

rigkeiten ihrer Verarbeitung, vor allem der spanlosen Kalt- oder Warmverformung, andererseits ihre Neigung zur Oxydation bei höheren Temperaturen entgegen. Durch Einlegen von Zwischenglühungen kann das Tiefziehen von Rhodium und Iridium etappenweise in der Kälte vorgenommen werden. Durch Aufbringen von Schmierschichten wird dieser Verformungsvorgang wesentlich erleichtert. Ihre bessere Beständigkeit gegenüber Platin-Giften, wie Phosphor, Arsen und Silicium, ergibt sich daraus, daß die Schmelzpunktminima der entsprechenden Zweistoffsysteme bei wesentlich höheren Temperaturen liegen als bei Platin und Palladium.

W. Hofmann, Braunschweig, berichtete über die Reibungsschweißung von Aluminium und Kupfer. Die Übertragung der Reibungsschweißung thermoplastischer Kunststoffe auf Aluminium und Kupfer brachte keinen Erfolg. Durch Anwendung kleiner Reibwege konnten dagegen Anfangserfolge erzielt werden. So ließ sich ein Rohr aus Reinaluminium mit einer Platte aus dem gleichen Werkstoff verschweißen. Bei Anpreßdrücken bis zu 12 kg/mm² und Verdrehwinkeln bis 720 °C erzielte man Festigkeiten der Verbindungen, die in einigen Fällen die Festigkeit des Grundwerkstoffs überschritten. Gute Festigkeitswerte wurden auch bei Verschweißungen von Aluminium mit Kupfer und Kupfer mit Kupfer erzielt. Die gemessenen Reibungswerte lagen zwischen 1 und 2. Eine meßbare Erwärmung der Proben konnte nicht festgestellt werden.

Eisen-Einkristallen lassen sich nach H. Hillmann, Hanau a. M., durch das Zonenschmelzverfahren erzeugen. Der Herstellung von Eisen-Einkristallen durch Ziehen aus der Schmelze oder durch Rekristallisation nach kritischer Verformung bereiten die Gitterumwandlungen des Eisens sowie seine Neigung zur Polygonisation erhebliche Schwierigkeiten. Durch Zonenschmelzen bei variierendem Temperaturgradienten und variierender Ziehgeschwindigkeit konnten Stäbe mit sektorförmigen Einkristallen bis zu 25 cm Länge erhalten werden.

B. Predel, Münster/Westf., berichtete über eine einfache Versuchsanordnung, bei der die quantitative Differential-Thermoanalyse zur genauen Bestimmung der Erstarrungs- und Umwandlungsenthalpien verwendet wird. Der mittlere Fehler ist kleiner als $\pm 1,5\%$.

G. Schimmel, Frankfurt a. M., entwickelte eine Apparatur, in der metallographische Schiffe im Hochvakuum (10^{-4} Torr) hergestellt werden können.

E. Macherauch, Stuttgart, berichtete über röntgenographische Gitterdehnungsmessungen von reinem Nickel während und nach elastischer und plastischer Zugverformung. Der einachsige Zugversuch ist auch bei Nickel nicht im Sinne von Heyn und Masing beschreibbar. Infolgedessen ist auch die Theorie von Greenough, die von den Heyn-Masingschen Überlegungen ausgeht, bei Nickel nicht gültig. Sowohl bei kompaktem als auch bei gesintertem Nickel nehmen die Oberflächenschichten beim Zugversuch geringere Spannungen auf, als dem mittleren Spannungswert der Gesamtprobe entspricht. Das ist offenbar einer sich ausbildenden Verfestigungsinhomogenität zwischen Kern- und Randbereich der Vielkristallprobe zuzuschreiben. Als Folge tritt nach einer Zugverformung ein Eigenspannungszustand 1. Art auf.

Den Einfluß von thermischer und mechanischer Behandlung auf den elektrischen Widerstand von Kupfer-Nickel- und Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen untersuchte W. Schüle, Stuttgart. Kupfer-Nickel-Legierungen mit etwa 35 bis 55 % Ni zeigen in der Widerstand-Temperatur-Kurve einen Temperaturkoeffizienten, der zunächst schwach negativ und oberhalb 400 °C scheinbar positiv wird. Der Temperaturkoeffizient von Proben, die oberhalb 400 °C gegläht und abgeschreckt wurden, wird aber bis 600 °C immer negativer, um sich bei noch höheren Temperaturen nur noch wenig zu ändern. Verformt man eine solche Legierung bei Raumtemperatur, dann nimmt der Widerstand zu, und der Temperaturkoeffizient wird negativer. Durch Zulegieren von Zink zu diesen Kupfer-Nickel-Legierungen wird der negative Temperaturkoeffizient kleiner und schließlich positiv.

