bei Serienanalysen metallischer Proben ist zwar die Emissionsspektralanalyse hinsichtlich der Geschwindigkeit überlegen, dafür fallen die durch Inhomogenitäten der Probe verursachten Unsicherheiten bei der Spektralphotometrie fort, und der störende Einfluß von anderen Elementen läßt sich viel besser übersehen und leichter ausschalten.

Bei sachkundiger Beachtung aller Fehlerquellen erreicht man mit vielen käuflichen Spektralphotometern Fehlergrenzen von etwa  $0,5$ – $1\%$ . Das ist für Spurenbestimmungen völlig ausreichend; aber wenn es gilt, Hauptbestandteile einer Probe zu bestimmen, so stellen wir höhere Ansprüche. Kortüm und von Halban konnten schon 1934 in günstigen Fällen unter peinlichster Berücksichtigung aller Störungen den mittleren Fehler auf  $0,02\%$  herabdrücken, und neue ausländische Geräte erreichen mittels verschiedener Kunstgriffe in weitem Meßbereich bei Routine-Messungen Fehler von wenigen  $1/10\%$ , die durch Vergleich mit einer Standardlösung auf unter  $0,1\%$  herabgedrückt werden können. Damit ist die Spektralphotometrie zur Präzisionsbestimmung von Hauptbestandteilen brauchbar geworden. Eine Cu-Bestimmung im Messing z. B. wird also in Zukunft so verlaufen: Auflösen der Einwaage in Salpeter- oder Überchlorsäure, Auffüllen der Lösung im Meßkolben und Messung der Extinktion der blauen Cu-Lösung. Damit kann bisher keine andere Schnellmethode an Genauigkeit und keine genaue Methode an Schnelligkeit konkurrieren.

Die Emissionsspektralanalyse im sichtbaren und ultravioletten Gebiet hat vornehmlich zwei Fortschritte aufzuweisen. Erstens haben Hasler und Dietert<sup>13)</sup> ein Gerät entwickelt, das gestattet, gut definierte Entladungsbedingungen herzustellen, die kontinuierlich zwischen bogen- und funkenartigem Charakter variiert werden können. Der zweite Fortschritt besteht in der Ablösung der photographischen durch die photoelektrische Registrierung. Man büßt zwar die integrierende Wirkung der photographischen Platte über die Belichtungsdauer ein, gewinnt aber an Zeit und Genauigkeit: An die Stelle der Belichtung der Platte, ihrer Entwicklung und Photometrierung tritt die direkte Ablesung der auf eine bestimmte Spektrallinie eingestellten Photozelle (für höhere Ansprüche; Sekundärelektronen-Vervielfacher oder Geiger-Müller-Zähler). Somit werden die gesamten, nicht unerheblichen Fehlerquellen, die in der photographischen Platte liegen, ausgeschaltet. Stellt man eine zweite Photozelle auf eine Vergleichslinie des Grundelementes ein und schaltet die beiden Photozellen gegeneinander, so kann man – nach elektrischer Verstärkung und Eichung – an einem Meßinstrument unmittelbar den Gehalt an dem zu bestimmenden Element ablesen. Es sind Geräte dieser Art gebaut worden<sup>14)</sup> mit 11 Photozellen, die dann den Gehalt an 10 Elementen gegen eine Vergleichslinie abzulesen gestatten. Nach dem gleichen Prinzip arbeitet auch das sog. Quantometer.

Die untere Konzentrationsgrenze, bis zu der die Emissionsspektralanalyse anwendbar ist, schwankt stark und liegt meist bei  $10^{-4}\%$ , bei einigen Elementkombinationen auch nur bei  $10^{-1}\%$ ; die obere Grenze übersteigt selten  $5$ – $10\%$ , so daß überwiegende Bestandteile einer Probe nicht bestimmt werden können. Der Hauptvorteil der Emissionsspektralanalyse ist ihre große Geschwindigkeit.

<sup>13)</sup> M. F. Hasler u. H. W. Dietert, J. optical Soc. Amer. 33, 218 [1943].  
<sup>14)</sup> Z. B. von Sanderson u. von Dietert; vgl. J. Gillis, Anal. Chim. Acta 1, 43 [1947].

