

Die Absorptions-Flammenphotometrie in der analytischen Chemie

Von Doz. Dr. W. LEITHE

Hauptlaboratorium der Österreichische Stickstoffwerke AG. Linz/Donau

Die Absorptions-Flammenphotometrie beruht auf der Absorption einer eingestrahlten Emissionslinie der zu bestimmenden Atomart durch die in einer Flamme gebildeten freien Atome. Es wird eine Übersicht über experimentelle Grundlagen und Anwendungen zur Bestimmung verschiedener Metalle gegeben.

Grundlagen

Die Absorptions-Flammenphotometrie gehört zu denjenigen instrumentellen Analysenmethoden, welche erst spät Eingang in die analytische Praxis gefunden haben, obwohl ihre physikalischen Grundlagen schon lange bekannt sind. So verdanken die vor fast 150 Jahren entdeckten *Fraunhoferschen* Linien ihre Entstehung den in der Chromosphäre der Sonne vorhandenen freien Atomen, welche bestimmte Frequenzen des aus dem Inneren der Sonne eingestrahlten Lichtes absorbieren. Diese Linien, welche sich auch im Emissionsspektrum der betreffenden Elemente finden, fehlen in dem auf der Erde aufgenommenen Sonnenspektrum und konnten zur Identifizierung dieser Elemente in der Sonne dienen.

Anwendungen dieser Erscheinung zur praktischen Analyse irdischer Elemente finden sich in der Zwischenzeit nur vereinzelt. So können nach *T. T. Woodson*¹⁾ geringe Mengen Quecksilberdampf in Luft durch Messung der durch die Quecksilberatome hervorgerufenen Absorption von eingestrahltem Quecksilberlicht gemessen werden.

Da die Atome, deren Konzentration man mittels Absorption bestimmen will, nur durch ganz bestimmte Frequenzen des eingestrahlten Lichtes angeregt werden, die den aus der Spektralanalyse bekannten Emissionslinien (Resonanzlinien) entsprechen, benötigt man zur absorptionsflammenphotometrischen Bestimmung eines Elementes eine Lichtquelle, welche die gewünschte Frequenz in genügender und konstanter Intensität enthält. Diese Forderung ist derzeit durch Ausblenden aus einem kontinuierlichen Spektrum nicht erfüllbar. Man verwendet daher individuelle Lichtquellen, bei welchen diese Resonanzlinien durch die be-

treffende Atomart emittiert werden. Für Quecksilber und die Alkalimetalle können hierzu die bekannten Metaldampflampen dienen. Eine wesentliche Erweiterung der Methode auf zahlreiche andere Metalle ist durch die Herstellung der Hohlkathodenlampen (Abb. 1) möglich geworden, deren Anwendung erstmals von *A. Walsh*²⁾ vorgeschlagen wurde. *Walsh* hat die theoretischen Grundlagen und die Apparaturen für diese Methode entwickelt³⁾.

Die Hohlkathodenlampen sind mit Edelgas gefüllte Entladungslampen, deren Kathode aus demjenigen Metall angefertigt ist, das in der Probe bestimmt werden soll. Zum Anschluß an das Stromnetz sind Stabilisier-Organe nötig, welche den Strombedarf (etwa 10–30 mA bei etwa 500 V Spannung) während der Dauer der Analyse in ausreichender Konstanz liefern. Hohlkathodenlampen werden z. B. von Hilger & Watts serienmäßig für mehr als 20 Einzelelemente hergestellt, doch können auf Wunsch auch Legierungen spezieller Zusammensetzung eingebaut werden.

Um die zu bestimmenden Elemente in den atomaren Zustand überzuführen, bedient man sich der in der Emissions-Flammenphotometrie üblichen Flammen (z. B. Acetylen-Luft oder Leuchtgas/Luft), in welche die Probe als Lösung gleichmäßig versprüht wird. Die Lichtintensitäten werden photoelektrisch gemessen. Die ganze Apparatur ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

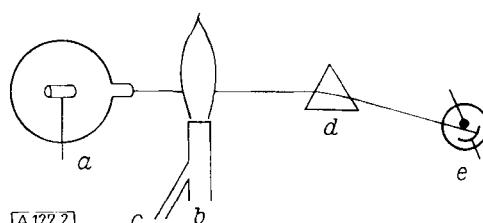


Abb. 2. Schema der Apparatur. a) Hohlkathodenlampe, b) Brenner, c) zum Zerstäuber, d) Monochromator, e) Photozelle

Von dieser Anordnung gibt es bereits zahlreiche Varianten. Da man nur die Absorption des eingestrahlten Lichtes ohne Störung durch die gleichzeitige Emission der Flamme messen will, trachtet man, diese Emission möglichst auszuschalten. *Walsh* sieht hierzu zwischen Hohlkathodenlampe und Flamme eine rotierende Blende vor, die das eingestrahlte Licht in Wechsellicht verwandelt. Aus der Photozelle wird nur die Wechselspannung der Frequenz der Blende verstärkt, während die durch die Flamme erzeugte Gleichspannung unverstärkt und daher unwirksam bleibt.