H. A. Schell, Nürnberg, diskutierte elektrische Eigenschaften von Halbleiter-Korngrenzen. Germanium-Bikristalle mit einem Neigungswinkel von 15 bis 30 ° wurden hergestellt und die Orientierung der Korngrenze, der Neigungswinkel der Kristalle, die Fehler der Korngrenze und die Versetzungsdichte der Kristalle bestimmt. Die Halbleiterparameter, elektrischer Widerstand und Diffusionslänge der Minderheits-Ladungsträger ändern sich an der Korngrenze stark. Quer zur Korngrenze wird der Widerstand erhöht, die Diffusionslänge erniedrigt. Diese Mittelwinkelkorngrenze in Germanium bildet einen p-leitenden Bereich von nur 10^{-6} cm Breite, so daß sich npn-Halbleiterelemente mit extrem dünner p-Zwischenschicht herstellen lassen. Von den Korngrenzen-(KG)-Bauelementen wird die KG-Photozelle bereits gefertigt.

Flüssige Metalle, u. a. Aluminium, Kupfer und Silber, verdampfte B. Ilchner, Essen, im Druckbereich von 10^{-5} Torr bis Atmosphärendruck. Unterhalb eines kritischen Wertes (etwa 10^{-2} Torr, abhängig vom Metall) beeinflußt das Inertgas die Verdampfung nicht mehr. Bei höheren Drücken macht sich die Streuwirkung der Argon-Atome in einem ausgeprägten Abfall der Verdampfungsgeschwindigkeit bemerkbar. Dieser Abfall wird oberhalb einiger 10 Torr abgeschwächt, da der bis dahin diffusionsbestimmte Stofftransport durch Konvektion des Inertgases abgelöst wird. Diese Konvektionsvorgänge sind durch die starken Temperaturgradienten im Vakuumofen bedingt.

E. Wittig, München, bestimmte die Bildungswärmen von Aluminium-Mischkristallen mit Silber und Zink. Im System Aluminium-Zink liegt der kritische Punkt bei derselben Valenzelektronen-Konzentration wie der Knick in der Phasengrenze im System Aluminium-Silber. Beide Erscheinungen lassen sich nach Raynor durch den Einfluß der $N(E)$ -Kurve des Aluminiums deuten. Die Bildungswärmen beider Mischkristalle sind positiv. Sie gehen bei 10 Atom-% Ag und 20 Atom-% Zn, also bei derselben Valenzelektronen-Konzentration, durch ein Maximum, das etwa bei der halben Konzentration des Knickpunktes bzw. kritischen Punktes liegt. Im Bereich des Knickpunktes bzw. kritischen Punktes zeigen die Bildungswärmen lediglich einen linearen Abfall nach negativeren Werten. Der Verlauf der freien Enthalpie ergibt sich aus dem positiven Maximum der Bildungswärme, dessen Lage offensichtlich durch die Valenzelektronen-Konzentration gegeben ist. [VB 353]

Gaschromatographisches Symposium

8. bis 18. Juni 1960 in Edinburgh

Dieses dritte von der „Gaschromatographischen Diskussionsgruppe“ veranstaltete Symposium erreichte nicht mehr ganz das Niveau der vorhergehenden in London (1956) und Amsterdam (1958). Dies war keinesfalls die Schuld der vorzüglichen Organisation. Es scheint vielmehr, als ob die lawinenartige Entwicklung der allgemeinen Grundlagen der Gaschromatographie im letzten Jahrzehnt heute zu einem gewissen Abschluß gelangt ist. Offensichtlich treten wir nun in eine Periode des Ausbaues und der Ausweitung ein. Nichtsdestoweniger oder vielleicht gerade deshalb nehmen das allgemeine Interesse und die Verbreitung noch weiter stark zu, wie die Teilnahme von rd. 600 Personen zeigte. Es ist allerdings zu fragen, ob diese Teilnehmerzahl für ein Symposium nicht bereits zu hoch ist und eine rege Diskussion und engere Kontakte eher hemmt als fördert. Vielleicht wäre es auch zweckmäßig den Zeitraum zwischen den Symposien auf 3 Jahre auszudehnen. Leider war unter den 30 Vorträgen nur ein Beitrag aus Deutschland.