Die Bestimmung von 8 Elementen in einer Probe soll bei photographischer Arbeitsweise 11,1 min, bei photoelektrischer 2,6 min erfordern<sup>15)</sup>. Aber ehe dies mit einer mehr als nur größenordnungsmäßigen Genauigkeit möglich ist, sind oft Wochen erfordernde Eichversuche notwendig, und außerdem beeinflussen sich Legierungspartner vielfach gegenseitig stark. Die Anwendung der quantitativen Emissionsspektralanalyse kommt deshalb praktisch nur dort in Frage, wo sehr große Serien von qualitativ gleich zusammengesetzten metallischen Proben untersucht werden müssen. Dafür allerdings ist diese Methode unübertroffen.

Großen Aufschwung hat in den letzten Jahren die Flammenphotometrie<sup>16)</sup> bzw. -Spektroskopie genommen, für die *Lundegårdh* ab 1929 Pionierarbeit geleistet hat. Die Probe wird als Lösung fein zerstäubt, einer sehr heißen, gut regulierten Flamme zugeführt und die Lichtemission der Flamme in einem engen Spektralbereich gemessen. Bei der hohen Temperatur der  $O_2$ - $C_2H_2$ -Flamme werden 36 Elemente zur Lichtemission angeregt, wodurch sie diesem Meßverfahren zugänglich werden. In der Bodenanalyse hat sich die Flammenphotometrie zur Kalium-Bestimmung schon seit langem einen festen Platz erobert. Dabei ist ein Fehler von einigen % des Gehaltes durchaus tragbar. Die neuere Entwicklung hat die Genauigkeit erheblich steigern können, indem sie sich die vorhin geschilderten Fortschritte der Spektralphotometrie zu Nutze machte. So arbeitet man heute auch beim Flammenphotometer photoelektrisch und nicht mehr photographisch, und die Ausblendung der zu messenden Spektrallinie geschieht nicht mehr durch Filter, sondern mittels spektraler Zerlegung, d. h. man stellt die Flamme vor den Eintrittsspalt eines der vorhin erwähnten Spektralphotometer. Um deren hohe Präzision ausnutzen zu können, muß man noch dafür sorgen, daß die Lichtemission der Flamme ebenso gut reproduzierbar ist. Dies Problem bereitet große Schwierigkeiten. *Gilbert, Hawes und Beckman*<sup>17)</sup> haben es auf folgende Weise gelöst: Durch einen genau geregelten Gasstrom wird die Flüssigkeit zerstäubt; anschließend wird in einer geheizten Kammer das Lösungsmittel aus der versprühten Flüssigkeit vollständig verdampft, so daß der Flamme fast ein Aerosol des trockenen Salzgemisches zugeführt wird. Der Brenner selbst wird mit  $O_2$ - $H_2$ ,  $-CH_4$  oder  $-Propan$  betrieben, weil die Acetylen-Flamme einen stärker störenden Untergrund im Spektrum liefert. Das Gas- $O_2$ -Gemisch und das Salzaerosol strömen durch getrennte Düsen aus dem Brenner aus. Zur Erzielung konstanter Lichtemission muß der Brenner von außen gekühlt werden. Man erreicht so eine Reproduzierbarkeit der Einzelmessung auf  $\pm 0,6\%$  ihres Wertes, durch Mittelbildung und abwechselnde Messung von Probe und Standardlösung sinkt der Fehler auf  $\pm 0,2\%$ . Damit erreicht auch diese Methode fast eine Genauigkeit, wie wir sie bei der klassischen Analyse gewohnt sind, und beim Lithium ist die Flammenphotometrie der chemischen Analyse wohl sogar überlegen. Die Messung verschiedener Proben nacheinander ist bei der geschilderten Anordnung sofort möglich, weil kein Ausspülen der Apparatur erforderlich ist. In 1 min können 4–6 Proben nacheinander untersucht werden, von einer Probe benötigt man im Minimum nur 0,2 ml. Die Konzentration des zu bestimmenden Elementes in der versprühten Lösung darf zwischen  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  g/ml und 0,2 g/ml schwanken, das Verfahren besitzt in dieser Hinsicht also eine enorme Variationsbreite von bis zu 7 Zehnerpotenzen. Wie störungsempfindlich aber solche hochent-

wickelten Verfahren sein können, zeigt die Tatsache, daß Spuren oberflächenaktiver Stoffe die Ergebnisse vollständig verfälschen können, weil die Verhältnisse im Zerstäuber weitgehend verändert werden.

