

Der Mechanismus der Entstehung der Aryl-Radikale sowie, damit in Zusammenhang, der Grund für das starke Hervortreten dieser Reaktionsweise bei den Aryl-Metall-Verbindungen ist noch ungeklärt. E. Müller und T. Töpel^{4a)} nehmen eine primäre Bildung der Aryl-Radikale, also letztlich entsprechend Gl. (4), an. Phenyl-lithium und p-Diphenyl-lithium sollen danach krypto-radikalisch mit Sauerstoff reagieren; durch Einführung negativierender Gruppen, wie Methyl (–F-Effekt) oder Methoxyl (–E-Effekt), soll die krypto-ionische Reaktion wieder in den Vordergrund gerückt werden. Die Autoren berücksichtigen jedoch nicht, daß auch die Phenyl-Gruppe durch ihren –E-Effekt ein Substituent 1. Ordnung ist, also einen negativierenden Einfluß auf den Benzolkern ausübt. Bei Einführung der p-ständigen Phenyl-Gruppe müßte also die krypto-ionische Reaktionsfolge (3), (6) in den Vordergrund treten, was jedoch keineswegs der Fall ist.

Eine primäre Entstehung von Aryl-Radikalen ist daher wohl nur in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid anzunehmen, zumal dann auch die Bildung von Nebenprodukten weitgehend zurückgedrängt wird, so daß praktisch nur noch die der Autoxydation von Alkyl-Metall-Verbindungen entsprechenden Produkte entstehen, d. h. Oxy-Verbindung und dimerer Kohlenwasserstoff^{8d)}.

Eine sekundäre Bildung von Aryl-Radikalen erscheint durch Bevorzugung der anomalen Reduktion nach Gl. (7) möglich, wonach die Aryl-Radikale der reduzierenden me-

tallorganischen Verbindung entstammen würden. Bei den bisher beobachteten anomalen Reduktionen wurden jedoch immer nur die dimeren Kohlenwasserstoffe erhalten und nicht Produkte, die durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen^{15, 17a, b)}. Zudem führt auch die Reaktion von Tetralyl-hydroperoxyd mit Lithium-phenyl praktisch quantitativ zu Phenol^{4e)}.

Es bleibt schließlich die Möglichkeit, daß Aryl-Radikale sekundär aus hypothetischen Aryl-Metall-Peroxyden entstehen, was auch bereits von D. Iwanow^{4c)} M. S. Kharasch und W. B. Reynolds^{8d)} sowie C. Walling und S. A. Buckler²⁾ angenommen wurde. Dafür spricht auch, daß bei der Autoxydation von Aryl-Metall-Verbindungen bisher Aryl-Metall-Peroxyde nicht mit Sicherheit erhalten werden konnten, selbst nicht bei –150 °C. Wegen der gegenüber Alkyl-Metall-Verbindungen geringeren Reduktionstendenz der Aryl-Metall-Verbindungen^{17c)} kann dies nicht auf deren besondere Reaktivität zurückgeführt werden. Zudem müßten bei einer Reduktion die entsprechenden Phenole entstehen. Die intermediären Aryl-Metall-Peroxyde müssen also äußerst instabil sein, was sich auch aus einem Vergleich der Beständigkeit von Alkyl- und Aryl-hypochloriten und der Reaktivität von Alkyl- und Aryl-halogeniden und -hydroxy-Verbindungen ergibt^{4b)}.

Eingegangen am 1. Juni 1959 [A 968]

^{4a)} F. Ernst, Dissertation Bergakademie Clausthal, 1957.