Wie zu erwarten, konzentrierte sich ein großer Teil des Interesses auf die Ionisationsdetektoren (5 Vorträge), und es hatte den Anschein, als ob es zwei Arten von Chemikern gäbe: Anhänger des Flammen- und Verfechter des Argon-Detektors. Die Standpunkte waren so verschieden, daß es nicht gelang eine gemeinsame Basis für eine Diskussion zu finden.

Enttäuschend war, daß der angekündigte Vorstoß der Gaschromatographie in das Gebiet höherer Temperaturen ausgeblieben ist. Die Theorie und Praxis hochwirksamer gepackter Säulen ist schon in Amsterdam ausführlich behandelt und im Hinblick auf analytische Trennungen zu einem gewissen Abschluß gebracht worden. Die gaschromatographische Stofftrennung im präparativen Maßstab wurde in Edinburgh weitgehend geklärt (2 Vorträge). Enttäuschend für allzu Hoffungsvolle war das Ergebnis in bezug auf die Probemengen, die in einem Arbeitsgang gewinnbar sind. Nicht weniger als sieben Vorträge befaßten sich mit Kapillarsäulen. Für alle, die noch mit den Schwierigkeiten einer reproduzierbaren Herstellung von Kapillarsäulen kämpfen, war es erfreulich zu hören, daß die Fa. Perkin Elmer begonnen hat, derartige Säulen mit garantiert 3000 theoretischen Böden pro Meter in den Handel zu bringen. Leider wurde das so wichtige Thema der Injektion kleiner Probemengen, wie sie für Kapillarsäulen notwendig sind, nicht behandelt. Daß das Interesse für neue stationäre Phasen noch immer groß ist, zeigten vier Vorträge. Das Hauptanwendungsgebiet der Gaschromatographie ist nach wie vor die Öchemie. Daneben findet sie in steigendem Maß Eingang in die Chemie der Aromastoffe und auch die Ausdehnung auf die Medizin wurde verwirklicht. Bekanntlich wird an vielen Stellen an der An-

wendung der Gaschromatographie zur Prozeß-Kontrolle gearbeitet, doch wurde darüber nicht berichtet.

Ionisationsdetektoren

Durch die Ionisationsdetektoren, mit den beiden Ausführungsarten Flammen- und Argon-Detektor, ist die Empfindlichkeit der Anzeige um wenigstens 4 Zehnerpotenzen erhöht worden. Allerdings mußte man diese Verbesserung mit einer beträchtlichen Vergrößerung des apparativen Aufwandes erkaufen. In Edinburgh ist endgültig klar geworden, daß der Ausschlag eines Ionisationsdetektors nicht von der Konzentration im Detektor, sondern vom Mengenstrom (= Menge/Zeit), der in den Detektor eintritt, abhängt. Die Ionenausbeute und damit die Empfindlichkeit und Nachweisgrenze ist beim Argon-Detektor größer als beim Flammendetektor, allerdings auch der instrumentelle Aufwand. Ein Vergleich der beiden Detektoren in dieser Hinsicht wird dadurch erschwert, daß beim Argon-Detektor die Ionenausbeute auf die Moleküle, beim Flammen-Detektor auf die vorhandenen C-Atome bezogen wird. Nicht ganz beantwortet wurde bei beiden Detektoren die Frage nach der maximal erreichbaren Empfindlichkeit und der Konzentration bis zu der die Anzeige linear ist. Im übrigen ist der Flammen-Detektor leichter zu bauen und wesentlich betriebssicherer als der Argon-Detektor, der große Erfahrung verlangt. Auch wirkt sich beim Argon-Detektor die Anwesenheit von Wasser ungünstig aus; seine Empfindlichkeit gegen niedere Kohlenwasserstoffe ist nicht sehr hoch. Andererseits gibt es den Argon-Detektor in mehreren Ausführungsarten, und er ist daher anpassungsfähiger als der Flammen-Detektor, von dem es nur einen Grundtyp gibt. Wie *Desty* eindeutig und klar gezeigt hat, müssen auch bei Ionisationsdetektoren, wie bei allen anderen Anzeigegegeräten, vielleicht mit Ausnahme der Gasdichtewaage, für die quantitative Auswertung Eichfaktoren bestimmt werden.