Auf die Ultrarotspektroskopie<sup>18)</sup>; die vornehmlich bei der Analyse organischer Stoffe erstaunliche Leistungen vollbringt, sei hier ebenso wenig eingegangen wie auf die verwandte Raman-Spektroskopie, weil über beide Gebiete in letzter Zeit mehrfach zusammenfassend berichtet worden ist. Die Röntgenspektroskopie, die bisher im wesentlichen nur wissenschaftliches Interesse besaß, dringt neuerdings auch in die analytische Praxis ein und ist z. B. in der Lage, in wenigen Minuten Gehalte von etwa 0,1% Bleitetraäthyl und Äthylenbromid im Benzin zu bestimmen<sup>19)</sup>.

### Massenspektroskopie

Im Anschluß an die Lichtspektroskopie möchte ich die Massenspektrometrie<sup>20)</sup> erwähnen, die ursprünglich der Isotopen-Bestimmung diente, aber heute auch Eingang in die Analyse, z. B. von Kohlenwasserstoffgemischen, gefunden hat. Das Verfahren erfordert vom Bearbeiter Beherrschung aller Feinheiten der Hochvakuumtechnik. Auch die Auswertung ist nicht ganz einfach, weil z. B. die Butan-Molekel bei der für das Verfahren notwendigen Ionisierung außer dem  $C_4H_{10}^+$ -Ion eine große Anzahl ionisierter Bruchstücke von verschiedenen Massen liefert. Daß es trotzdem möglich ist, Kohlenwasserstoffgemische so zu analysieren, beruht darauf, daß erstens das Mengenverhältnis der Bruchstücke, die eine bestimmte Molekelart liefert, konstant gehalten werden kann, und zweitens das Mengenverhältnis der Bruchstücke bei verschiedenen Molekelarten sehr verschieden ausfällt; so erhält man z. B. mit n-Butan einerseits und mit i-Butan andererseits zwar qualitativ ähnliche, aber quantitativ weitgehend verschiedene Massenspektren. Allerdings kann man nur Gemische von jeweils einer beschränkten Anzahl von Kohlenwasserstoffen analysieren, und die Vorarbeiten für die Eichung sind sehr umfangreich. Aber dafür wird man durch sehr geschwinde Durchführbarkeit der Analyse entschädigt. Es gelingt, mit ähnlicher Genauigkeit, wie es die Ultrarotspektroskopie vermag, z. B. ein Gemisch von 9 Kohlenwasserstoffen in 7 min zu analysieren (Tabelle 1).

Analyse Nr.	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$n-C_4H_{10}$	$i-C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$1-C_6H_{14}$	$2-C_6H_{14}$	$i-C_6H_{14}$	Gesamt $C_4H_8$
3	15,46	20,16	19,79	8,25	10,53	9,75	3,88	6,14	6,78	16,80
4	15,32	20,12	19,60	8,15	10,53	9,70	4,15	5,73	6,90	16,78
5	15,39	20,12	19,57	8,04	10,71	9,60	4,84	5,22	6,85	16,91
6	15,68	20,16	19,50	7,85	10,93	9,40	4,13	6,04	6,56	16,73
7	15,74	20,13	19,48	7,72	11,02	9,24	4,02	6,06	6,54	16,62
8	15,68	20,12	19,48	7,71	10,93	9,35	4,41	5,85	6,48	16,74
gegeben:	15,58	19,70	19,53	7,95	10,35	9,95	4,75	5,33	6,86	16,94

Tabelle 1

Massenspektrographische Analysen eines Kohlenwasserstoffgemisches von J. A. Hipple (Recent Advances in Analytical Chemistry, herausg. von R. E. Burk u. O. Grummitt, New York, Interscience Publishers, 1949, S. 183)

### Gasanalyse – Gase in Metallen

Die zahlreichen anderen Methoden der Gasanalyse seien hier übergangen, obwohl dieses Gebiet deshalb besonders interessant ist, weil hier neben chemischen Reaktionen die verschiedensten physikalischen Eigenschaften wie

<sup>15)</sup> S. diese Ztschr. 63, 402 [1951].

<sup>16)</sup> L. S. Birks, E. J. Brooks, H. Friedman u. R. M. Roe, Anal. Chemistry 22, 1258 [1950].

<sup>20)</sup> Vgl. diese Zeitschr. 61, 369 [1949] sowie das in Kürze erscheinende Werk: „Methoden u. Anwendungen der Massenspektroskopie“, von H. Ewald u. H. Hintenberger; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

<sup>15)</sup> M. F. Hasler u. H. W. Dieteri, J. optical Soc. Amer. 34, 751 [1944].

<sup>16)</sup> Vgl. z. B. diese Ztschr. 63, 494 [1951].

<sup>17)</sup> Anal. Chemistry 22, 772 [1950].

Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Paramagnetismus, Ultrarotabsorption usw. analytisch genutzt werden und weil im Bereich der Betriebskontrolle technischer Gase die Automatisierung besonders weit fortgeschritten ist.

Es sei an dieser Stelle noch auf ein Spezialgebiet hingewiesen, das besonders charakteristisch zeigt, wie komplex oft die Probleme sind, die dem Analytiker entgegen treten, und wie vielfältiger Methoden er bedarf, um sie zu lösen: die Bestimmung von in Metallen gelösten Gasen und die Ermittlung der Art ihrer Bindung. Der Hüttenmann und der Metallograph wollen z. B. wissen, wieviel Sauerstoff in den metallischen Gefügebestandteilen gelöst ist und wieviel in Form von winzigsten oxydischen Einschlüssen vorliegt sowie an welche Elemente der Sauerstoff in diesen Einschlüssen gebunden ist. Diese Fragen sind für die Probleme der Desoxydation und der mechanischen Eigenschaften der Stähle von größter Bedeutung. Klinger und Koch<sup>21)</sup> haben kürzlich die bisher vorliegenden Ergebnisse kritisch geprüft und gezeigt, wie man diese besonders schwierige analytische Aufgabe lösen kann durch Kombination von elektrolytischer Auflösung der Metalle, Chlorierung nebst Vakuumsublimation zur Isolierung der Einschlüsse, mikroskopischer und übermikroskopischer Beobachtung, chemischer Mikroanalyse und Spektrographie der isolierten Einschlüsse, die nur in Mengen von 1 mg gewonnen werden.

#### Chromatographie mit Adsorbentien und Ionenaustauschern

In den letzten 10 Jahren sind weit über 2000 Publikationen erschienen, die sich mit dieser Methode befassen. Die auf Adsorption beruhende Chromatographie im engeren Sinne, z. B. an Tonerde, Kieselgel usw., kommt fast nur für die Trennung von gelösten Nichteлектроlyten, also vornehmlich von organischen Verbindungen, und u. U. auch von Gasen in Frage. Eine Abwandlung der üblichen Arbeitsweise ist die Papierchromatographie, die besonders bei der Trennung und beim Nachweis der Aminosäuren erstaunliche Fortschritte gebracht hat.

Für den Anorganiker bedeutsamer ist die Verwendung von Kunstharzionenaustauschern. Da man auch mit diesen meist in Säulen arbeitet, pflegt man diese Technik mit zur Chromatographie im weiteren Sinne zu zählen.

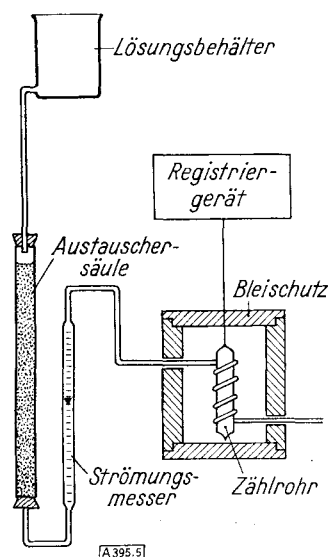


Bild 5  
Apparatur von G. E. Boyd, L. S. Myers jr. und A. W. Adamson (J. Amer. Chem. Soc. 69, 2854 [1947]) zur Trennung radioaktiver Seltener Erden mittels Kunstharzionenaustauschern

<sup>21)</sup> P. Klinger u. W. Koch: Beiträge z. metallkundl. Analyse. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1949; Vgl. auch diese Ztschr. 63, 187 [1951].

Ihre außerordentliche Leistungsfähigkeit zeigten u. a. Kettle und Boyd, die 0,8 mg eines Gemisches von durch Neutronenbeschuss radioaktiv gemachten Yttererden trennten. Das Gemisch befand sich anfangs im obersten Teil der 1 m langen Kunstharzaustauschersäule (Bild 5). Bei der Elution wurden die Erden langsam nach unten gewaschen und entsprechend ihrer verschiedenen Bindungsfestigkeit am Kunstharz getrennt. Das Eluat floß um ein Zählrohr, so daß der Gehalt des Eluates an den radioaktiven Erden kontinuierlich verfolgt werden konnte. Bild 6 zeigt die Aktivität des Eluates in Abhängigkeit von der