Analytisch-technische Untersuchungen

Über ein neues Verfahren zur spektralen Gasanalyse

Von Prof. Dr. WALTER KOCH, Dr. S. ECKHARD und Dr. F. STRICKER
Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Es wird ein registrierendes spektrometrisches Verfahren zur Analyse von Gasgemischen beschrieben. Die Gase werden elektrodenlos in einem Hochfrequenzfeld angeregt. Während des Absaugens der Gase wird die Emission verschiedener Banden registriert. Die Intensitäten durchlaufen beim Absaugen ein Maximum, das ein Bild der Anregungsfunktion ist. Unter gleichen Anregungsbedingungen besteht bei Gasgemischen eine Proportionalität zwischen der im Maximum gemessenen Intensität und der Konzentration der Gase. Darauf beruht das entwickelte Analysenverfahren. Es fordert für Gase unterschiedlichen Drucks lediglich, daß der Druck vor der Messung einen Mindestwert überschreitet, bei der beschriebenen Anordnung 0,2 Torr. Es wurden Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd bestimmt, die aus Stählen extrahiert wurden; gemessen wurde im sichtbaren Spektralbereich. Der Vorteil des Verfahrens wird in der hohen Nachweisempfindlichkeit und schnellen Ausführbarkeit gesehen. Die Bestimmung der drei Gase in Metallen ist in 2,5 bis 4 min möglich. Das Versuchsgesetz bedarf für Reihenuntersuchungen einer konstruktiven Vervollkommnung. Das Verfahren läßt sich über die Bestimmung des Kohlenoxyds, Stickstoffs und Wasserstoffs hinaus auf andere Gasgemische ausdehnen und kann zur kontinuierlichen Überprüfung der Gaszusammensetzung bei Herstellungsprozessen dienen.

Die entscheidenden Abschnitte metallurgischer Prozesse werden durch Vorprobenanalysen überwacht. Diese müssen sehr schnell ausgeführt werden, da die Schmelzen aus verschiedenen Gründen nicht lange stehen dürfen und die metallurgischen Reaktionen am Ende schnell ablaufen. Durch die direkt anzeigenden bzw. registrierenden Spektralapparate lassen sich für eine Reihe metallischer Begleitelemente des Stahls die Vorprobenanalysen in wenigen Minuten vornehmen. Auch für Kohlenstoff und Schwefel sind durch die Vakuumspektrometrie¹⁾ oder die Leitfähigkeitsdifferenzmessung²⁾ heute die zu beschreitenden Wege

vorgezeigt. Für die Analyse von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff erfordert aber selbst das Heißextraktionsverfahren in seiner neuesten Ausführung³⁾ noch mehr als 10 min Zeit. Dabei liegt der größte Zeitaufwand nicht bei der Extraktion der kleinen Gasmengen (90 sec bei 1700 °C und 2-g-Proben), sondern bei der nachfolgenden Analyse. Man kann also die Heißextraktionsapparatur zur Grundlage eines Schnellanalysenverfahrens machen, wenn es nur gelingt, die kleinen Gasmengen schnell genug zu analysieren.

Vor einigen Jahren⁴⁾ wurde eine spektrographische Gasanalyse durch Aufschmelzen einer Stahlprobe im Lichtbogen unter Argon beschrieben. Da Argon durch sein linien-

¹⁾ E. Lüscher, *Chimia* 9, 298 [1955]; S. Eckhard, G. Graue u. R. Marotz, *Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind.*, im Druck.

²⁾ W. Koch, S. Eckhard u. H. Matissa, *Arch. Eisenhüttenwes.* 29, 543 [1958].

³⁾ H. Feichtinger, *Berg- u. hüttenmänn. Monatsh.* 100, 230 [1955].

⁴⁾ B. Rosen, *Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind.* 9, 445 [1953].

reiches Spektrum zur Verwendung großer Spektrographen zwingt und die Arbeitsweise keinen wesentlichen Zeitgewinn verspricht, wurde dieser Weg nicht weiterverfolgt. Es erschien aussichtsreicher, nach der Extraktion die Gase mit einer Hochfrequenzentladung anzuregen. Um die Bedingungen eines solchen Verfahrens zu prüfen, wurde zunächst das Problem der spektralen Gasanregung sowie deren Druckabhängigkeit systematisch untersucht.

