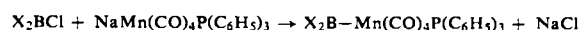


Das aus  $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$  und zwei Mol (1) erhaltliche  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  (hellorange, benzol- und ätherlöslich, Zers. ab  $85^\circ\text{C}$ ) enthält zwei Metall-Bor-Bindungen.

Ersetzt man eine CO-Gruppe durch  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , so sind covalente Mangan-Bor-Bindungen auch bei Abwesenheit von  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen beständig. Nach



wurden erhalten:

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , goldgelb,  $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$

$(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , gelb,  $\text{Fp} = 100^\circ\text{C}$  (Zers.)

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , gelb,  $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$ .

Diese Verbindungen lösen sich in Benzol monomer, reaktionsfähige Stellen sind die B-N- und die B-Mn-Bindungen. Umsetzungen von Borhalogeniden mit  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  oder  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  verlaufen unübersichtlicher. Beim  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  überwiegt die Tendenz zur Bildung von  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ . Dagegen reagiert  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$  mit Borhalogeniden bevorzugt zu B-Fe-Verbindungen. Isoliert wurde  $\text{R}_2\text{B}-\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$  mit  $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{Cl}$ .

Eingegangen am 13. August 1963 [Z 568]

[1] Chemisch unterscheidet sich  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BMn}]_2$  von den übrigen Bor-Mangan-Verbindungen durch geringe Reaktivität. Wahrscheinlich handelt es sich um einen  $\pi$ -Komplex.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

Die Fachgruppe hielt vom 24. bis 27. April 1963 eine Tagung in Erlangen ab. An ihr beteiligten sich der Deutsche Ausschuß für Spektrochemie und die Arbeitsgruppe Massenspektroskopie im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften.

Aus den Vorträgen:

#### Massenspektrometrie organischer Substanzen

Der wesentlichste Gesichtspunkt für die Korrelation zwischen Struktur und Massenspektrum einer organischen Verbindung ist, wie G. Spiteller, Wien, in seinem Plenarvortrag hervorhob, daß vor allem solche Bindungen gelöst werden, zu deren Spaltung der geringste Energieaufwand erforderlich ist. Die Energiebilanz einer Spaltungsreaktion wird günstig, wenn die Spaltprodukte besonders stabil sind, da der zur Spaltung erforderliche Energiebetrag teilweise durch den Gewinn an Stabilisierungsenergie ausgeglichen werden kann.

Daher werden vorzugsweise solche Fragmente gebildet, in denen die positive Ladung durch Resonanz oder induktive Effekte stabilisiert ist, oder solche, die durch Eliminierung energiearmer Neutralteilchen wie CO oder HCN gebildet werden können. Dieses Prinzip kann durch zahlreiche Beispiele belegt werden, wobei von Fall zu Fall die Ursache der günstigen Energiebilanz verschieden sein kann. Für die Strukturaufklärung sind die „Schlüsselbruchstücke“ von besonderer Bedeutung. Es handelt sich um Fragment-Ionen, die aus Molekülen mit energetisch sehr unterschiedlichen Bindungen entstehen. Hierzu gehören Verbindungen, die Heteroatome oder aromatische Ringe enthalten. Solche Verbindungen zerfallen im Massenspektrometer oft in nur wenige, charakteristische Bruchstücke.

Weitere wichtige Faktoren bei der Strukturaufklärung einer organischen Verbindung sind: Bestimmung des Molekulargewichtes aus den höchsten Massenzahlen  $M$ ,  $M+1$  und  $M+2$  des Spektrums der Verbindung; ungefähre Bestimmung der Zahl der Kohlenstoffatome aus dem Häufigkeitsverhältnis der Isotope  $M+1$  und  $M$ ; Bestimmung möglicher Molekularformeln abgespaltener Neutralteilchen durch Ermittlung der Massendifferenz zwischen Molekularion und Bruchstücken.

