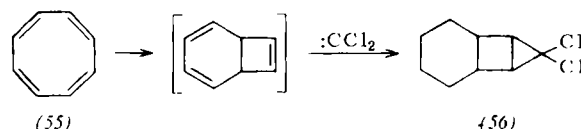


Die Anlagerung von Chlor an 9,9-Dichlorbicyclo[4,2,1]-nonadien (49) gibt ein ungesättigtes Tetrachlorid (53) und ein gesättigtes Hexachlorid (54).

Im Gegensatz zum 1,3,6-Cyclooctatrien und zum Cycloocten reagiert Cyclooctatetraen mit Dichlorcarben (55) nicht transannular in 1,4-Stellung, sondern in 1,2-Stellung als Bicyclus unter Bildung von 8,8-Dichlortricyclo[4,3,0,0^{7,9}]nona-2,4-dien (56) [18].



Den Herren Dr. Luck und Dr. Brügel danken wir für die Aufnahme und Diskussion der UV- und IR-Spektren.

Eingegangen am 20. Februar 1962 und am 8. August 1962 [A 253]

[18] DBP 1029370 (1957), BASF (O. Schlichting u. W. Sanne).

Analytisch-technische Untersuchungen

Mikroanalyse durch Röntgenemissions-Spektrographie [*]

VON PROF. DR. R. CASTAING

UNIVERSITÄT PARIS, FACULTÉ DES SCIENCES, ORSAY/S.-et-O. (FRANKREICH)

Mit der Röntgenemissions-Spektrographie sind quantitative Mikroanalysen fester Proben ohne Zersetzung der Probe und in verhältnismäßig kurzer Zeit möglich. Als Vergleichssubstanz dient das Element, das in der Probe bestimmt werden soll. Eine Zusatzapparatur ermöglicht es, die Verteilung eines Elementes in einer Probe direkt sichtbar zu machen.

Der Mikroanalyse durch Röntgenemissions-Spektrographie [1] liegt folgendes Prinzip zugrunde: ein stark aufgelöstes Elektronenstrahlbündel wird dort auf die Oberfläche einer festen Probe fokussiert, wo die chemische Zusammensetzung bestimmt werden soll. Unter dem Einfluß des Elektronenbeschusses emittiert die Probe Röntgenstrahlung derjenigen Elemente, die im Brennpunkt des Elektronenstrahls liegen. Durch Analyse dieser Strahlung findet man die Konzentration der Elemente am untersuchten Punkt. Das angeregte Probevolumen liegt normalerweise in der Größenordnung von 10^{-9} mm³.

Ältere Verfahren

Man kann die Konzentration eines Elementes A in einer Mischung (meist einer pulverförmigen Oxydmischung) dadurch bestimmen, daß man diese auf die Antikathode einer Röntgenröhre aufbringt, mit Elektronen bombardiert und die Inten-

sität der Strahlung des Elementes A mißt. Dann fügt man der Mischung ein dem Element A im Periodensystem benachbartes Vergleichselement B hinzu, bis die homologen Strahlungen der Elemente A und B von der Mischung mit gleicher Intensität emittiert werden. Die Konzentration von A stimmt dann mit der Konzentration des Elementes B überein.

Dieses Verfahren ist langwierig und ungenau, da es auf dem Vergleich der Intensität zweier Strahlungen beruht, die bei verschiedenen Wellenlängen emittiert werden. Die Strahlungen der beiden Elemente werden von der Probe, vom Austrittsfenster der Röhre und von der Luft verschieden stark absorbiert. Sie werden ferner am Kristall-Analysator verschieden reflektiert und schließlich mit verschiedener Empfindlichkeit durch den Empfangsteil des Spektrographen registriert. Daher müssen am Ergebnis Korrekturen vorgenommen werden, die in erster Linie von der Apparatur abhängen. Man versuchte, dieser Schwierigkeit dadurch auszuweichen, daß man Strahlungen mit stark benachbarten Wellenlängen verglich. — Ohne Eichung ist es nicht möglich, den gemessenen Intensitäten Konzentrationen zuzuordnen.

Die „absolute Methode“

Zur Vermeidung der genannten Schwierigkeiten haben wir ein Verfahren entwickelt, bei dem die Intensitäten gleichartiger Strahlungen verglichen werden. Die Messungen werden damit von den Eigenschaften der Apparatur unabhängig. Nach dieser neuen Methode wird die

[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie am 13. April 1962 in Wiesbaden. Die Originalfassung des Vortrags ist in Z. analyt. Chem 192, 51 (1962) erschienen.