Die Firma Hilger verzichtet in ihrer Apparatur (Abb. 3) auf die Verwendung von Wechsellicht und bewirkt eine weitgehende Ausschaltung der Emission der Flamme auf optischem Weg, indem die Lampe auf den Spalt des Spektralphotometers scharf eingestellt, die Flamme aber defokussiert ist.

¹⁾ T. T. Woodson, Rev. sci. Instruments 10, 308 [1939]. Vgl. auch A. E. Ballard u. C. W. D. Thornton, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13, 893 [1941]; H. van Suchtelen, Warmoltz u. Wigginck, Philips techn. Rev. 11, 91 [1949].

²⁾ A. Walsh Spectrochim. Acta 7, 108 [1955].
³⁾ B. J. Russel, J. P. Shelton u. A. Walsh, ebenda 8, 317 [1957]; G. F. Box u. A. Walsh, ebenda 16, 255 [1960].

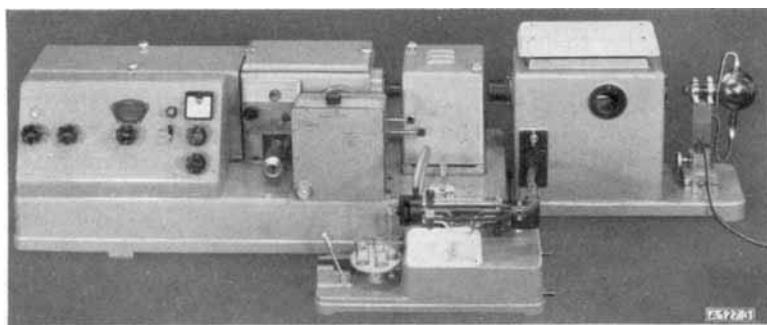


Abb. 3. Gesamtansicht eines Absorptions-Flammenphotometers.
(Photo: Fa. Hilger & Watts)

Als Flamme wird meist die Acetylen/Luft-Flamme vorgezogen (s. u.). Mit der horizontalen Länge der Flamme wächst die Empfindlichkeit des Meßverfahrens. Neben einfachen Rundbrennern verwendet man daher auch Langbrenner von z. B. 10 cm Flammenlänge. Durch mehrfache Reflexion des durch die Flamme gehenden Lichtes kann die Meßempfindlichkeit auf ein Vielfaches gesteigert werden.

Als Monochromatoren dienen in der Regel Prismengeräte aus Quarz; sie beschränken die Messung der Absorption auf die entsprechende Resonanzlinie, zumal die Hohlkathodenlampen neben den Linien der Hohlkathode auch das Spektrum des Füllgases (Edelgas) aussenden. In Fällen linienärmer Spektren (z. B. Natrium) genügt anstelle des Monochromators ein selektives Lichtfilter.

Zur Versprühung der Probe und Einführung in die Flamme dienen die aus der Emissions-Flammenphotometrie bekannten Vorrichtungen.

Die photoelektrische Anzeige geschieht grundsätzlich mit Photozellen, wobei in der Regel analog der Absorptions-Spektralphotometrie ein Extinktionswert E abgelesen wird, welcher meist linear mit der Konzentration des Elementes ansteigt. Verwendet man hierzu eines der üblichen UV-Spektralphotometer, welche sowohl den Monochromator als auch die Photozelle samt allem elektronischen Zubehör enthalten, so stellt man als 100 % Durchlässigkeit den Wert ein, den man bei Einführung von destilliertem Wasser in die Flamme erhält, als 0 % Durchlässigkeit den Dunkelstrom, führt hierauf die Probenlösung in die Flamme ein und liest unmittelbar die Extinktion

$$E = \log \frac{I_{\text{Wasser}}}{I_{\text{Probe}}}$$

ab.

An Stelle der Photozelle können auch Sekundärelektronenvervielfacher verwendet werden, die ihrerseits wieder einen Kondensator aufladen⁴⁾. Man kann so über längere Zeit (z. B. 30 sec) integrierend einen momentane Schwankungen ausgleichenden Wert erhalten und dadurch die Reproduzierbarkeit steigern.

Statt den Bezugswert immer wieder mit destilliertem Wasser zu suchen, hat Menzies⁵⁾ vorgeschlagen, am Monochromator einen Doppelspalt und zwei Photozellen anzubringen und gleichzeitig neben der absorbierten Resonanzlinie eine zweite, in der Flamme nicht absorbierte Linie einzustellen, die als Nullwert dient. Damit wird die Möglichkeit einer automatisierten Bestimmung eröffnet.

Abweichend von diesen Arbeitsweisen beschreiben Malmstadt und Chambers⁶⁾ eine Anordnung zur Bestimmung von Alkalien (Natrium und Kalium). Sie führen in rascher Aufeinanderfolge abwechselnd die Probenlösung und eine Testlösung in die Flamme ein. Die Testlösung wird während der Bestimmung mit Hilfe einer konzentrierten Stammlösung aus einer Bürette in kleinen Portionen aufkonzentriert, bis Probe und Testlösung an einem als Null-Instrument ausgebildeten Detektor (Cadmiumsulfid-Photowiderstandszelle) gleiche Absorption zeigen. Im Falle der Alkalien genügen zur Fernhaltung von Licht unerwünschter Wellenlänge Interferenzfilter.