Bis vor kurzem war die Anwendbarkeit der Massenspektrometrie auf solche Verbindungen beschränkt, die unzersetzt einen Dampfdruck von  $10^{-2}$  Torr erreichen können. Durch direkte Verdampfung in den Ionisierungsraum konnte der erforderliche Dampfdruck um mehrere Zehnerpotenzen herabgesetzt werden. Dieser Druck wird bei den meisten orga-

nischen Substanzen schon  $100^\circ\text{C}$  unterhalb ihres Schmelz- oder Zersetzungspunktes erreicht. Die Ionenquelle bleibt während der Untersuchungen kalt. Die zu analysierende Substanz wird in einem Graphittiegelchen nur so hoch erhitzt, daß sich der erforderliche Druck gerade einstellt. Die Spektren zahlreicher Alkaloide, Aminosäuren und Peptide konnten aufgenommen und interpretiert werden.

F. Aulinger und W. Reerink, Dortmund, berichteten über massenspektrometrische Untersuchungen an Verbindungen, die bei der Pyrolyse von Methylchlorsilanen entstehen. Aus komplizierten Gemischen linearer und cyclischer Siliciummethylen-Verbindungen wurden gaschromatographisch einzelne Komponenten isoliert und massenspektrometrisch untersucht. In den meisten Fällen war es möglich, durch Vergleich mit den Massenspektren ähnlicher Verbindungen das Molekulargewicht der unbekannten Substanzen zu bestimmen und Aufschlüsse über ihre Struktur zu gewinnen.

J. Seibl und T. Gäumann, Zürich, behandelten die Massenspektrometrie monocyclischer Ketone. Die intensivsten Linien der Massenspektren aliphatischer Ketone können durch einen Fragmentierungs- und Umlagerungsmechanismus erklärt werden, der aber bei cyclischen Ketonen nicht möglich ist.

Die Zerfallsmechanismen wurden an einigen monocyclischen Ketonen untersucht, die zum Teil mit Deuterium und schwerem Sauerstoff markiert wurden. Die Aufspaltung der Bindung nächst der Carbonylgruppe ist der wichtigste Primärschritt beim Zerfall. Die folgende Wasserstoff-Umlagerung von Stellung 2 nach 4 unter Öffnung der  $\text{C}_3-\text{C}_4$ -Bindung liefert bei allen Cyclohexanonen das stärkste oder eines der stärksten Signale im Spektrum. Andere Folgereaktionen dieses Primärschrittes sind ebenfalls zu beobachten.

H. D. Beckey, Bonn, und G. Wagner, Essen-Steele, befaßten sich mit analytischen Anwendungsmöglichkeiten des Feldionen-Massenspektrometers. Bei der Ionisierung organischer Moleküle durch hohe elektrische Felder ergeben sich Massenspektren, die sehr verschieden von den entsprechenden Elektronenstoß-Massenspektren sind. Bei vielen Verbindungen, insbesondere cyclischen und aromatischen, betragen die Intensitäten der Fragment-Ionen weniger als 1% der Mutterionenintensitäten. Bei einigen Verbindungsklassen zeichnen sich typische „funktionelle Gruppen“ im Feldionen-Massenspektrum ab. Als Ergänzung zu Elektronenstoßquellen können künftig daher auch Feldionenquellen zur massenspektrometrischen Strukturaufklärung herangezogen werden.

Der Schwerpunkt der Anwendungen von Feldionenquellen liegt zur Zeit allerdings mehr bei der qualitativen und quantitativen Analyse komplizierter Kohlenwasserstoffgemische.

Die massenspektroskopische Analyse eines Benzins, das mindestens 37 Kohlenwasserstoffe enthält, mit einer Feldionenquelle zeigte, daß man mit dieser Methode einen sehr raschen Überblick über die Zusammensetzung einer Vielkomponenten-Mischung gewinnen kann. Für die quantitative Analyse eines n-Komponentengemisches ist nur die zusätzliche Analyse einer einzigen Eichmischung erforderlich, während bei der Elektronenstoßmethode n Eichspektren aufgenommen werden müssen. Die Analysengenauigkeit beträgt bei Feldionisation an dünnen Drähten an Stelle von Emissionsspitzen etwa  $\pm 1 \text{ Mol}\%$ .

C. Deffner, München, zeigte, daß man bei der Verfolgung biologischer Reaktionen die  $^{15}\text{N}$ -Überschußkonzentrationen in  $^{15}\text{N}$ -markierten Aminosäuren unmittelbar aus ihren Mischungen bestimmen kann, wenn man zur Analyse das charakteristische „Aminfragment“ ( $\text{R}-\text{CH}-\text{NH}_2$ ) $^{\oplus}$  benutzt. H. Branson, H. Ebinghaus und K. Krauss, Hamburg, berichteten über die Erzeugung von negativen Ionen von Mono-, Di- und Tri-methylamin durch Elektronenstoß.