[1] R. Castaing u. A. Guinier, Proc. 1st Internat. Conf. on Electron Microscopy, Delft 1949. Verlag Martinus Nijhoff, Den Haag 1950, S. 60. R. Castaing, Dissertation, Université de Paris (1951); Publication O.N.E.R.A. Nr. 55.

Konzentration des Elementes A in einer Legierung dadurch bestimmt, daß man die Intensität I_A der Strahlung des Elementes A in der Legierung mit der Intensität $I(A)$ der Strahlung des reinen Elementes vergleicht. Man benötigt also nur zwei aufeinanderfolgende Ableesungen des Spektrophotometers.

Wenn beispielsweise die Nickelkonzentration an einem Punkt der Probe bestimmt werden soll, so setzt man diesen Punkt der Elektronenstrahlung aus, stellt das Röntgenspektrophotometer auf die $\text{Ni-K}\alpha_1$ -Strahlung ein und liest in willkürlichen Einheiten die Intensität I_{Ni} ab. Dann wird, ohne die Einstellung des Elektronenstrahls oder des Spektrometers zu ändern, die Probe durch reines Nickel ersetzt und die neue Intensität $I(\text{Ni})$ vom Spektrophotometer abgelesen. Das Verhältnis der beiden Ablesungen gibt in guter Näherung die Nickelkonzentration (c_{Ni}) am Analysenpunkt. Es gilt:

$$c_{\text{Ni}} = \frac{I_{\text{Ni}}}{I(\text{Ni})} \quad \text{oder allgemein:} \quad c_A = \frac{I_A}{I(A)}$$

Die einfache Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration beruht darauf, daß die Elektronen durch gleiche Massen beliebiger Elemente praktisch gleichartig gebremst werden. Dies gilt jedoch nur in erster Näherung, so daß bei Präzisionsmessungen die Absorption in der Probe berücksichtigt werden muß. Die Korrekturen können berechnet werden und sind überdies so geringfügig, daß sie die Ergebnisse nur wenig beeinflussen [2].

Die Genauigkeit der Analyse liegt in der Größenordnung von 1 %. Der kleinste Durchmesser des für eine quantitative Analyse noch zugänglichen Bereichs liegt in der Nähe von 10^{-3} mm. Die Röntgenemissions-Spektrographie wird hauptsächlich auf metallurgischem Gebiet angewendet. Es ist z. B. möglich, die chemische Zusammensetzung von Inklusionen zu bestimmen, die im Mikroskop zu sehen sind. Darüber hinaus können Isolierstoffe, wie keramische Materialien, nach schwacher Metallisierung der Oberfläche, um sie leitend zu machen, untersucht werden. Auch in der Mineralogie und Biologie kann die Methode angewendet werden.

Abb. 1 zeigt die Gesamtansicht eines Mikroanalysators, Abb. 2 das Bauschema [3]. Die Elektronen werden von einem mit hochfrequentem Strom beheizten Wolframdraht emittiert. Dieser ist an eine Spannungsquelle angeschlossen, die zwischen 5 und 35 kV reguliert und auf nahezu 1 V konstant gehalten werden kann. Auf die Elektronenquelle folgen zwei Magnetlinsen. Die erste wirkt als Kondensor und regelt die Intensität des Elektronenstrahls. Die zweite gestattet, den Elektronenstrahl so zu führen, daß er auf der Oberfläche der Probe in dem für die Analyse ausgewählten Punkt konvergiert. Der Astigmatismus dieser Linse wird elektrostatisch korrigiert. Außerdem kann der Elektronenstrahl geringfügig in seitlicher Richtung verstellt werden, um kleinere Abweichungen zu kompensieren, die mitunter bei der Analyse stark magnetischer Proben auftreten. Eine Eingangsblende, die die Abweichung der Objektlinse auf einen erträglichen Wert herabsetzt, verwirklicht den bestmöglichen Kompromiß zwischen den beiden einander entgegengesetzten Bedingungen, nämlich für den Elektronenstrahl den kleinstmöglichen Durchmesser bei größtmöglicher Intensität zu erreichen.

Die Beschleunigungsspannung für den Elektronenstrahl muß auf das Probenmaterial abgestimmt werden. Sie soll den kleinsten Wert haben, der noch eine fehlerfreie Anregung der

Strahlung des analysierten Elementes bewirkt, weil mit steigender Energie der Elektronen ihr Eintrittsort in die Probe unscharf wird. Ein elektronischer Regler, der den Anregungsstrom der Kondensorlinse beeinflusst, hält den Elektronenstrom während der Analyse weitgehend konstant.