Einfluß der Flamme und der störenden Nebenelemente

Hinsichtlich des Einflusses der Flammtemperatur auf die Empfindlichkeit des Verfahrens sowie auf das Auftreten eventueller Störwirkungen von Nebenelementen, wie sie in der Emissions-Flammenphotometrie sehr verbreitet sind, liegen in der Literatur optimistische Meinun-

gen vor. An sich ist verständlich, daß zur Bildung einer für die Bestimmung genügenden Anzahl freier Atome eine niedrigere Flammtemperatur ausreichend ist, als bei der Emission zur thermischen Anregung dieser Atome. Tatsächlich kann man bei der relativ niedrigen Temperatur der Leuchtgas/Luft-Flamme zahlreiche Elemente mit ausreichender Empfindlichkeit durch Absorptions-Flammenphotometrie bestimmen, darunter solche wie Zink, die sich durch Emission nur schwer bestimmen lassen.

Anders zu beurteilen ist die Frage, ob diese niedrigen Temperaturen genügen, um Störwirkungen von Fremdelementen auf die Ausbildung des atomaren Zustandes des zu bestimmenden Elementes auszuschalten. Dies ist nun leider häufig nicht der Fall. Bei einigen wichtigen Elementen, insbesondere bei Magnesium und Calcium, treten in der Leuchtgasflamme Störeffekte auf, die bei den höheren Temperaturen der Acetylenflamme nicht oder nur vermindert in Erscheinung treten. Dem Acetylen gebührt in solchen Fällen der Vorzug (s. u.).

Auch der Ort der Flamme, welchen der Lichtstrahl der Hohlkathodenlampe durchläuft, ist in Bezug auf die räumliche Verteilung der freien Atome von Bedeutung. In der Regel liefert der Raum unmittelbar über dem inneren Flammenkegel die stärksten Absorptionen, doch ist an diesen Stellen auch die Empfindlichkeit gegen StörElemente am größten; diese Beobachtung machen wir bei Magnesiumbestimmungen mit der Leuchtgasflamme⁷⁾ und David⁸⁾ bei Calcium mit der Acetylen/Luft-Flamme.

Die chemische Zusammensetzung der Flammengase ist sowohl auf die Empfindlichkeit des Verfahrens als auch auf die Störwirkung der Fremdelemente von Einfluß. Willis⁹⁾ stellte in der reduzierenden Atmosphäre einer mit Acetylen übersättigten Flamme ein Maximum an Absorptionswirkung des Calciums fest; ferner wechselt die Störwirkung organischer Nebenbestandteile mit dem Acetylen/Luft-Verhältnis der Flamme. David¹⁰⁾ konnte bei der Bestimmung des Molybdäns, die bisher als zu unempfindlich gelten hatte, eine Steigerung der Empfindlichkeit von über 50 ppm in der normalen Flamme auf 0,5 ppm in der reduzierenden Flamme durch Anwendung einer mit Acetylen übersättigten Acetylenflamme erreichen.

Die Störwirkung von Nebenelementen ist im allgemeinen wesentlich geringer als bei der Emissions-Flammenphotometrie und sonstigen emissions-spektralanalytischen Verfahren. Wie dies bei den einzelnen Bestimmungsverfahren ausführlicher diskutiert wird, sind einzelne Elemente, z. B. Zink, manche Edelmetalle und, soweit aus den bisher vorliegenden Unterlagen ersichtlich, Eisen und Mangan, weitgehend störungsfrei meßbar. Über die Beseitigung von Störwirkungen der Nebenelemente bei der Bestimmung des Magnesiums und Calciums s. u.

Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Genauigkeit

Die Empfindlichkeit hängt in erster Linie von dem Resonanzverhalten des Atoms gegenüber der eingestrahlten Resonanzlinie ab. Man wählt daher unter den bekannten Emissionslinien des Elementes diejenige Grundlinie aus, die das günstigste Resonanzverhalten erwarten läßt. Meist ist es die stärkste Emissionslinie, doch erweisen sich insbesondere bei komplizierteren Spektren bisweilen Resonanzlinien als geeigneter, die in der Emission nicht als stärkste Linie auftreten.

Tabelle 1 enthält für 16 Elemente Angaben über deren Erfassungsgrenze nach Menzies⁵⁾, ferner die Extinktionswerte aus Lösungen von 10 ppm des Elements (nach Angaben verschiedener Autoren) zur Kennzeichnung der Stetigkeit der Meßkurven.

⁷⁾ W. Leithe u. A. Hofer, Mikrochim. Acta 1961, 268.

⁸⁾ D. W. David, Analyst 84, 536 [1959].

⁹⁾ J. B. Willis, Spectrochim. Acta 16, 259 [1960].

¹⁰⁾ D. W. David, Nature [London] 187, 1109 [1960].