Spektrale Gasanalyse mit Hochfrequenzanregung

Grundlegende Versuche zur quantitativen Emissionsspektralanalyse von Gasmischungen wurden bereits 1932⁵⁾ von A. Gatterer ausgeführt. Er regte binäre Gemische von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd im Geissler-Rohr an und eichte mit Vergleichsproben. Eine elektrodenlose Hochfrequenzanregung ist jedoch günstiger, weil so störende Nebenreaktionen der Gase mit den Metallelektroden ausgeschaltet werden. Davon ist bereits für die Bestimmung von Stickstoff und Kohlenmonoxyd Gebrauch gemacht worden⁶⁾. Es fand sich ein Druckbereich, in dem der

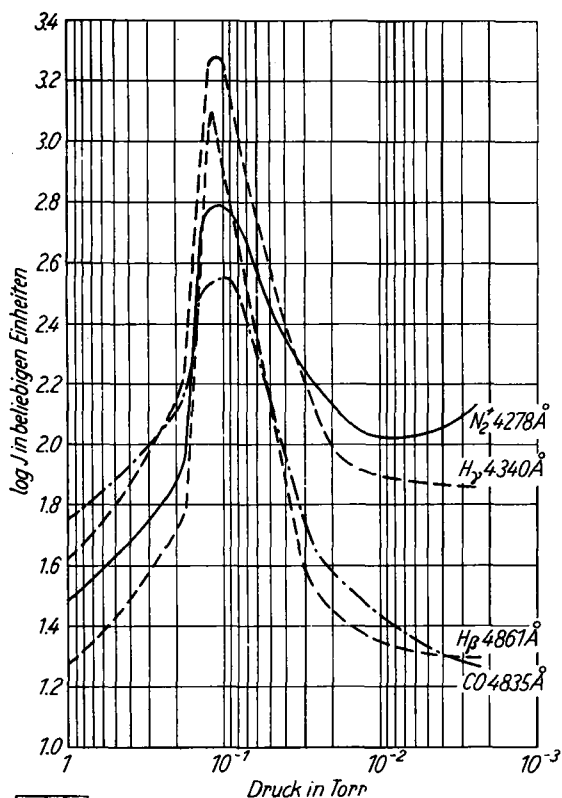


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Intensität von Linien und Banden der Gase Kohlenmonoxyd, Stickstoff und Wasserstoff im ternären Gemisch

Einfluß kleiner Druckschwankungen auf die Emission gering war. Für Gemische von H_2 , N_2 und CO , die bei der Extraktion aus Stahlschmelzen anfallen, wurde das Problem bereits spektrographisch geprüft⁷⁾. Die Intensität der Banden bzw. Linien durchläuft bei diesen Gasen unter den gewählten Bedingungen ein Maximum bei 0,1 Torr. Abb. 1 zeigt den Intensitätsverlauf einiger Banden und Linien. Die Kurven wurden bei konstantem Druck in ruhendem Gas aufgenommen. Der Verlauf der Intensität

⁵⁾ A. Gatterer, Physik. Z. 33, 64 [1932].

⁶⁾ J. Wijnen u. A. van Tiggelen, Spectrochim. Acta [London] 4, 18 [1950].

⁷⁾ F. Wever, W. Koch u. B. A. Steinkopf: Spektrochemische Grundlagen der Analyse von Gemischen aus Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Stickstoff. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 228 [1956] und F. Wever, W. Koch u. F. Stricker: Die quantitative, spektrographische Analyse von Gasgemischen aus Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Stickstoff, gl. Reihe Nr. 391 [1957].

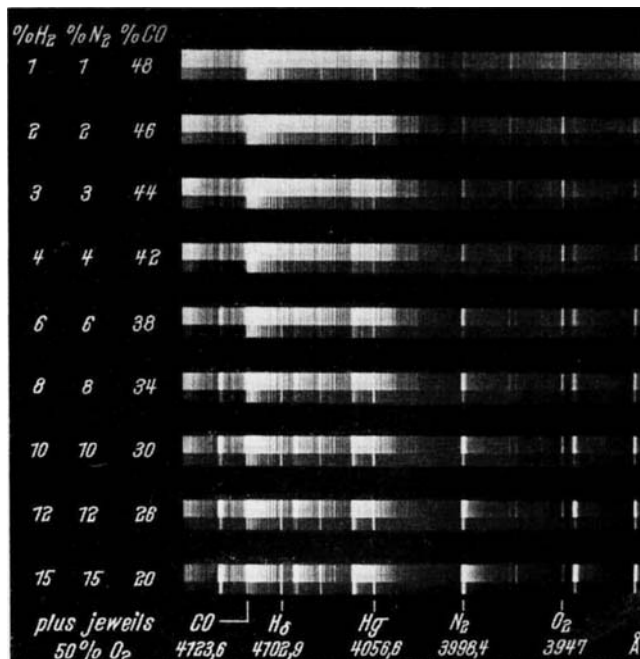


Abb. 2

Spektren einer Konzentrationsreihe im Gemisch Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff für ein Verhältnis $H : N = 1 : 1$