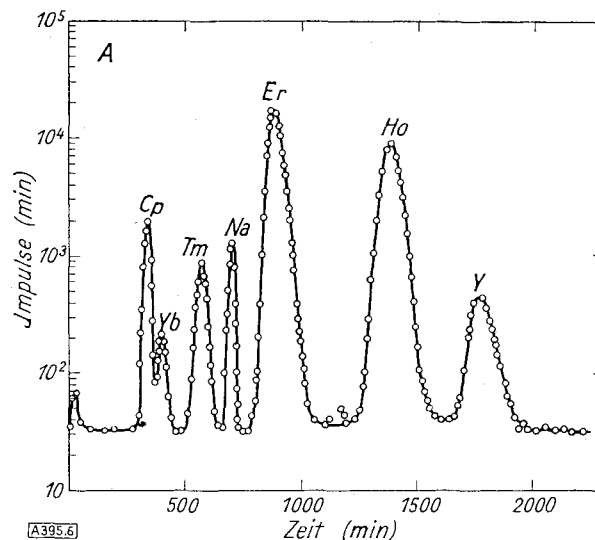


Bild 6  
Trennung von 0,8 mg radioaktiver Yttererden nach B. H. Kettle und G. E. Boyd (J. Amer. Chem. Soc. 69, 2808 [1947])

Auswaschdauer. Man erkennt insbesondere daran, daß die Aktivität zwischen den einzelnen Maxima praktisch auf den Störpegel des Zählrohres heruntergeht, daß selbst die so schwierig zu trennenden Yttererden vollständig voneinander isoliert wurden.

Diese Trennschärfe wird allerdings nur bei kleinsten Mengen erreicht. Das ist eine Schwäche, zugleich aber auch eine besondere Stärke der Methode. So gelang es den Entdeckern des Californiums<sup>22)</sup>, Mengen dieses Elementes, die nur einige tausend Atome umfaßten, durch Ionenaustauschersäulen von 15 cm Länge und 2 mm Durchmesser so weitgehend von den im großen Überschuß anwesenden anderen Transuranen zu trennen, daß sie die wesentlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des neuen Elementes festlegen konnten.

#### Isotope als Indikatoren

Damit berühren wir ein anderes modernes Gebiet der analytischen Chemie: die Verwendung von radioaktiven Isotopen. Ihre Bedeutung beruht nicht darauf, daß man mit ihrer Hilfe eine Analyse im üblichen Sinne, d. h. Nachweis eines Elementes und Bestimmung seines Gehaltes in einer Probe durchführt, obwohl dies prinzipiell möglich ist. Der große Wert der radioaktiven Isotopen liegt vielmehr in ihrer Anwendung als sog. Indikatoren, d. h. in der Kennzeichnung einer bestimmten Menge eines inaktiven Elementes durch Zumischen einer Spur eines aktiven Isotopes. Man kann auch inaktive, in der Natur seltene Isotope zumischen, muß sich dann nur an Stelle der relativ einfachen Aktivitätsmessung des Massenspektrometers bedienen, um die gekennzeichnete Elementmenge wieder

<sup>22)</sup> S. G. Thompson, K. Street, A. Ghiorso u. G. T. Seaborg, Physical Rev. 80, 790 [1950]. Vgl. diese Ztschr. 62, 345 [1950].



aufzufinden. Man ist mit dieser Methodik in der Lage, zu verfolgen, wohin und mit welcher Geschwindigkeit eine an irgendeiner Stelle in einen chemischen Prozeß eingeführte Menge eines Elementes im Verlauf der chemischen Umsetzungen wandert; und zwar auch dann, wenn das Reaktionsgemisch noch weitere Mengen dieses Elementes enthält. Bei der analytischen Lösung derartiger reaktionskinetischer Probleme, die in der chemischen Forschung und Technik sowie vor allem in der Biologie zahlreich auftreten, ist diese Verwendung von Indikatoren von unschätzbarem Wert, weil keine einzige andere Methodik die Möglichkeit bietet, Probleme der genannten Art überhaupt aufzufassen.

#### Mikroanalyse und Spurenanalyse

Wir haben bereits mehrfach die Mikroanalyse erwähnt. Man versteht darunter die Analyse von Einwaagen in der Größenordnung von 1 mg und die Erfassung von einzelnen Elementen bis herab zu Mengen von etwa 1 µg. Die dafür entwickelte Mikrotechnik stellt heute einen unentbehrlichen Teil der analytischen Chemie dar. Aber die Entwicklung geht weiter. So gestatten Massenspektrograph und Radioisotope den Nachweis von Substanzmengen, die mehrere Zehnerpotenzen unter 1 µg liegen. Darüber hinaus ist in den letzten Jahren eine chemische Ultramikroanalyse<sup>23)</sup> entwickelt worden, die z. B. gestattet, in einem Tropfen von etwa 50 mm<sup>3</sup> zahlreiche Elemente in Mengen bis herab zu  $1/10$  bis  $1/1000$  Mikrogramm potentiometrisch zu titrieren, spektralphotometrisch und elektrolytisch-coulometrisch zu bestimmen, sowie nach *Scholander* CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Bestimmungen in Gasvolumina von 1 mm<sup>3</sup> vorzunehmen. Der Fehler der meisten dieser Bestimmungen liegt bei 0,1 bis 1%.