C. Brunnée, L. Jenckel und K. Kronenberger, Bremen, referierten über Fortschritte in der Anwendung von Massenspektrometern als spezifisch anzeigende Ionisationsdetektoren für die Gaschromatographie. Wegen der zeitlichen Änderung der Konzentration einer aus dem Gaschromatographen austretenden Komponente wird deren Massenspektrum im Schnelldurchlauf innerhalb 0,3–1 sec mit einem Lichtpunktschreiber registriert. Eine neue Doppelionenquelle ermöglicht die gleichzeitige Registrierung des zu einer Fraktion gehörenden Gesamtstromsignals zur quantitativen Analyse und des Massenspektrums bzw. des Ionenstroms einer charakteristischen Bruchstückmasse zur Identifizierung der Fraktion.

#### Massenspektrometrie anorganischer Substanzen und massenspektroskopische Apparate

R. Hüser, München, berichtete über Erfahrungen mit der massenspektrometrischen  $^{15}\text{N}$ -Analyse bei Untersuchungen der mikrobiellen Luftstickstoffbindung in Waldbodenproben, welche einer mit  $^{15}\text{N}$  angereicherten Atmosphäre ausgesetzt waren. Gemessen wurden die  $^{15}\text{N}$ -Gehalte in Proben dieser künstlichen Atmosphäre sowie die  $^{15}\text{N}$ -Gehalte des aus Bodenproben isolierten Stickstoffs.

Ein verbessertes Kleinmassenspektrometer für Atemluft-Analysen und allgemeine Betriebskontrollaufgaben wurde von C. Brunnée und L. Delgmann, Bremen, beschrieben. Es sind vier verschiebbare Auffänger, vier getrennte Gleichstromverstärker und ein Mehrkanalschreiber zur gleichzeitigen Registrierung von vier Ionenströmen (z. B.  $\text{Ar}^{2+}$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$  und  $\text{CO}_2^+$ ) eingebaut. Wegen der kurzen Einstellzeit von weniger als 0,1 s lassen sich schnelle Konzentrationsänderungen, wie sie z. B. bei der Atmung auftreten, einwandfrei erfassen. Der Gasverbrauch beträgt wenige Milliliter pro Minute.

R. D. Craig, Manchester, Großbritannien, faßte langjährige Erfahrungen über die Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Festkörperproben mit der Hochfrequenzfunken-Ionenquelle zusammen. In diesem Ionenquellentyp werden die Ionen in einem zwischen Elektroden aus dem zu analysierenden Material gezündeten Vakuumfunken gebildet. Da hierbei keine thermische Fraktionierung der verschiedenen Komponenten des Materials auftritt, werden alle Komponenten mit größenordnungsmäßig gleicher Wahrscheinlichkeit ionisiert. Wegen der Energie-Inhomogenität der Ionen und wegen der Notwendigkeit, alle erzeugten Ionen gleichzeitig nachweisen zu müssen, werden die Ionen mit einem doppelfokussierenden Massenspektrographen nach Mattauch und Herzog getrennt und photographisch nachgewiesen. Die Nachweisempfindlichkeit wird mit  $10^{-9}$  angegeben. Auch Pulver, Flüssigkeiten, niedrigschmelzendes Material, Isolatoren, Oberflächenschichten und Submikrogramm-Proben können analysiert werden.

Wenn bei der massenspektrographischen Festkörperanalyse zur Ionenerzeugung ein gepulster Hochfrequenzfunken verwendet wird, ergeben sich Fehlermöglichkeiten, auf welche