mit dem Druck ist für die drei Gase gleichartig. Nach einem flachen Anstieg erreicht die Intensität zwischen 0,2 und 0,1 Torr schnell einen Höchstwert, um dann weniger steil wieder abzufallen. Die Intensitätsmaxima für die einzelnen Gase liegen bei fast gleichen Drucken. Durch Nebenreaktionen an den Wänden des Entladungsrohres bildeten sich gelbbraune Beläge, so daß während der ersten Anregungsminute ein beträchtlicher Abfall des Gasdruckes eintrat. Die Untersuchungen zeigten, daß für die quantitative Analyse eines Gemisches von Kohlenmonoxyd, Stickstoff und Wasserstoff Unterdrückung der störenden Reaktionen und gute Konstanz von Druck und Anregungsbedingungen Voraussetzungen sind. Eine Niederschlagsbildung kann auf verschiedene Weise weitgehend vermieden werden, z. B. wenn man dem Gasgemenge einen Überschuß an Sauerstoff zumischt oder ohne Sauerstoff-Zusatz die Anregung nicht im ruhenden, sondern im strömenden Gas vornimmt. Der Verlauf der Intensität entspricht dann der im ruhenden Gas beobachteten. Auch die Form des Entladungsrohres hat

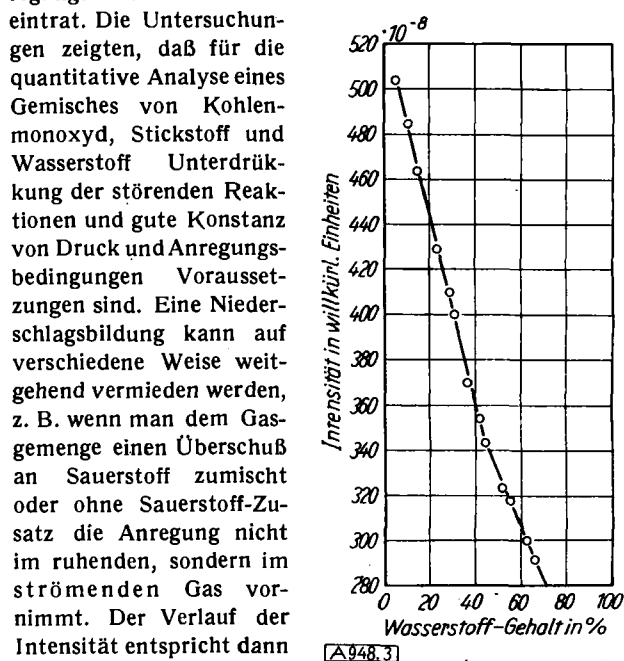


Abb. 3

Abhängigkeit der Intensität des Gesamtlichts vom Wasserstoff-Gehalt

Einfluß auf die Belagbildung. Durch die Benutzung von Spannungsstabilisatoren konnte die Anregung so konstant gehalten werden, daß die bei einem Druck von 0,5 Torr und Zumischung von 50% Sauerstoff erhaltenen Spektren ohne Vergleichselement quantitativ ausgewertet werden konnten.

Die Abb. 2 gibt Spektrenausschnitte für steigenden Kohlenoxyd-Gehalt bei einem Wasserstoff-Stickstoff-Verhältnis von 1:1 wieder. An den Intensitäten der $H\beta$ -Linie, des N^+ -Bandenkopfes 3998,4 Å und des CO -Bandenkopfes 4123,6 Å erkennt man die richtige Veränderung mit der Konzentration. Andere Banden und Linien obiger Elemente im sichtbaren Gebiet des Spektrums zeigen ein ähnliches Verhalten.

Das gesamte Spektrum ist sehr linienreich. Da für den Wasserstoff kein Bandenkopf, sondern nur einzelne Linien zur Verfügung stehen, ist für seine Messung ein Spektrometer mit großer Dispersion erforderlich. An bestimmten Stellen des Plasmas wird eine Abhängigkeit der unzerlegten Leuchtdichte vom Wasserstoff-Gehalt beobachtet; sie nimmt mit steigendem Wasserstoff-Gehalt ab (Abb. 3). Durch diese Beobachtung läßt sich ein großer Spektrograph einsparen.

