

Die GDCh-Fachgruppen „Analytische Chemie“ und „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“ waren vom 11. bis 14. April 1962 zu einer gemeinsamen Sitzung in Wiesbaden zusammengekommen. Anlässlich der Tagung wurde der neu-geschaffene „Fresenius-Preis“ für Verdienste um die analytische Chemie Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, verliehen [1].

Aus den Vorträgen:

## Röntgen-Mikroanalyse

R. Castaing, Paris

Die Röntgenemissions-Mikroanalyse [2], die 1949 in Frankreich gefunden wurde, hat während der letzten Jahre erhebliches Interesse gewonnen. Heute werden kommerzielle Geräte von einem Dutzend Firmen in der ganzen Welt hergestellt. Das Prinzip dieser Technik ist recht einfach: Man läßt einen genau fokussierten Elektronenstrahl auf diejenige Stelle der Probenoberfläche auftreffen, deren Zusammensetzung bestimmt werden soll. Das durch die Elektronen bestrahlte sehr kleine Volumen emittiert ein Röntgenspektrum, welches die charakteristischen Linien der darin vorhandenen Elemente enthält. Die spektrographische Analyse des Röntgenspektrums erlaubt die Bestimmung der Konzentrationen dieser Elemente.

Die Analysengenauigkeit bewegt sich in der Größenordnung 1%. Das Auflösungsvermögen ist besser als 1  $\mu$ . Alle Elemente, die schwerer sind als Natrium, lassen sich durch eine Routinemethode analysieren, deren Zeitbedarf in der Größenordnung von nur einer Minute liegt. Der Hauptvorteil dieser neuen Technik besteht aber darin, daß die Messungen absolut sind. Die charakteristische Emission der Probe wird direkt mit der Emission von Standards verglichen, die aus den reinen Elementen bestehen. Die Massenkonzentration der analysierten Elemente ergibt sich in guter Näherung einfach durch Vergleich von zwei Spektrometerablesungen. Für genaue quantitative Arbeiten sind Korrekturen nötig, und zwar in erster Linie für die Absorption der charakteristischen Emission in der Probe und für die Sekundärfluoreszenz-Emission der Probe. Die Korrekturen sind gewöhnlich klein und beeinträchtigen die Vorteile der Methode nicht.

Die Anwendungsmöglichkeiten für eine solche punktweise chemische Analyse sind außerordentlich vielseitig. Sie bestehen vor allem in der Metallurgie und Mineralogie, doch werden neuerdings auch biologische Anwendungen in Betracht gezogen. Auf metallurgischem Gebiet eignet sich die Methode hervorragend zur Untersuchung der intermetallischen Diffusion, zum Studium von Ausscheidungsvorgängen sowie zur Identifizierung unbekannter Phasen, die häufig als geringfügige Niederschläge auftreten.

Durch eine Verbesserung der Methode lassen sich neuerdings auch solche Probleme sehr viel einfacher und rascher lösen, bei denen man einen Überblick über die Verteilung eines bestimmten Elementes über eine größere Fläche zu erhalten sucht, zum Beispiel bei der Untersuchung von Ausscheidungsvorgängen. Die Elektronensonde wird schrittweise über die Probenoberfläche geführt, und der Spektrometer-Endwert bestimmt die Helligkeit des Elektronenstrahls eines Oszilloskops. Man erhält auf diese Weise auf dem Leuchtschirm automatisch eine Verteilungskarte des analysierten Elements. Die Vorteile dieser Form der Analyse lassen sich leicht mit den Vorteilen der quantitativen punktuellen Analyse kombinieren, wenn man nicht mehr die Elektronen-sonde die Probenoberfläche überstreichen läßt, sondern die Probe unter dem festgehaltenen Elektronenstrahl mechanisch weiterbewegt.

[1] Vgl. *Nachr. Chem. u. Technik* 10, 132 (1962).

[2] Vgl. *Nachr. Chem. u. Technik* 9, 274 (1961).

## Entwicklung und Stand der Vakuumspektrometrie

G. Graue, R. Marotz und S. Eckhard, Düsseldorf

Noch vor wenigen Jahren lieferte der Analytiker nur „historische“ Analysen, die für eine wirksame Steuerung einer Produktion zu spät kamen. Moderne Spektrometer dagegen geben in wenigen Minuten eine echte Situationsanalyse. Sie erweisen sich damit vor allem in Hüttenwerken als sehr wirtschaftlich.

Bei den Vakuumspektrometern brennt die Analysenfunkens- strecke in Argon, dessen Reinheit sehr wichtig ist, damit alle chemischen Reaktionen im Anregungsraum unterdrückt werden. Die Benutzung einer überdämpften Kondensatorentladung erlaubt die Wahl einer beliebigen Gegenelektrode, da die chemische Natur der Anode keine Rolle spielt. Man kann daher mit Gegenelektroden aus Eisen arbeiten, die wesentlich billiger als die bis dahin benutzten Silberelektroden sind und nur selten gewechselt werden müssen.

Der Einfluß des Gefüges der Proben, die in bestimmter Weise vergossen und abgekühlt werden müssen, wird erst allmählich richtig erkannt. Seigerungen und Oxydeinschlüsse verursachen Fehlanalysen. Die Lage der Eichfunktionen wird durch wechselnde Konzentration der Begleitelemente beeinflusst. 11 Elemente können in 80 sec analysiert werden.

## Konstitutionsanalyse von Legierungen

Walter Koch, Düsseldorf

Zur Bestimmung der Konstitution von Legierungen mißt man einerseits die Änderungen der physikalischen Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen und beobachtet andererseits die Vorgänge im Gefüge. Man erhält neben den Zustands-schaubildern sog. Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder, die das kinetische Geschehen kennzeichnen. Sowohl die physikalischen als auch die metallographischen Untersuchungen geben nur unzureichende Auskünfte über die Zusammensetzung der Gefügebestandteile. Daher wurde immer wieder die Lokalanalyse versucht, als deren Endergebnis man die Konstruktion der Mikrosonde ansehen kann. Daneben standen Versuche zur chemischen Zerlegung der Legierungen. Mit Hilfe der Isolierungsverfahren kann man in vielen Fällen Ausscheidungen, die in festen Legierungen ablaufen, verfolgen und zugleich die chemischen Veränderungen im Grundmetall und in der ausgeschiedenen Verbindung feststellen. Dazu muß die Zerlegung einer Legierung, die heute vorwiegend elektrolytisch geschieht, zu einem praktisch quantitativen Trennungsverfahren werden. Es bedarf dabei oft der Einhaltung bestimmter elektrochemischer Bedingungen (potentiostatische Isolierung). Zur Analyse der freigelegten Bestandteile wurden spezielle mikrochemische Trennungsgänge entwickelt.

## Trennung von Anionen durch Verteilung

R. Bock, Mainz

Setzt man anorganische oder wasserlösliche organische Säuren mit organischen Basen höheren Molekulargewichtes um, so erhält man Verbindungen, die in vielen Fällen aus wäßrigen Lösungen mit organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt werden können. Die Verteilungskurven zahlreicher Anionen bei der Verteilung zwischen wäßrigen Lösungen und  $\text{CHCl}_3$  bzw. Benzol unter Zusatz von Tetraphenylarsoniumhydroxyd oder Triphenylzinnhydroxyd wurden wiedergegeben. Es ergeben sich mehrere Trennungsmöglichkeiten.

[VB 585]