Während es sich in den genannten Fällen um die Untersuchung kleinster Ausgangsmengen handelte, seien noch zwei Zahlen als Beispiele für die Bedeutung von spurenhafte Beimengungen genannt. Nach Angabe von *Schumacher*<sup>24)</sup> wird die Permeabilität des Eisens auf den 7-fachen Wert erhöht, wenn man eine restliche Verunreinigung von 2 Teilen N auf 10<sup>6</sup> Teile Fe entfernt, und die elektrische Leitfähigkeit des Ge steigt auf das Doppelte, wenn man 1 Teil Sb auf 10<sup>8</sup> Teile Ge zumischt. Diese Angaben lassen verstehen, eine wie große praktische Bedeutung der analytischen Erfassung von winzigsten Spuren zukommt.

#### Allgemeines

Eine Arbeitsrichtung, die heute im Ausland eine gewisse Rolle spielt, nennt man dort „statistical analysis“; wir übersetzen den Begriff wohl passend mit „systematische Fehlerdiskussion“. Es läßt sich noch nicht übersehen, ob der dabei getriebene z. T. erhebliche mathematische Aufwand in angemessenem Verhältnis zu dem Nutzen steht; sicher ist jedenfalls, daß eine umfassende und saubere Fehlerbetrachtung oft unbeachtet gebliebene Fehlerquellen aufdecken kann und die Verlässlichkeit der Analysenresultate, besonders von großen Serien, erst richtig zu beurteilen gestattet.

Eine der schlimmsten Fehlerquellen liegt in der Probenahme. Gemäß läßt sich hierfür bei der außerordentlichen Vielfalt der Probegüter kein Normrezept geben. Aber systematische Forschung auf diesem Gebiet würde sicherlich Fortschritte gegenüber dem derzeitigen Stand der Dinge bringen. Es ist deshalb besonders zu begrüßen, daß sich

die Fachausschüsse des *Vereins Deutscher Eisenhüttenleute* und der *Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute*, die sich schon so viele Verdienste z. B. durch Herausgabe von kritisch geprüften Analysenvorschriften erworben haben, auch dieses Problems angenommen haben. Solche Gemeinschaftsarbeit ist gerade auf dem Gebiet der analytischen Chemie notwendig, z. B. zur gegenseitigen Kontrolle der Analysenresultate, zur Festlegung von Definitionen und dgl. mehr. Mit Befriedigung ist in diesem Zusammenhang auch festzustellen, daß ein anderes großes Gemeinschaftswerk, das *Fresenius-Jandersche Handbuch* der analytischen Chemie in erfreulichem Tempo weiter erscheint. Mit Dankbarkeit gedenken wir dabei des leider zu früh verstorbenen Senior-Herausgebers *R. Fresenius*.

Überblicken wir noch einmal die besprochenen Beispiele, so ist besonders auffällig das Bestreben, Verfahren zu schaffen, die möglichst schnell und weitgehend automatisch arbeiten (eine Zusammenstellung von Veröffentlichungen über automatische Apparaturen in der analytischen Chemie aus den Jahren 1949 und 50 bringt allein 483 Zitate!). Die Triebfeder für diese Entwicklung liegt auf wirtschaftlichem Gebiet: schnelle Analysenmethoden ersparen Arbeitszeit und eine automatische Apparatur kann von einer angelernten Kraft bedient werden. Aber der Senkung der Betriebskosten stehen bei diesen Verfahren sehr hohe Anlagekosten gegenüber, die ihre Anschaffung nur für die laufende Analyse großer Serien lohnend macht. Außerdem werden im allgemeinen Beschleunigung und Automatisierung durch Einengung des Anwendungsbereiches des Verfahrens erkauft; dieses versagt meist, wenn eine qualitativ anders oder quantitativ stark abweichend zusammengesetzte Probe analysiert werden soll. So wird trotz der erstaunlichen Fortschritte auf diesem Gebiete die klassische Analyse – allerdings in modernisierter Form – ihre Bedeutung auf großen Gebieten auch in Zukunft beibehalten.