Entstehen des Intensitätsmaximums

Die Abhängigkeit der Intensität einer Linie oder Bande von der Energie der stoßenden Elektronen wird in erster Linie von der Anregungsfunktion bestimmt, die für die einzelnen Terme bei unterschiedlicher Elektronenenergie ein Maximum durchläuft. Der Verlauf der Anregungsfunktion für 5 Banden des 11. positiven Systems des Stickstoffs in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit bei konstantem Druck ist früher⁸⁾ gemessen worden, wobei die Elektronengeschwindigkeit durch Änderung der Feldstärke geregelt wurde (Abb. 4). Bei unseren Versuchen

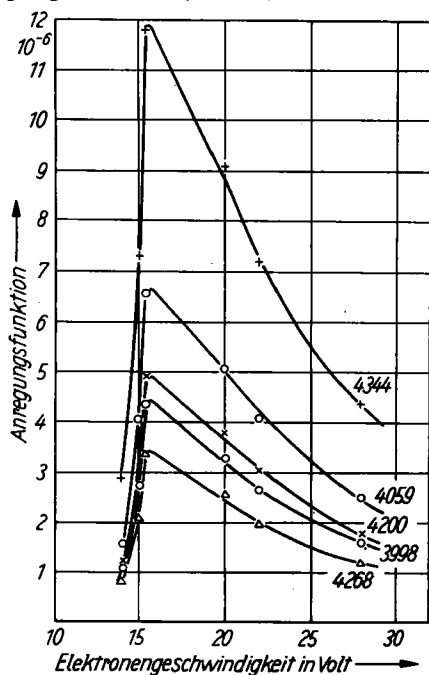


Abb. 4. Anregungsfunktion in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit

wurde die Feldstärke konstant gehalten und der Druck variiert. Mit fallendem Gasdruck wächst dann ebenfalls die für die Anregung der einzelnen Moleküle verfügbare Energieanteil E . Dieser teilt sich als kinetische Energie den Elektronen mit, deren mittlere freie Weglänge mit sinkendem Druck wächst. Abb. 5 zeigt den aus der Leistungsabgabe des Senders gemessenen Zusammenhang zwischen dem je Teilchen zur Verfügung stehenden Energieanteil und der Teilchenzahl. Er entspricht obiger Vorstellung, allerdings ist beim Druck des Intensitätsmaximums die Energieaufnahme des Gases deutlich höher als in den an-

deren Druckgebieten. Die Anzahl der möglichen Zusammenstöße ist proportional dem Quadrat des Druckes. Die Intensität I ist daher unter der von der Anregungsfunktion bedingten Abhängigkeit bei unseren Versuchsbedingungen noch der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons

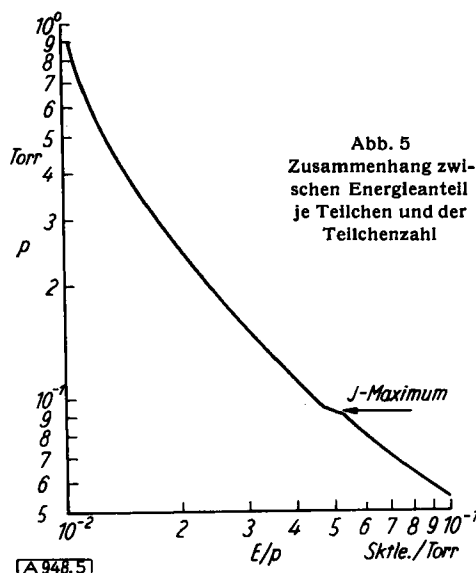


Abb. 5
Zusammenhang zwischen Energieanteil je Teilchen und der Teilchenzahl

und der Anzahl der Zusammenstöße proportional, entsprechend $I \sim \frac{1}{p} \cdot p^2 \sim p$. Für den Verlauf der Anregungsfunktion ist es unwichtig, ob die kinetische Energie beim Stoß den Elektronen durch Vergrößerung der Feldstärke oder durch Vergrößerung ihrer mittleren freien Weglänge erteilt wird. In unseren Intensitätskurven spiegelt sich der Verlauf der Anregungsfunktion wider. Die Kurvenform stimmt nicht ganz mit der Anregungsfunktion überein, weil die Anzahl der anregbaren Moleküle mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit abnimmt. Dadurch verläuft der ansteigende Ast flacher, der abfallende Ast steiler.