Die Probe kann während der Analyse durch ein Mikroskop mit etwa 400-facher Vergrößerung beobachtet werden. Seine Trennschärfe in der Größenordnung von $0,7 \cdot 10^{-3}$ mm entspricht der eines gewöhnlichen metallographischen Mikroskops. Man kann so den zu analysierenden Punkt mit einer Genauigkeit von einigen Zehntausendstel Millimetern lokalisieren.

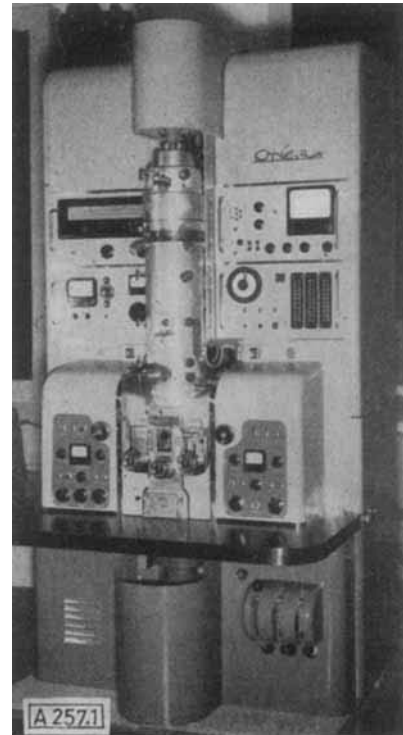


Abb. 1. Apparatur zur Mikroanalyse durch Röntgenemissions-Spektrographie

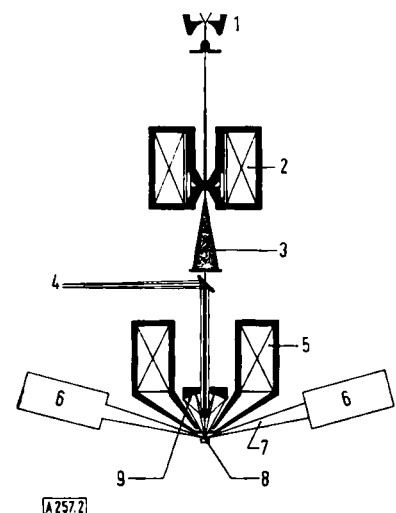


Abb. 2. Bauschema des Mikroanalysators

- 1 Elektronenquelle
- 2 magnetische Kondensorlinse
- 3 Elektronenstrahl
- 4 Objektbeleuchtung und -beobachtung
- 5 magnetische Objektlinse
- 6 Röntgenspektrophotometer
- 7 Röntgenstrahlung
- 8 Probe
- 9 Spiegelobjektiv

[2] R. Castaing, *Advances Electronics Electron Physics* 13, 317 (1960).

[3] Diese Apparatur wird von der Firma Cameca, Courbevoie (Seine), (Frankreich), hergestellt.

Die Röntgenstrahlung wird durch zwei evakuierte Spektrophotometer mit Beugungskristall und Zählrohr analysiert. Von diesen ist eines mit einem Quarzkristall und einem Geiger-Müller-Zählrohr ausgerüstet und registriert Wellenlängen zwischen 0,6 und 4,5 Å. Das andere, mit einem Glimmer-Kristall und einem Proportionalzähler mit Gaszirkulation versehene Spektrophotometer wird für weiche Strahlungen (Wellenlänge zwischen 3 und 12 Å) verwendet. Mit diesen Geräten lassen sich über ihre K- oder L-Strahlung alle Elemente mit einer Kernladungszahl ≥ 11 (Natrium) erfassen. Ein beweglicher Objektträger gestattet das Heranführen der Proben unter den Brennpunkt des Elektronenstrahls. Der Träger kann über einen kleinen Fluoreszenzschirm mit dem Fadenkreuz des Mikroskops in Übereinstimmung gebracht werden.

Anwendungsmöglichkeiten

Vor der Erfindung des Mikroanalysators war es schwierig, die meist multiplen Phasen zu identifizieren, die in Legierungen als mikroskopische Niederschläge in der Größe einiger 10^{-3} mm auftreten. Heute genügen einige Minuten, um eine Inklusion, die vier oder fünf Elemente enthält, zu analysieren.