	Erfassungsgrenze [ppm] ¹⁾	Extinktion bei 10 ppm	Resonanzlinie [A°]
Ag	0,1	0,2 ¹¹⁾	3281
Au	0,5	0,05 ¹¹⁾	2428
Ca	2	0,45 ⁹⁾	4227
Co	5	0,2 ¹⁸⁾	2407
Cu	1	0,1 ⁵⁾	3248
Fe	2	0,2 ¹⁸⁾	2483
Mg	0,1	0,25 ⁷⁾	2852
Mn	1	0,3 ¹⁸⁾	2795
Ni	5	0,2 ¹⁸⁾	2320
Pd	2	0,05 ¹¹⁾	2476
Pt	10	0,004 ¹¹⁾	2659
Rh	2	0,02 ¹¹⁾	3435
Sr	2		4607
Zn	0,1	0,4 ⁴⁾	2138
Na	0,1		5890
K	0,1		7665

Tabelle 1. Erfassungsgrenzen und Extinktionen

Die Empfindlichkeit kann weiter durch apparative Maßnahmen gesteigert werden, von denen die Verlängerung des Lichtweges in der Flamme bereits erwähnt worden ist.

Wenn es sich nicht speziell um die Erfassung kleinsten Konzentrationen handelt, ist bisweilen eine weniger empfindliche, aber gut reproduzierbare Anordnung zweckmäßiger, um bei Vorliegen höherer Konzentrationen wegen der allzu hohen Extinktionen nicht zu weit verdünnen zu müssen. Im allgemeinen empfiehlt es sich, bei Extinktionen unter 0,4 zu messen, da im höheren Extinktionsbereich die Meßkurven häufig stärker gekrümmmt werden und flacher verlaufen.

Die Reproduzierbarkeit hängt von zahlreichen Umständen ab: der Konstanz der Lichtquelle und der Flamme bzw. dem konstanten Gasdurchsatz, der Konstanz der in der Zeiteinheit in die Flamme eingeführten Probemenge sowie der Reproduzierbarkeit der lichtelektrischen Messung. Wie unten näher ausgeführt, können Reproduzierbarkeiten als Standard-Abweichungen der Extinktion von 0,0005 bis 0,001 ohne besondere Schwierigkeit erzielt werden¹¹⁾.

Die Absorptions-Flammenphotometrie ist keine Absolutmethode, deren Ergebnisse auf Grund feststehender Gesetzmäßigkeiten errechnet werden können; vielmehr bedient man sich zur Analyse empirisch erhalten Eichkurven oder Eichwerte, deren Herstellung allerdings meist wesentlich einfacher als sonst in der Spektroskopie ist. Vielfach kommt man mit Eichkurven bzw. Interpolationswerten aus, denen nötigenfalls die eine oder andere der bei der Analyse erforderlichen Hilfsstoffe zugesetzt wird, sofern diese auf die Lage der Eichpunkte einen Einfluß haben.

Die Genauigkeit der Analyse von Proben gleicht der Reproduzierbarkeit, wenn die Proben nur noch Stoffe enthalten, welche sich gemeinsam mit den Eichsubstanzen als ohne Einfluß auf das Meßergebnis erwiesen haben. Zur Prüfung der Resultate an komplizierteren Gemischen, deren eventuelle Störwirkung man bei der Herstellung der Eichkurve nicht berücksichtigen konnte, ist man auf Vergleichsanalysen auf Grund von herkömmlichen Analysenmethoden angewiesen, wobei etwa auftretende Differenzen naturgemäß auch die Streuungen der verwendeten Testanalysen beinhalten. Diesbezügliche Studien liegen bisher insbesondere bei Zink, Magnesium und Kupfer vor (siehe unten).

Bestimmung einzelner Elemente

Alkalien

*Malmstadt und Chambers*⁶⁾, deren Verfahren bereits beschrieben wurde, bestimmten 1 bis 100 ppm Na und K und erhielten sehr genaue Werte (Variationskoeffizient 0,1 bis 0,5%). An Störeffekten wird eine Verminderung der Na-

Absorption durch gleichzeitig in gleicher Menge vorhandenes Kalium erwähnt. Auch überschüssige freie Säure (Salzsäure und Schwefelsäure) beeinflussen die Absorption; man setzt sie daher der Testlösung in gleicher Konzentration zu.

*D. J. David*¹²⁾ beschreibt die Bestimmung von Natrium und Kalium in dem mit Ammoniumchlorid austauschbaren Anteil von Böden. Es wurden Natrium- und Kaliumdampflampen als Lichtquelle und Acetylen/Luft als Flamme angewandt. Überschüssiges Phosphat, Sulfat, Silicat und Aluminium beeinflußten die Absorption nicht. Als Erfassungsgrenzen in einer 2,7 cm breiten Flamme sind 0,1 ppm Natrium und 0,1 ppm Kalium angegeben.

Magnesium

Magnesiumbestimmungen bei Verwendung einer Acetylen/Luft-Flamme sind erstmalig von *J. E. Allan*¹³⁾ beschrieben worden. Natrium, Kalium, Calcium, Sulfat und Phosphat verursachten keine Störung, wohl aber Aluminium eine erhebliche Depression. Eingehende Untersuchungen zur Magnesium-Bestimmung in technischen Materialien wie Kalkstein, Gips, Zement-Rohmehlen und -Klinker wurden in unserem Laboratorium ausgeführt⁷⁾.