Das Meßprinzip

Bei Änderung der Gaszusammensetzung ergab sich eine Änderung der Maximumhöhe mit dem Partialdruck eines Gases. Aus dem Gesagten wird verständlich, daß die Höhe des Intensitätsmaximums von der Anzahl der vorhandenen Teilchen eines Elementes und damit seiner Konzentration im Gasgemenge abhängig ist.

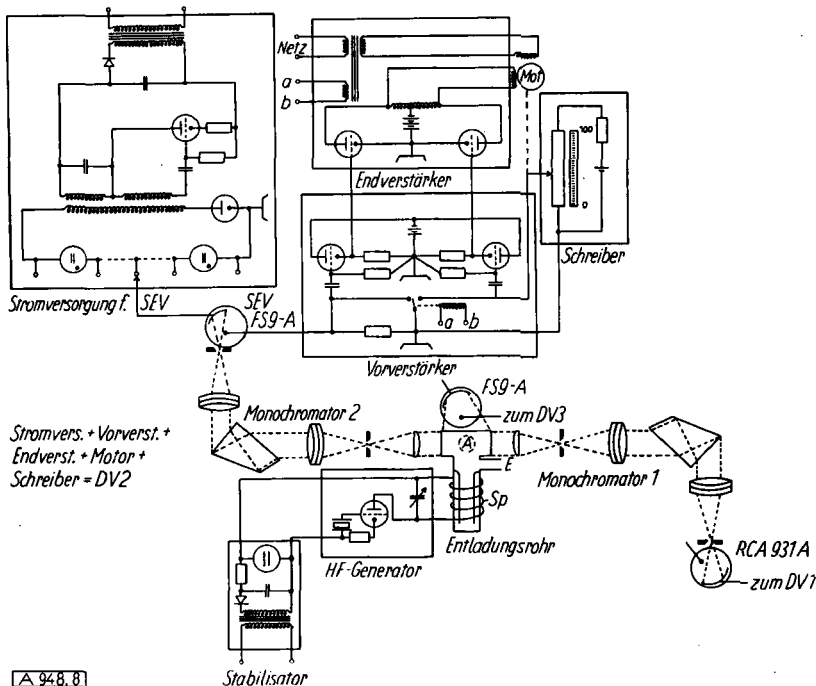
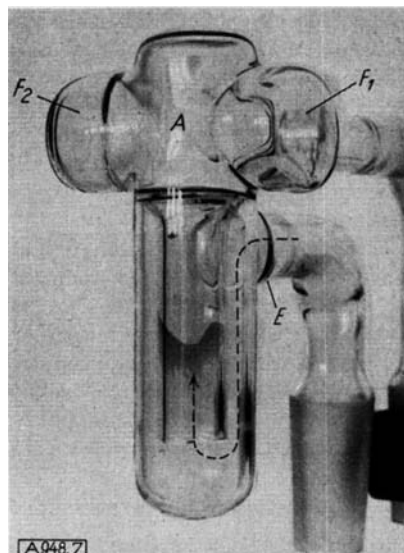
Diese Feststellung wurde nun zur Grundlage des neuen Analysenverfahrens gemacht. Registriert man die Intensität einer Linie oder Bande eines Gases im Gemisch während des Absaugens, so erhält man einen der Konzentration proportionalen Höchstwert. Derart wird die Schwierigkeit, die Gasmischungen unter konstantem Druck anzuregen, umgangen. Die bei den spektrographischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse wurden die Grundlage für eine lichtelektrisch messende und schreibende Versuchsanlage*).