Kapillare und präparative Säulen

Die Entwicklung der Kapillar-Säulen ist eng verknüpft mit jener der hochempfindlichen Ionisationsdetektoren. Die hohe Trennwirkung der Kapillarsäulen wird bekanntlich nur mit sehr kleinen Probemengen (Größenordnung 1 µg und weniger) erreicht.

Obwohl bei Kapillarsäulen eine größere lineare Geschwindigkeit des Trägergases angewendet wird als bei gepackten Säulen, ist die Raumgeschwindigkeit sehr klein und dies erfordert ein entsprechend kleines Totvolumen des Detektors. Beide Bedingungen, genügend große Empfindlichkeit zur Anzeige sehr kleiner Probemengen und kleines Totvolumen, werden von den neuen Ionisationsdetektoren so gut erfüllt, daß eine Beschränkung jetzt nur mehr im elektronischen System liegt. Bei gepackten Säulen aber werden die bisher üblichen Detektoren auch jetzt noch mit Vorteil verwendet.

Als Material für die Kapillaren dienen nicht nur Metalle und Metall-Legierungen, sondern auch Glas und Kunststoffe wie Nylon und [®]Teflon. Die Vorbehandlung der Kapillaren ist sehr wichtig, um beim Überziehen mit Flüssigkeit eine gleichmäßige Bedeckung zu erreichen. Überhaupt ist die Herstellung überzogener Kapillaren noch nicht ganz einfach. Besonders darf man sich durch unbefriedigende Resultate mit frisch hergestellten Säulen nicht abschrecken lassen, da Kapillarsäulen ihre hohe Wirksamkeit erst nach tagelanger Alterung erreichen. Meist werden Kapillaren mit 0,2 mm Innendurchmesser verwendet und mit Flüssigkeitsfilmen von einigen Zehntel bis 1 µ Dicke überzogen, obwohl die bisher entwickelte Theorie keine Aussagen über das Optimum dieser Werte liefert. Mit Hilfe der Kapillarsäulen sind nicht nur sehr hohe Trennleistungen erreichbar, sondern auch sehr schnelle Analysen möglich. So wurden auf dem Symposium Chromatogramme gezeigt, bei denen auf der Zeitachse Sekunden statt wie üblich Minuten aufgetragen waren. *Scott* hat deshalb statt eines Schreibers einen Kathodenstrahloszillographen verwendet und so u. a. eine Lösung für die elektrische Trägheit des Anzeigesystems gefunden.

Ein eigenes Problem ist die genaue Aufgabe der Proben von 1 µg und weniger. Das heute verwendete System des Aufspaltens des Gasstromes stellt noch keine befriedigende Lösung dar und ist eine der Ursache dafür, daß die Kapillarsäulen für genaue quantitative Analysen noch ungeeignet sind. Da sehr hohe Trennleistungen nur mit sehr kleinen Probemengen erreicht werden können, folgt andererseits, daß mit relativ großen Proben nur geringere Trennwirkungen möglich sind. Trotzdem sind 500 Trennstufen pro Meter bei einer gepackten Säule mit 75 mm Durchmesser erreichbar. Allerdings betrug die Probemenge auch nur 1 ml Pentan und das bedeutet, daß auf einen Teil des Querschnittes, der einer analytischen Säule entspricht, eine Probe von nur 1/2 mg entfiel.

Identifizierung

Obwohl die Gaschromatographie vorwiegend ein Trennverfahren ist, bietet sie auch Möglichkeiten zur Identifizierung von

Stoffen. Ein Beispiel dafür war ein Vortrag über die Strukturaufklärung von Kohlenwasserstoffen. Wie bekannt lassen sich mit Diazomethan Methylen-Gruppen in Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen einschieben und diese Methylierung ist eine reine Zufallsreaktion, d. h. alle C-H-Bindungen reagieren gleich schnell. Die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte eröffnet zwei Möglichkeiten. Erstens läßt sich die Struktur des Ausgangsstoffes aufklären, da die Anzahl und das Mengenverhältnis der Endprodukte nur davon abhängen. Liefert z. B. ein C₈-Alkan vier C₉-Alkane im Mengenverhältnis 9:6:2:1, so war der Ausgangsstoff 2.2.4-Trimethyl-pentan. Zweitens können dabei sonst schwer zugänglicher Kohlenwasserstoffe entstehen und deren Retentionsdaten auf diese Weise ermittelt werden.