Hierbei zeigte sich, daß in der Leuchtgas/Luft-Flamme auch Sulfat und Phosphat die Absorption des Magnesiums verringerte. Erst als wir an Stelle des Leuchtgasbrenners eine Acetylen/Luft-Flamme (Brennerkopf zum Flammenphotometer der Fa. Lange, Berlin) anwandten, fielen die Störungen durch Phosphat und Sulfat fort. Aber auch die Störungen durch Aluminium ließen sich leicht durch Zusatz etwa der gleichen Menge Calcium (als Chlorid) beheben. Die Eichlösung kann somit mit reiner Magnesiumsalzlösung angesetzt werden, doch empfiehlt es sich, bei der Herstellung der Probelösungen immer den gleichen Säureüberschuß (0,6 n HCl) anzuwenden und den gleichen Säureüberschuß auch in der Eichlösung, die dann für alle Proben anwendbar ist, zuzusetzen.

Wir hatten bei Parallel-Ablesungen eine Standard-Abweichung von 0,0018 Einheiten der Extinktion (150 Doppelablesungen verschiedener Extinktionen, aus deren Abweichungen vom jeweiligen Mittelwert die Standard-Abweichung berechnet wurde) festgestellt, was bei einer Extinktion von 0,250, die 10 µg Mg je ml Lösung entspricht, einen Variationskoeffizienten von <1% ergibt. Dieser entspricht bei reinen Substanzen sowie bei nach anderen genauen Verfahren bestimmbaren Proben (Magnesiumband, Magnesiumsalzlösungen, Magnesium in Wässern) auch der Genauigkeit des Verfahrens.

Bei den genannten technischen Substanzen mit Mg-Gehalten von etwa 1–3%, die komplexometrisch im praktischen Laboratoriumsbetrieb bestimmt worden waren, ergab sich eine Standard-Abweichung von etwa 0,07%, welche aber nicht nur die Abweichungen des Absorptionsverfahrens, sondern auch die Fehler der naßchemischen Vergleichsbestimmung mit enthält.

Zur Herstellung der Probelösung, welche auch den als Silicat gebundenen Anteil des Magnesiums enthalten soll, empfehlen wir zweimaliges Abrauchen mit Flußsäure und konz. Schwefelsäure; in Zementen mit viel löslicher Kieselsäure muß letztere weitgehend entfernt werden, da sie eine allmähliche Verstopfung der Zerstäuberdüse bewirken würde. Hierzu dampfen wir mit konz. Salzsäure auf dem Sandbad zur Trockene, nehmen mit verd. Salzsäure bis zu einer Endkonzentration von 0,6 n auf und füllen auf ein bestimmtes Volumen auf. Eine Abtrennung von Störelementen (außer der Hauptmenge der Kieselsäure) ist demnach nicht nötig.

Das Verfahren läßt sich mit Vorteil auch zur Bestimmung des Magnesiums in Aluminiumlegierungen anwenden¹⁴⁾. Man kann durch Zusatz von Calcium in der zweieinhalbfaulen Menge des eingewogenen Aluminiums dessen Störwirkung ausgleichen. Es ist aber einfacher, die Störwirkung des Aluminiums in der Eichkurve unter der Annahme zu berücksichtigen, daß die gesamte Legierung nur aus Alu-

¹²⁾ *D. W. David*, ebenda 85, 495 [1960].

¹³⁾ *J. E. Allan*, ebenda 83, 466 [1958].

¹⁴⁾ *W. Leithe u. A. Hofer*, Mikrochim. Acta 1961, 277.

¹¹⁾ *R. Lockyer u. G. E. Hames*, Analyst 84, 385 [1959].

minium besteht. Wir konnten nämlich zeigen, daß die Störwirkung des Aluminiums auf die Absorption des Magnesiums nur etwa im logarithmischen Verhältnis zur Al-Konzentration ansteigt; 0,1 g einer 80 oder 99% Al enthaltenden Legierung auf 100 ml Probenlösung üben somit praktisch den gleichen Störeinfluß aus.

Die Legierungsproben werden in konz. Salzsäure gelöst, abge- raucht, mit 0,6 n HCl aufgenommen und auf 100 ml aufgefüllt und von Silicium bzw. SiO₂ abfiltriert. Sie können sofort gegen eine 0,6 n salzaure Eichlösung, die einen Zusatz von 0,1 g Al (als AlCl₃) enthält, gemessen werden. Vergleichsbestimmungen gegen naßchemische Verfahren ergaben bessere Übereinstimmung als oben; die Mg-Werte von 0,2–6% Mg enthaltenden Aluminium-Legierungen waren im Durchschnitt um 0,02% niedriger als die Vergleichsanalysen, die Differenz überschritt nur ausnahmsweise 0,05% (absolut).

Über Magnesiumbestimmungen in Pflanzen und Böden berichtet David^{12, 15}). Zur Beseitigung von Störungen bei Magnesium sowie bei gleichzeitig zu bestimmendem Calcium durch Phosphat, Sulfat und Aluminium setzt er 1500 ppm Strontium (als Chlorid) zu.