Ein Vorteil der Analyse mit Röntgenstrahlen besteht darin, daß sie auch die Bestimmung von Elementen erlaubt, die auf chemischem Wege schwierig oder gar nicht analysiert werden können. Wir haben beispielsweise Krypton-Einschlüsse im Kristallgitter des Aluminiums bestimmt.

Der Mikroanalysator eignet sich auch zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen in Metallen. Die Kontaktzone zwischen zwei Metallen ändert während des Erhitzens ständig ihre Zusammensetzung, und es können sich Verbindungen bilden. Die Diffusionskurve, die die Konzentrationsänderung eines Metalls senkrecht zur Kontaktzone darstellt, war vor der Erfindung des Mikroanalysators nur durch Analyse der Schichten parallel zur Kontaktebene möglich, entweder chemisch oder mit Hilfe radioaktiver Markierung. Wird ein Preßkörper aus Kupfer und Zink mehrere Stunden auf 400°C erhitzt, so ist die Diffusionszone danach bereits annähernd $1/10$ mm stark. Es genügt nun, die Probe senkrecht zur Kontaktebene der beiden Metalle zu durchschneiden, die Schnittflächen zu polieren, den Elektro-

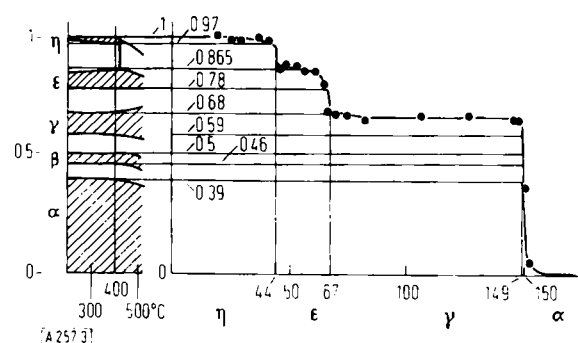


Abb. 3. Diffusionskurve von Zink in Kupfer.
Linker Teil der Abbildung: Diffusionszonen.
Ordinate: Zink-Konzentration c_{Zn} im Kupfer
Abszisse: Temperatur $[\text{°C}]$
Rechter Teil der Abbildung: Diffusionskurve
Ordinate: $1Z_{\text{N}}/I(\text{Zn}) \sim c_{\text{Zn}}$
Abszisse: Diffusionsweg $[10^{-3} \text{ mm}]$

nenstrahl quer zur Diffusionszone zu führen und an jedem Punkt die Intensität der Zinkstrahlung aufzunehmen. Abb. 3 zeigt die Diffusionskurve. Man erkennt die plötzlichen Konzentrationsänderungen, die den Übergängen von einer intermetallischen Phase zur anderen entsprechen, und die langsamen Änderungen im Bereich dieser Phasen.

Mit dem Mikroanalysator sind im Centre d'Etudes Nucléaires in Saclay Diffusionskurven zwischen Uran und Metallen wie Titan, Molybdän und Zirkon untersucht worden; diese Kurven sind für den Bau von Kernreaktoren von Bedeutung. Die Analyse der Proben – die Metallpaare wurden jeweils auf mehrere Diffusionstemperaturen erhitzt – hätte nach früheren Methoden mehrere Wochen Arbeit erfordert; sie gelingt mit dem Mikroanalysator in wenigen Minuten.

Es gibt viele Anwendungsmöglichkeiten des Mikroanalysators bei der Untersuchung industrieller Probleme, z. B. die Prüfung einer Legierung auf Homogenität oder von korrosionsverhütenden Überzugsschichten auf Metallen. Abb. 4 zeigt beispielsweise die Verteilung des Mangans, die aus einer sehr großen Anzahl von Punktanalysen auf der Oberfläche einer Hadfield-Stahlprobe abgeleitet wurde.