Die Kombination der Gas-Chromatographie mit einem Massenspektrometer ist nicht neu. Elegant aber ist eine Technik, bei der das Massenspektrometer auf eine bestimmte Masse festgelegt und gleichzeitig mit dem Chromatographen die Intensität dieser Masse gemessen wird. Dies wurde auf dem Symposium sehr schön demonstriert und dabei vielleicht erstmalig gezeigt, daß ein Massenspektrometer genügend empfindlich gemacht werden kann, um zusammen mit einer Kapillarsäule verwendet zu werden.

Lovelock hat nachdrücklich klar gemacht, daß es nicht nur einen, sondern eine ganze Familie von Argon-Detektoren gibt und daß diese so betrieben werden können, daß sie zur Identifikation (*electron affinity spectroscopy*) geeignet sind.

Thermodynamik, Hochtemperatur, anorganische Stoffe, Instrumente, Medizin

Einer der Vorträge betraf die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Benzol und Cyclohexan in Di-(3.5.5-trimethylhexyl)-phthalat bei verschiedenen Temperaturen. Dabei wurde gezeigt, daß die Gaschromatographie eine gute experimentelle Methode zum Studium verdünnter Lösungen darstellt. Eine andere Mitteilung betraf die Trennung der 18 isomeren Octane in 17 Banden. Dies wurde in einer Kapillarsäule mit Squalan erreicht und es ist sehr bemerkenswert für dieses nahezu ideale gasförmig-flüssige System unpolärer Stoffe, daß die Reihenfolge der Eluierung temperaturabhängig ist.

Durch Anwendung höherer Temperaturen ist es gelungen, die Gaschromatographie bis zu ziemlich hohen Molekulargewichten auszuweiten. Es wurden Chromatogramme von Kohlenwasserstoffen bis C₆₀ gezeigt.

Das Gebiet der anorganischen Chemie wird von der Gaschromatographie langsamer als eigentlich zu erwarten war erobert. Einige Vorträge befaßten sich mit der Trennung von Metallhalogeniden mit Hilfe von gepackten Säulen, der Analyse von Nichtmetallhalogeniden durch Kapillarsäulen, der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Stickoxyde enthaltenden Gasgemischen und der Analyse von korrodierenden anorganischen Gasen.

Während von den Ausführungsarten der Gaschromatographie die Eluierungstechnik heute ganz überwiegend das Feld beherrscht, wurde in Edinburgh auch eine Arbeit über die Frontalanalyse vorgetragen. Besonders erwähnenswert war das Detektorsystem (basierend auf Wärmeleitfähigkeit oder Flammenionisation), welches nicht das übliche Stufendiagramm einer Frontalanalyse, sondern dessen differenzierte Form liefert. Dadurch erhält man, wie bei einem normalen Eluierungschromatogramm, eine Folge von Glockenkurven. Großes Interesse verdient ein neuer Integrator, der auf dem Symposium bekanntgemacht wurde und der die völlige Automation einer gaschromatographischen Analyse erlaubt.

In der Medizin beginnt sich die Gaschromatographie ein neues Reich zu erobern und davon berichtete ein Vortrag über die Kontrolle der Atemluft in der Narkose. Es handelte sich dabei hauptsächlich um die Bestimmung von Sauerstoff, Kohlendioxyd, Stickoxyden, Äther, Cyclopropan und Halothanen[®]; sie kann in einigen Minuten bewältigt werden. Dadurch werden wohl ältere Methoden (nach *Van Slyke*, *Haldane*, *Scholander* und *Warburg*) verdrängt, da die Gaschromatographie genauer, schneller und billiger arbeitet.

Die Vordrucke für das Symposium enthielten einen Abschnitt über vorläufige Empfehlungen für die gaschromatographische Nomenklatur in den Hauptsprachen Englisch, Französisch und Deutsch. Diese Empfehlungen sind von einer im Rahmen der IUPAC gebildeten Kommission ausgearbeitet und auf dem Symposium selbst nicht diskutiert worden. Man kann sich vielleicht im Deutschen manche Bezeichnung durch eine bessere ersetzt denken, soll aber nicht außer acht lassen, daß man offensichtlich bemüht war, für die einzelnen Begriffe ähnliche Namen in den verschiedenen Sprachen zu finden und das ist sicher sehr zu begrüßen. Das Begriffssystem selbst ist klar herausgearbeitet. [VB 347]