Mit der Magnesiumbestimmung im Blutserum ohne vorhergehende Veraschung hat sich in letzter Zeit Willis¹⁶) befaßt. Zur Unterbindung der Störwirkung durch die organischen Serumbestandteile, insbesondere Eiweiß, setzt er entweder ebenfalls Strontium oder noch besser 1% Dinatrium-Äthylendiamintetraacetat (EDTA) zu.

Calcium

Bei der Bestimmung des Calciums in Pflanzenmaterialien stellte David⁸) eine der Emissions-Flammenphotometrie entsprechende Störwirkung (Absorptions-Verminderung) durch Phosphat und Aluminium auch bei Anwendung der Acetylen/Luft-Flamme fest. Natrium und Kalium bewirkten dagegen eine deutliche Erhöhung der Absorption. Die Störwirkungen ließen sich durch Zugabe von 0,6% Magnesium (als Chlorid) und 2 Vol.-% Schwefelsäure beseitigen. Da die Störwirkung der Alkalien mit zunehmendem Alkali-gehalt einem konstanten Wert zustrebt, wird auf diesen Grenzwert durch Zusatz von 200 ppm Natrium (als Chlorid) und 1500 ppm Kalium (als Chlorid) eingestellt. Diese Zusätze werden sowohl bei den Proben als auch bei den Eichlösungen angewandt. Die Übereinstimmung mit Calciumbestimmungen nach bekannten Verfahren war ausreichend. Zugetestetes Calcium wird zu 93–105% wiedergefunden.

Zur Bestimmung des Calciums neben Natrium, Kalium und Magnesium in Bodenextrakten wendet David¹²) zur Beseitigung der Störungen einen Zusatz von 0,15% Strontium (als Chlorid) an. Auch hier wird ausreichende Übereinstimmungen mit Vergleichsmethoden bzw. Zutestungen erzielt.

Über die Bestimmung des Calciums neben Magnesium in Blutseren, der klinische Bedeutung zukommt, berichtete Willis⁹), wobei eine unmittelbare Bestimmung ohne vorhergehende Veraschung angestrebt wurde. Wie bei Magnesium dient zur Behebung der Störungen durch Phosphat und die organische Substanz ein Zusatz einer 2-proz. wässrigen Lösung von Dinatrium-äthylendiamintetraacetat. Die Übereinstimmung mit Vergleichsmethoden und das Ergebnis von Zutestungen ist auch hier befriedigend.

Zink

Über Zinkbestimmungen in Pflanzen hat David¹⁵) berichtet. Eingehend ist das Verfahren zur Analyse metallurgischer Proben von Gidley und Jones⁴) sowie Menzies⁵) beschrieben worden. Die Empfindlichkeit der Linie 2138 Å

ermöglicht zur Spurenanalyse eine niedrige Erfassungsgrenze (0,1 ppm); bei entsprechender Verdünnung lassen sich auch höhere Zink-Konzentrationen bestimmen. Nebenelemente stören nur wenig. Alkalien und Erdalkalien, Cu, Cd, Pb, Cr, Mn, Fe, Ag, Ti, Zr, P, Sb, B, Al, Bi, Co, Ni, As, Th und Sn erwiesen sich im Verhältnis 5:1000 als störungsfrei. Magnesium verursachte eine geringe, Silicium eine starke Absorptionsverminderung, die eine Abtrennung notwendig macht. Kupfer im Verhältnis 1 Zn:10000 Cu ergab ebenfalls eine geringfügige Verminderung, ebenso Aluminium im Verhältnis 1 Zn:2000 Al. Zirkonium erlaubte auch im Verhältnis 1 Zn:10000 Zr noch die hinreichend genaue Bestimmung von 0,01% Zn.

Überschüssige Salzsäure zeigte bei Anwendung der Leuchtgas/Luft-Flamme eine deutliche Störwirkung, die nach unseren Beobachtungen mit der Acetylen/Luft-Flamme kaum mehr feststellbar ist. Konzentrationen von bis zu 5 Vol.-% Schwefelsäure oder Salpetersäure sind ohne Einfluß.

Bei 27 Legierungen mit Zinkgehalten von 0,1 bis 1%, vereinzelt bis 15%, waren die Abweichungen von den Resultaten bekannter Methoden fast durchweg unter 0,02% (absolut). Zweifellos liegen bei Zink sowohl hinsichtlich Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Fehlen von Störwirkungen besonders günstige Umstände vor.

Edelmetalle

Lockyer und Hames¹¹) berichten über Bestimmungen von Silber, Gold, Palladium, Rhodium und Platin mit Hilfe der Standard-Apparatur der Fa. Hilger unter Verwendung der entsprechenden Hohlkathodenlampen. Als Flamme diente Stadtgas und Luft. Die Elemente zeigten eine sehr verschiedene Empfindlichkeit (vgl. Tabelle 1). Zumischung der vier anderen genannten Metalle zu dem zu bestimmenden Element ergab in keinem Fall eine Störwirkung, ebensowenig die Zumischung größerer Mengen Blei und Eisen.