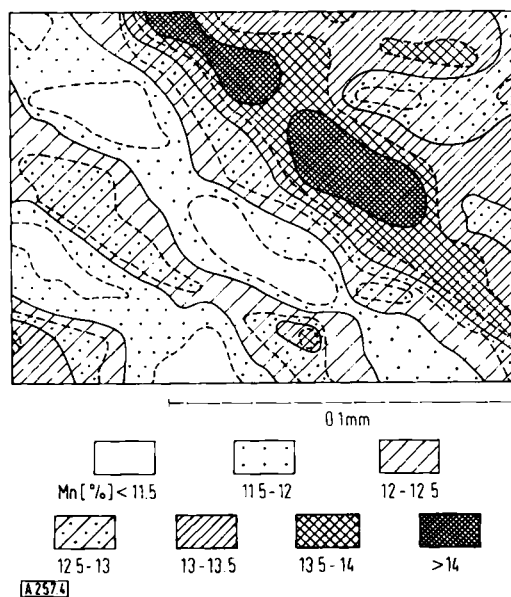


Abb. 4. Verteilung von Mangan in einer Stahlprobe

Mikroanalyse durch Zeilenabtastung

Die Identifizierung komplexer Phasen oder die Aufstellung von Diffusionskurven erfordern quantitative Messungen von hoher Genauigkeit. Gelegentlich interessiert nur die Verteilung eines Elementes in einem bestimmten Bereich des untersuchten Objekts. Die erforderliche Genauigkeit ist dann nicht sehr groß. Eine solche Verteilungskarte kann durch viele Punkt-Analysen aufgebaut werden (siehe Abb. 4). Weniger mühsam aber ist eine automatische Methode, die Cosslett und Duncumb [4] vorgeschlagen haben.

Soll zum Beispiel die Verteilung des Nickels in einem Bereich der Probe bestimmt werden, so stellt man das Spektrophotometer auf die Ni-K α_1 -Strahlung ein und

[4] V. E. Cosslett u. P. Duncumb, Nature (London) 177, 1172 (1956); P. Duncumb, Dissertation, Cambridge University (1958); D. A. Melford u. P. Duncumb, Metallurgia (Manchester) 61, 205 (1960).

führt den Elektronenstrahl mit einer Ablenkungsscheibe kontinuierlich über das zu untersuchende Gebiet. Dieses Verfahren entspricht der beim Fernsehen verwendeten Zeilenabtastrung. Die Impulse vom Spektrophotometer werden auf einen Kathodenstrahloszillographen übertragen. Man sieht dann auf dem Oszillographenschirm ein Bild des Objekts. Die Helligkeit an jedem Punkt des Bildes ist der Nickelkonzentration im entsprechenden Punkt der Probe proportional.

Leider ist die Genauigkeit bei diesem Verfahren geringer als bei der Analyse eines Punktes. Die nach dem hier beschriebenen Prinzip in England gebaute Apparatur ist daher hauptsächlich für halbquantitative Analysen bestimmt. Die Schwierigkeit konnte kürzlich in der französischen Apparatur auf folgende Weise behoben werden: der Elektronenstrahl wird fixiert gehalten und statt dessen die Probe synchron mit der Anzeige auf dem Kathodenstrahloszillographen bewegt.

Die Abbildungen 5a–d geben ein Beispiel für Resultate, die nach diesem Verfahren zu erhalten sind [5]. Es handelt sich um eine Probe aus Eisenbahnschienenstahl, bei der die Mikrographie drei sehr komplexe, benachbarte Einschlüsse zeigt. Jedes der vier Felder a–d entspricht einem 0,04 mm² großen Ausschnitt der Probe. Sie zeigen die Verteilung der Elemente Aluminium, Titan, Silicium, Mangan. Außerdem wurden Calcium und Schwefel bestimmt. Durch Vergleich der Verteilungskarten läßt sich feststellen, daß die Inklusionen aus sieben Verbindungen bestehen: Aluminiumoxyd, Mangansulfid, Manganaluminat, einem Mangan-Titan-Aluminat, einem Man-

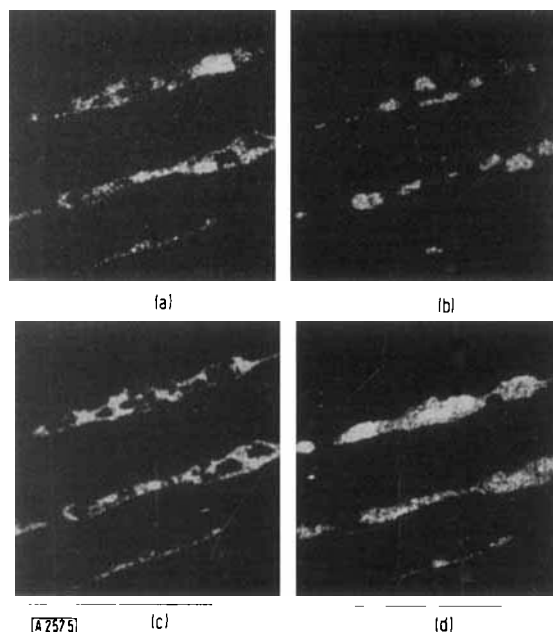


Abb. 5. Verteilung der Elemente (a) Aluminium, (b) Titan, (c) Silicium, (d) Mangan in drei Einschlüssen in Eisenbahnschienenstahl

gan-Titan-Oxyd, einem Mangan-Calcium-Silicoaluminat und einem Mangan-Silicoaluminat mit wenig Calcium (etwa 1 %). Durch eine Punkt für Punkt durchgeführte Analyse kann die Zusammensetzung jeder dieser Verbindungen bestimmt werden.