#### Nachwuchs und Forschung

Die vorstehenden Ausführungen haben gezeigt, zu einer wie vielseitigen Wissenschaft sich die analytische Chemie entwickelt hat. Damit erhebt sich erneut die Frage, wie der von der Industrie im In- und Ausland geforderte Nachwuchs heranzubilden sei. Es müßte wohl möglich sein, die Ausbildung in der klassischen Analyse etwas abzukürzen in dem Maße, in dem diese besser durchgearbeitet wird und ihre Methoden sicherer funktionieren; die dadurch gewonnene Zeit sollte darauf verwandt werden, jedem Chemie-Studierenden im Rahmen der Fortgeschrittenen-Ausbildung die modernen Geräte, wie Polarographen, Spektralphotometer, Quarzspektrographen usw. kurz vorzuführen, und sie vor allem darüber zu unterrichten, welche Probleme mit den modernen Methoden angepackt werden können und welche nicht. Darüber hinaus sollte ein kleiner Prozentsatz der Studierenden die Möglichkeit haben, Diplom- und Doktor-Arbeiten auf analytisch-chemischen Gebieten auszuführen. Für beides ist Voraussetzung, daß unsere Institute wenigstens über die wichtigsten modernen Geräte verfügen, wovon leider z. Zt. keine Rede sein kann. Und ferner müssen endlich planmäßige Lehrstühle, und zwar auch Ordinariate für analytische Chemie in ausreichender Zahl geschaffen werden. Solange diese vordringlichste Forderung nicht erfüllt ist, kann man auch nicht erwarten, daß der akademische Nachwuchs sich der analytischen Chemie zuwendet.

Durch solche Maßnahmen wäre auch die Einheit von Lehre und Forschung, die zu den wesentlichen Grundlagen der deutschen Hochschulen gehört, für den Bereich

<sup>23)</sup> Vgl. z. B. *P. L. Kirk*: Quantitative Ultramicroanalysis. J. Wiley & Sons, New York 1950; *A. A. Benedetti-Pichler*, diese Ztschr. 63, 158 [1951].

<sup>24)</sup> *E. E. Schumacher*, J. Metals 188, Trans. 1097 [1950].



der analytischen Chemie gewährleistet. Dieser Hinweis erscheint nicht überflüssig, weil z. Zt. Kräfte am Werk sind, die diese Einheit zu zerstören geeignet sind; es besteht höchste Gefahr, daß die mangelhaft mit Mitteln und Assistenten ausgerüsteten Universitäts- und Hochschullaboratorien zu reinen Lehrinstituten absinken, während die Forschung an andere Stellen abwandert.

Wenn aber diese Gefahr gebannt werden kann, so wird die analytische Chemie an den Hochschulen den ihr in Zukunft gestellten Aufgaben nur gerecht werden können,

wenn sie sich nicht den Problemen des Tages verschreibt, sondern wenn sie grundlegende und systematische Forschung betreibt. So wie die Mathematik aus eigenem Antrieb Neues schuf, das Jahrzehnte später für die Physik unerwartete fundamentale Bedeutung erlangte, so sollte die analytische Chemie als selbständige Wissenschaft neue Wege suchen, auf denen dann später die anderen Zweige der Chemie, die Technik und die Biologie, zu jetzt noch unbekannten Zielen vorstoßen können.

Eingeg. am 22. Oktober 1951 [A 395]

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Mikroanalytische Aufgaben in Metallkunde und Metallurgie

Von Dr. W. KOCH, Düsseldorf\*). Max-Planck-Institut für Eisenforschung

Die Mikroanalyse hat in den letzten Jahren für die metallkundliche Analyse sehr an Bedeutung gewonnen. Es wird hier gezeigt, welche Aufgaben ihr besonders bei der Gefügeforschung an Stahl und Eisen gestellt werden. Es ist gelungen, wesentliche neue Erkenntnisse über Carbide und oxydische Einschlüsse und solche von Nitriden, Sulfiden und intermetallischen Verbindungen zu erhalten. Besondere Sorgfalt wird den bei den Probenahmen auftretenden Problemen gewidmet.