In letzterem Falle muß bei der Bestimmung von Gold das Eisen dreiwertig vorliegen. Auch muß eine Zersetzung der Goldlösung an der Brennerspitze vermieden werden, was durch Wasserkühlung gelingt.

Die Standardabweichungen vom Mittelwert aus je 11 Ablesungen betragen zwischen $\pm 0,0005$ bis $0,0015$ Extinktions-Einheiten, woraus sich z. B. bei höheren Extinktionen von $E = 0,343 \pm 0,0015$ ein Variationskoeffizient von nur 0,5% ergibt.

Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel

Mit der Bestimmung dieser Metalle in Pflanzenmaterialien hat sich insbesondere Allan befaßt^{17, 18}). Die Empfindlichkeit der Anzeige ist zwar etwas geringer als z. B. bei Zink und Magnesium, für die meisten Zwecke jedoch ausreichend. K, Na, Mg, Ca und PO₄ zeigten auch im großen Überschuß keine Störwirkung auf Eisen und Mangan¹⁷), jedoch ist es wichtig, Art und Menge der zur Lösung der Probe nötigen Säure auch bei Herstellung der Eichkurve zu berücksichtigen. Als Variationskoeffizient wird ein Wert von etwa 8% bei Konzentrationen von 2,5 ppm und von 2% bei 75 ppm angegeben. Zugetestete Mengen von Fe und Mn zu Pflanzenmaterial wurden zu 97–104% wiedergefunden.

Die Empfindlichkeit der Anzeige für Kobalt (Linie 2407 Å) und Nickel¹⁸) (2320 Å) entspricht etwa der des Eisens (2483 Å) und Mangans (2795 Å). Über Störwirkungen liegen noch keine Angaben vor. Bestimmungen von Mangan und Nickel in Bronze erwähnt Menzies⁵).

Sonstige Metalle

Menzies⁵) beschreibt kurz die Bestimmung von Kupfer (und Blei) in Bronze. Er gibt sehr genaue Übereinstimmung ($\pm 0,1\%$) auch bei größeren Kupfermengen (bis 85%) mit

¹⁵) D. W. David, Analyst 83, 655 [1958].

¹⁶) J. B. Willis, Spectrochim. Acta 16, 273 [1960].

¹⁷) J. E. Allan, ebenda 10, 800 [1959].

¹⁸) J. E. Allan, Nature [London] 187, 1110 [1960].

den Ergebnissen chemischer Verfahren an. Die Eichkurve für Kupfer wird durch zugesetztes Blei nicht verändert.

David¹⁰) stellte fest, daß in einer an Acetylen bis zur beginnenden Gelbfärbung übersättigten Flamme auch Molybdän (ab 0,5 ppm) über die Linie 3132 Å bestimmt ist. Da diese Empfindlichkeit zur Spurenanalyse in Pflanzen nicht ausreicht, schlägt er das Verfahren zur Analyse von mit Spurenelementen versetzten Mischdüngern (45 g/Tonne) sowie von rostfreien Stählen vor.

Die Linie 4607 Å erlaubt nach David¹⁰) Strontium-Bestimmungen ab 0,05 ppm. Wegen der starken Störungen durch die in Pflanzenmaterialien zu erwartenden Nebenelemente wird zur Auswertung das Zutestungs-Extrapolationsverfahren (Zugabe verschiedener Mengen Strontium zur Probenlösung und lineare Extrapolation auf die zuwaagenfreie Lösung) vorgeschlagen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse und Erfahrungen bei der Anwendung der Absorptions-Flammenphotometrie lassen den Schluß zu, daß das Verfahren als eine wichtige Bereicherung der instrumentellen Analyse anzusehen ist, deren Bewährung auf zahlreichen Gebieten der praktischen Analyse mit Sicherheit erwartet werden kann. Mit der Emissions-Flammenphotometrie hat das Verfahren die rasche Herstellung der Analysenlösung unter Verzicht auf langwierige Trennverfahren gemein, ebenso die rasche und einfache Messung und Auswertung, insbesondere bei Serienanalysen. Als Vorteil gegenüber der Emissions-Flammenphotometrie ist die im allgemeinen wesentlich geringere Anfälligkeit gegen Störungen durch Nachbarelemente und damit vereinfachte Herstellung der Eichkurven festzustellen, wenn sich auch nicht in allen Fällen die anfangs gehegten Erwartungen bestätigt haben. Bei einzelnen Elementen, wie Magnesium und Zink, sind die Vorteile der Absorption gegenüber der Emission besonders auffallend.

Bezüglich der Breite der Anwendung ist zu erwarten, daß die Zahl der bestimmmbaren Elemente u. a. durch Vermehrung der im Handel befindlichen individuellen Hohlkathodenlampen noch zunehmen wird.