Eingegangen am 25. Juni 1962 [A 257]
Übersetzt von Dr. habil. W. Ruske, Heidelberg

[5] J. Philibert, J. Inst. Metals 90, 241 (1962).

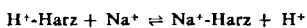
ZUSCHRIFTEN

Coulometrische Mikro- bis Ultramikrobestimmung von H⁺-Ionenaustauschkapazitäten

Von Dr. B. Sansoni

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die Wasserstoffionen eines H⁺-Ionenaustauschers werden durch hohe Neutralsalzkonzentration nach



eluiert. Sie können durch coulometrisch erzeugte OH⁻-Ionen [1] in fast beliebig kleinem Volumen des Elutionsmittels laufend aus dem Gleichgewicht herausgenommen und genau und empfindlich bestimmt werden.

Es werden 10 ml n NaCl-Lösung in einer Mikrozele mit Pt-Generatorelektrode (1x1 cm), Mikro-Glaselektroden-Einstabmeßkette und Agar-Agar/ges. KCl-Brücke zur externen Pt-Gegenelektrode (in 0,2 n NaCl) mit N₂ gespült und mit dem Coulometer E 211 (Metrohm) auf pH 6,00 vortitriert. Nach Zugabe des H⁺-Austauschers titriert man langsam mit 0,03 bis 10 mA auf pH 6,00 aus [2].

Die so gemessene Kapazität von H⁺-Lewatit S 100 stimmt im Bereich von 150 bis 0,75 mg Einwaage mit der maßanalytisch an 11 g Harz nach [3] erhaltenen überein. Die Varianz des Einzelwertes [4] liegt bei 24 Bestimmungen für 150 bis 7,5 mg zwischen ± 0,04 und ± 0,86 Rel.-% [2]. Das ist wesentlich ge-

nauer als ± 3,5 Rel.-% für 8 maßanalytische Makrobestimmungen.

Die coulometrische Methode erlaubt erstmals die Bestimmung der H⁺-Ionenaustauschkapazität einzelner Ionenaustauscherkugeln bis herab zu etwa 0,2 mm Durchmesser. So ergaben 90 einzelne Kugeln H⁺-Dowex 50 W X2 der Korngröße 0,20 bis 0,25 mm zwischen 13 und 53 NanoVal H⁺/Kugel oder 2,4 bis 6,3 µVal H⁺/mm³ Kugelvolumen. Die Varianzen des Einzelwertes der Volumenkapazität liegen zwischen ± 12 und ± 54 Rel.-%, diejenigen des Mittelwertes zwischen ± 1,3 und ± 5,7 Rel.-% [2]. Zum Vergleich betragen die Varianzen des Einzelwertes der radiometrisch mit Kobalt-60 an 87 Kugeln gemessenen Co²⁺-Kapazitäten nur ± 3,0 bis ± 6,1 Rel.-%. Die stärkere Schwankung der H⁺-Werte beruht nur zu einem Teil auf geringerer Genauigkeit der coulometrischen Methode, zum anderen auf tatsächlichen Schwankungen der H⁺-Belegung.

Die Bestimmung einer einzelnen H⁺-Ionenaustauscherkugel vom Durchmesser 0,2 mm und 8 µg Gewicht ist ein anschaulicher Demonstrationsversuch für die Empfindlichkeit der coulometrischen Titration.

Eingegangen am 7. Dezember 1962 [Z 406]

[1] J. J. Lingane: Electroanalytical Chemistry, Interscience Publ., N.Y., 1958, 2. Aufl.; K. Abresch u. I. Claassen: Die coulometrische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.

[2] Ausführlich an anderer Stelle; Messungen mit H. Schiemann.

[3] S. Fisher u. R. Kunin, Analytic. Chem. 27, 1191 (1955).

[4] G. Gottschalk: Statistik in der quantitativen chemischen Analyse, Enke-Verlag, Stuttgart 1962.