

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-

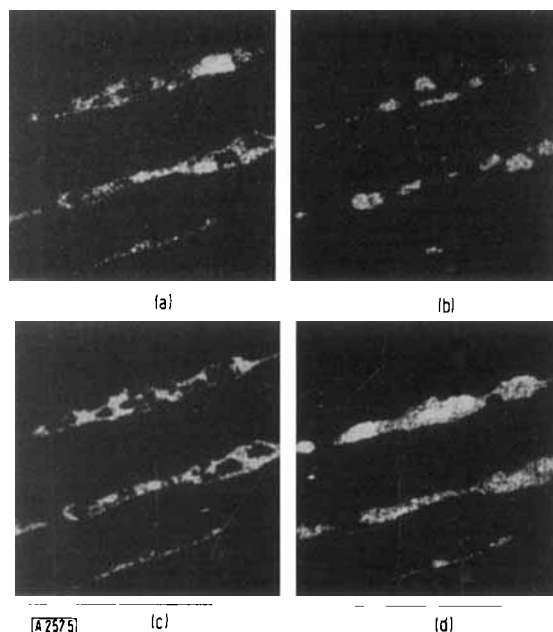


Abb. 5. Verteilung der Elemente (a) Aluminium, (b) Titan, (c) Silicium, (d) Mangan in drei Einschlüssen in Eisenbahnschienenstahl

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).

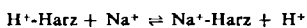
ZUSCHRIFTEN

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 Mikrozelle 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.