Bedeutet die Selektivität des Verfahrens durch die Einstrahlung individueller Frequenzen einerseits einen beträchtlichen Vorteil für die Bestimmung der einzelnen Metalle, so ist andererseits damit der Nachteil verbunden, daß die Bestimmung jedes Elementes eine eigene genau montierte und strom-stabilisierte Lampe erfordert, Simultananalysen daher zur Zeit noch erschwert sind. Es besteht die Hoffnung, daß kombinierte Hohlkathodenlampen geschaffen werden können, wie sie z. B. derzeit zur aufeinanderfolgenden Bestimmung von Kupfer und Zink vorliegen. Grundsätzlich können wohl schon jetzt bei erhöhtem apparativem Aufwand mehrere Elemente gleichzeitig in einer Flamme gemessen werden, wenn man für jedes Element einen eigenen, radial durch eine runde Flamme gehenden Lichtweg mit getrennten Lichtquellen, Monochromatoren und Detektoren vorsieht.

Eine weitere Beschleunigung von Serien-Analysen wäre dann gegeben, wenn es gelänge, an Stelle von Lösungen unmittelbar feste Proben als Pulver oder Pasten in die Flamme reproduzierbar einzuführen, wofür im Bereich der Emissions-Flammenphotometrie und Spektralanalyse bereits Vorschläge bekannt sind.

Schon jetzt bietet sich die Möglichkeit kontinuierlicher Absorptionsanalysen an, mit welchen die Konzentrationen durchfließender Lösungen registrierend gemessen und eventuell sogar geregelt werden können. Bei der Emissions-Flammenphotometrie ist dies bereits realisiert¹⁹).

Eingegangen am 14. November 1960 [A 127]

¹⁹⁾ R. Herrmann u. C. Th. J. Alkemade: Flammenphotometrie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 2. Aufl. 1960, S. 152.

Zuschriften

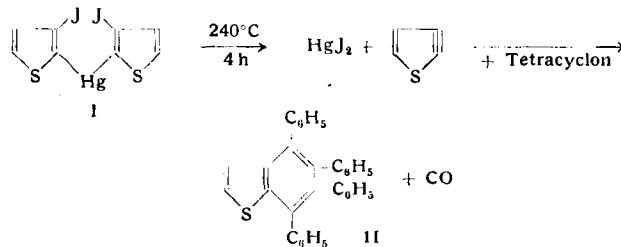
Über das intermediäre Auftreten von 2,3-Dehydrothiophenen

Von Prof. Dr. G. WITTIG und cand. chem. V. WAHL¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Bis-[3-jod-thienyl-(2)]-quecksilber (I) lieferte beim Erhitzen in Gegenwart von Tetracyclon neben wiedergewonnenem Tetracyclon 50 % Quecksilber-(II)-jodid und 9 % 4,5,6,7-Tetraphenylthionaphthen (II), F_p (korrig.) 206 °C. Die Struktur von II stützt sich auf Analyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie die große Ähnlichkeit der Verbindung mit 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin (F_p (korrig.) 204–205 °C) im Schmelzpunkt, IR- und UV-Spektrum.

Das intermediäre Auftreten von 2,3-Dehydrothiophenen nach folgendem Schema dürfte damit wahrscheinlich sein:



Die Photolyse von I wird untersucht.

Eingegangen am 26. Juni 1961 [Z 105]

¹⁾ Vgl. G. Wittig und H. F. Ebel, Angew. Chem. 72, 564 [1960].

Über neue Cyano-Komplexe des vier- und einwertigen Technetiums

Von Prof. Dr. W. HERR und Dipl.-Chem. K. SCHWOCHAU

Institut für Kernchemie der Universität Köln*)
und Kernforschungsanlage Jülich

Über anorganische Komplexe des Technetiums sind bisher nur relativ wenige Informationen bekannt geworden^{1,2)}.

Durch Auflösen von $^{99}\text{TeO}_2$ -Hydrat in wässriger Alkalienyans-Lösung konnten wir einen Cyano-technetat(IV)-Komplex erhalten. Zur Isolierung und Reinigung eignete sich die Abscheidung des in dunkelbraunen Nadeln und niedrigsymmetrischem Gitter kristallisierenden Thallium(I)-Salzes.

Das Absorptionsspektrum des Komplexes wurde im sichtbaren, UV- und IR-Bereich aufgenommen. Der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$ wurde zu $4,5 \cdot 10^4 [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}]$ bestimmt. Das Lambert-Beersche Gesetz erweist sich innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches als nahezu gültig. Unter Einwirkung von Luftsauerstoff findet bei Zimmertemperatur nur langsam Oxydation zu TeO_4^{2-} statt.

Auf Grund der radiometrischen Analyse des Te-Gehaltes, der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und der gravimetrischen Bestimmung des Tl schreiben wir der Verbindung die Formel $\text{Tl}_3[\text{Te}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$ zu.

Rhenium bildet unter sonst gleichen Darstellungsbedingungen bei Zutritt von Luftsauerstoff das Komplexion $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ mit fünfwertigem Zentralatom³⁾. Technetium verhält sich hier also unterschiedlich.

Durch Reduktion von TeO_4^{2-} oder $[\text{Te}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ mit Natrium- oder Kaliumamalgam in Gegenwart von CN^- -Ionen gelang es, einen Cyano-technetat(I)-Komplex darzustellen. Zur Isolierung