Die Meßeinrichtung

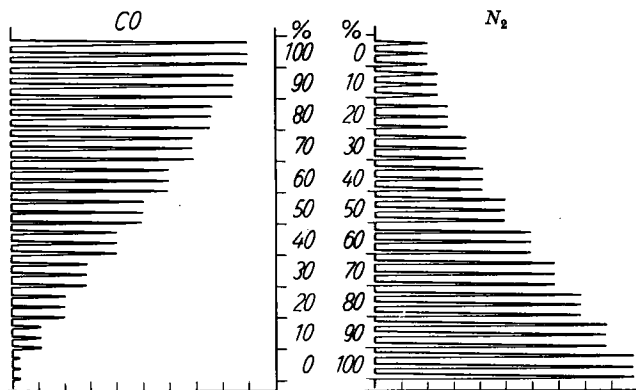
Die Wellenlänge des zur Anregung dienenden Hochfrequenzgenerators darf nach den gesetzlichen Vorschriften nur im 7-m-Band liegen. Frequenz und Leistungsabgabe müssen sehr konstant sein. Da der lichtelektrische Empfänger durch Hochfrequenz gestört wird, darf auch kein Streufeld vorhanden sein. Bei dem benutzten Anregungsgerät, Abb. 6, handelt es sich um einen fremd erregten Sender von

⁸⁾ O. Herrmann, Ann. Physik 25, 166 [1936].

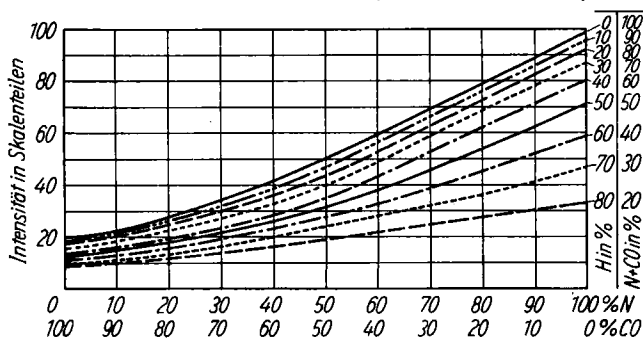
*) Dr. Th. Baum sei für Rat und Hilfe herzlich gedankt.



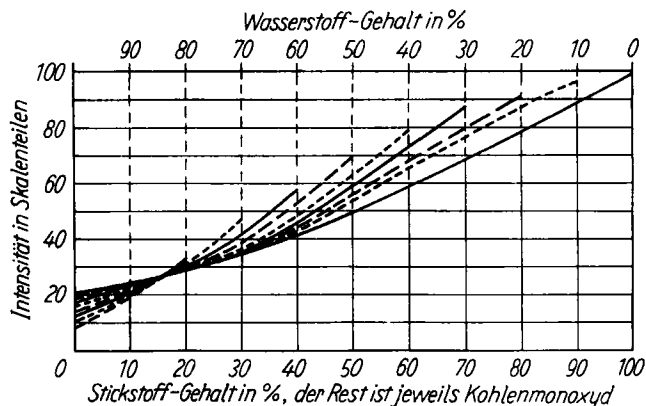
saugt und in ein Ölmanometer von 0,35 l Inhalt gedrückt. Von dort strömte es über ein Eckventil in das Entladungsrohr. Die Abb. 10 und 11 zeigen Eichkurven für Kohlenmonoxyd und Stickstoff. Die Intensität des Kohlenmonoxyds ist von dem Gehalt der beiden anderen Gase nur wenig abhängig und entspricht dem Partialdruck des Kohlenmonoxyds. Bei der Gasanalyse in Metallen kann man voraussichtlich diese Einflüsse vernachlässigen. Beimengungen von 0 bis 30 % Wasserstoff verringern bei hohen CO-Gehalten den Anstieg der Kurve, besonders im binären Gemisch. Die Eichkurven verlaufen in diesen Sonderfällen weniger steil. Treten hohe Wasserstoff-Gehalte neben geringen Kohlenmonoxyd-Gehalten auf, erhöht sich die Steilheit der Eichkurve bzw. die Intensität der CO-Bande. Die Intensität der Stickstoff-Banden wird durch steigenden Wasserstoff-Gehalt allgemein erhöht. Zur Auswertung dieser Eichkurven bedarf es der Bestimmung mindestens



[A 948.9] Abb. 9 Registrierkurven für CO und N (Konzentrationsreihen)



[A 948.10] Abb. 10. Eichkurve für Kohlenmonoxyd



[A 948.11] Abb. 11. Eichkurve für Stickstoff

eines der beiden anderen Partner. Die Eichungen für CO und N₂ lieferten eine Varianz von 1 %. Bei der Messung des Wasserstoffs mittels des Gesamtlichts beträgt sie 5 %.