### Einleitung

Mikroanalytische Untersuchungsmethoden werden heute auch in den Metall-Laboratorien benötigt. Ihr Anteil im Rahmen der Gesamtaufgabe der Laboratorien ist dabei sehr unterschiedlich. Entscheidend sind die den Laboratorien gestellten Aufgaben. Während Ersparnisse an Raum, Chemikalien und Geräten nur ein schwacher Anreiz zur Einführung dieser neuen Verfahren gewesen sind, haben entscheidende Einsparungen an Arbeitszeit, und vor allem Mangel an Probegut, schnell zur Einführung und großzügigen Förderung der mikroanalytischen Arbeitsweise geführt.

In den letzten Jahren ist der Mikroanalyse in der Metallforschung durch die Entwicklung der metallkundlichen Analyse<sup>1)</sup> ein weites Gebiet erschlossen worden. Unter metallkundlicher Analyse versteht man die Ermittlung der Zusammensetzungen, Wachstumsformen und Strukturen der verschiedenen Gefügebestandteile einer Legierung. Da man aus dem Gefüge, aus Gründen, die noch zu erläutern sind, nur sehr kleine Mengen als Untersuchungsmaterial entnehmen kann und es bei metallkundlichen und metallurgischen Problemen immer auf eine größere Zahl von Untersuchungsergebnissen ankommt, müssen Mikroanalysen-Methoden in großem Umfang herangezogen werden.

Wenn bei der Betrachtung dieses neuen Forschungsgebietes die Untersuchungen des Eisens und der Stähle im Vordergrund stehen, und die Beispiele durchweg aus diesem Bereich stammen, so deshalb, weil die Entwicklung der metallkundlichen Analyse von der Stahlforschung ausgegangen ist. Dort hat man bereits einen Überblick über die Bedeutung dieser neuen mikroanalytischen Forschungsrichtung. Man kann aber wohl voraussehen, daß für andere Metalle und Legierungen, und wohl auch für eine Reihe nichtmetallischer Stoffe, eine Gefügeanalyse sinngemäß entwickelt von ebenso großem Wert sein wird.

### Bedeutung von Mikromethoden für die Metallkunde

Die Werkstoffeigenschaften der Metall-Legierungen sind bekanntlich weitgehend durch die Zusammensetzung und den Gefügebau des Metalles bestimmt. Man darf annehmen, daß bei hinreichender Übereinstimmung in diesen beiden Größen auch die Werkstoffeigenschaften im wesentlichen übereinstimmen. Es ist daher für die Entwicklung von Metall-Legierungen mit bestimmten Eigenschaften, also von Werkstoffen höchster Qualität notwendig, beide Größen genau zu erfassen. Es fragt sich also, ob unsere heutigen Prüfmethoden eine Bestimmung der Zusammensetzung und eine Untersuchung des Gefügebbaus hinreichend genau erlauben.

Die Metallanalyse gibt im Rahmen des bislang analytisch Erfassbaren Aufschluß über die Menge und Art der Elemente, die am Aufbau einer Legierung beteiligt sind. Sie macht keine Aussagen über die Zusammensetzung der Verbindungen und Kristallarten im Gefüge. Die Bestimmung der Spurenelemente bereitet analytisch zudem noch Schwierigkeiten, und es können in manchen Metallen heute die wichtigsten Spurenelemente noch nicht zuverlässig analytisch erfaßt werden.

Bei gleicher analytischer Zusammensetzung hat man daher durchweg noch mit unterschiedlichen Eigenschaften der Metall-Legierung zu rechnen, die sowohl durch Unterschiede in der Zusammensetzung, Verteilung und Größe der einzelnen, am Aufbau beteiligten Gefügebestandteile als auch durch Unterschiede in den Spurenelementen bedingt sind. Selbst bei reinen Metallen, die praktisch nur aus einer Phase bestehen, findet man trotz gleicher Zusammensetzung aller Kristalle unterschiedliche Eigenschaften, hervorgerufen durch unterschiedliche Korngröße und unterschiedliche Spannungszustände der Kristalle.

Bei mehrphasigem Aufbau einer Legierung, wie wir es z. B. beim Stahl praktisch immer haben, ist die Gefügeanordnung durchweg von größerem Einfluß auf die Werkstoffeigenschaften als kleine Unterschiede in der Zusammensetzung.

Die Gefügeuntersuchung stützt sich in erster Linie auf metallographische und röntgenographische Untersuchungen. Auch diese Verfahren unterliegen zum

\*) Vorgetr. am 31. 5. 1951 anläßl. der Gründung der GDCh-Fachgruppe „Analyse und Mikrochemie“, in Frankfurt/M.

1) P. Klinger u. W. Koch: Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf 1949.