Bestimmung der Gase in Metallen

Zum Vergleich mit dem Heißeextraktionsverfahren wurde das Spektralgerät mit der Gas-Sammeleinrichtung unmittelbar an das Heißeextraktionsgerät angeschlossen. Dabei stellte sich heraus, daß die Hauptfehlerquellen des Heißeextraktionsverfahrens nicht bei der Analyse, sondern bei der Extraktion liegen. Bei 30 Parallelmessungen an einem Stahl mit 0,015 % Sauerstoff in beiden Apparaturen wurde für die volumetrische Analyse für Sauerstoff eine Varianz von 11 %, für Stickstoff von 27 % gefunden. Dieser wird volumetrisch indirekt als Restgas bestimmt, was den höheren Fehler erklärt. Bei der Spektralmessung ergab sich für Sauerstoff eine Varianz von 8 %, für Stickstoff 17 %. Bei den Eichmessungen lagen die Fehler sehr viel niedriger. Schnelligkeit und Empfindlichkeit des Spektralverfahrens werden es erlauben, diesem Fehler nachzugehen. Durch mehrere Analysen während einer Extraktion läßt sich deren Ablauf verfolgen. Das Ziel, eine Analyse kleiner Gasmengen so schnell auszuführen, daß das Verfahren zur Überwachung von Schmelzen dienen kann, ist auf dem geschilderten Wege zu erreichen. Läßt man die Zeit für die Herstellung einer Probe außer Acht, so benötigt eine Einzelbestimmung einschließlich Einwaage und Auswertung 4 min, bei Bedienung des Gerätes durch zwei Personen 2½ min Zeit.

Eingegangen am 9. März 1959 [A 948]

Trennung von Phosphorsäureestern durch Ionenaustausch-Chromatographie

Von Priv.-Doz. Dr. HANNS SCHMITZ und G. WALPURGER*)
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, Marburg/L.

Es werden die Möglichkeiten und Grenzen der chromatographischen Trennung von Phosphorsäureestern aus sauren Gewebsextrakten untersucht. Zur Erfassung nicht oder wenig UV-absorbierender Metabolite erweist sich die zusätzliche Phosphat-Bestimmung in den Fraktionen als hilfreich. Gemeinsam eluierte, oder nur ungenügend getrennte Verbindungen können in den meisten Fällen mit Hilfe des optischen Testes sowie anderer Analysen einzeln und quantitativ erfaßt werden. Dies bedeutet, daß eine Kombination der Methoden der Ionenaustausch-Chromatographie mit denen der Enzymchemie für die Bestimmung möglichst vieler Stoffwechselprodukte zur Zeit den größten Erfolg verspricht.

Einleitung

Unsere bisherigen Untersuchungen hatten das Ziel, in säurelöslichen Gewebe-Extrakten freie Nucleotide mit Hilfe der Ionenaustausch-Chromatographie nachzuweisen. Die Identität der Verbindungen wurde nach Re-chromatographie durch Bestimmung ihrer Phosphat- und Ribose-

*) Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Biochemie“ sowie durch die Deutsche Laevo-san-Gesellschaft, Mannheim-Waldhof, unterstützt.

Anteile, Aufnahme der Absorptionsspektren im UV-Bereich (215–300 mμ) und falls erforderlich, durch weitere Analysen sichergestellt^{1, 2}). In ähnlichen Untersuchungen an der Flugmuskulatur der Heuschrecke wurde damit begonnen, die Fraktionen der Chromatogramme auch auf ihren Gehalt an Phosphorsäure und Phosphorsäure-ester, die nicht Nucleotide sind, zu untersuchen³).

¹) H. Schmitz, R. B. Hurlbert u. V. R. Potter, J. biol. Chemistry
²) H. Schmitz, Biochem. Z. 325, 555 [1954]. 209, 41 [1954].

³) H. Schmitz, J. J. Saukkonen u. Th. Bücher, unveröffentl.