von J. Franzen und H. Hintenberger, Mainz, hingewiesen wurde: Die Ionen verschiedener Elemente besitzen stark voneinander abweichende Energieverteilungen mit einer Breite von der Größenordnung keV. Da die Durchlaßbreite eines Mattauch-Herzog-Massenspektrographen nur einige 100 eV beträgt, hängt das gemessene Intensitätsverhältnis der Linien zweier Elemente sehr kritisch davon ab, welcher Bereich der insgesamt etwa 2000 eV breiten Energieverteilung vom Spektrographen durchgelassen wird. Aus diesem Grunde können sich – bei konstant bleibenden Anregungsbedingungen im Funken – die Intensitätsverhältnisse der Linien zweier Elemente bei einer Änderung der Nachbeschleunigungsspannung sehr stark ändern. Es wurden relative Änderungen zweier Linienintensitäten bei Analysen der gleichen Probe bis um einen Faktor 300 gefunden ( $\text{As}^+$  und  $\text{Mo}^+$  in Eisen). Je nach der Einstellung der Beschleunigungsspannung erscheinen die  $\text{As}^+$ - oder  $\text{Mo}^+$ -Linien intensiver. Auch eine Änderung der Funnenspannung, welche allein vom Elektrodenabstand abhängt, führt zu einer Änderung der Intensitätsverhältnisse im Spektrum. Um eine große Genauigkeit zu erreichen, erweist es sich als notwendig, die Beschleunigungsspannung wesentlich besser als bisher üblich zu stabilisieren und den Elektrodenabstand konstant zu halten.

Über Untersuchungen am Gleichstrom-Abreißfunken berichteten F. Rau und H. Ewald, München, sowie K. D. Schuy und H. Hintenberger, Mainz. Der Abreißfunke wird erzeugt, indem man an die einander berührenden Elektroden eine Gleichspannung von einigen Volt legt und den Stromfluß durch Auseinanderziehen der beiden Elektroden unterbricht. Infolge der Selbstinduktion entsteht zwischen den Elektroden eine zur Zündung einer kurzdauernden Funkenentladung ausreichende Spannung. Für den stationären Betrieb der Ionenquelle können Berührung und Auseinanderziehen der Elektroden mit einfachen elektromechanischen Anordnungen in schneller Folge wiederholt werden („Vakuum-Vibrator“).

F. Rau und H. Ewald verwendeten schwingende und auch rotierende Elektroden. Im letzten Falle waren 6 bis 8 Elektroden aus der gleichen oder aus verschiedenen Substanzen am Umfang einer sich drehenden Kreisscheibe befestigt und gaben durch Berührung mit einer federnd angeordneten Gegenelektrode etwa 100 bis 300 Funken in der Sekunde. Mit einer Gleichspannung von etwa 20 bis 50 V ergaben sich relativ konstante Ionenströme von etwa  $10^{-10}$  bis  $10^{-8} \text{ A}$ .

K. D. Schuy und H. Hintenberger führten ihre Untersuchungen am Gleichstrom-Abreißfunken im Hinblick auf die erreichbare Analysengenauigkeit und parallel zu den oben erwähnten (Franzen und Hintenberger) Untersuchungen am Hochfrequenzfunken durch. Ein Vergleich der beiden Methoden ergibt, daß bei Verwendung des Gleichstrom-Abreißfunken der apparative Aufwand geringer ist, die Spektren intensiver und die Analyseergebnisse wesentlich besser reproduzierbar sind. Die Energiebreite aller erzeugten Ionen beträgt nur etwa 50 eV und ist damit kleiner als die Energie-Durchlaßbreite des Spektrographen, so daß die bei der Hochfrequenzfunken-Ionenquelle auftretenden Diskriminierungseffekte nicht beobachtet werden. Die Ionenströme sind am Eintritt in das magnetische Feld um einen Faktor 100 höher. Die bei der Verwendung des Hochfrequenzfunken auf Grund von Raumladungseffekten eintretende Verbreiterung der intensitätsstärksten, dem Grundmaterial der Elektroden zugehörigen Linien ist mit dem Gleichstrom-Abreißfunken nicht zu beobachten. Im Bereich der intensitätsstärksten Linien ist das effektive Massenauflösungsvermögen rund 10mal größer als bei Verwendung des Hochfrequenzfunken.

#### Molekülspektroskopische Methoden in der organischen Chemie

F. Dörr, München, stellte in seinem Plenarvortrag Grundlagen und Anwendungen der Fluoreszenzspektroskopie zusammen. Vorteile dieser Methode sind die Identifizierung einer Substanz nicht durch einen Meßpunkt, sondern durch ein charakteristisches Spektrum, auch in Mischungen mit vie-

len Partnern, sowie die Möglichkeit zum Spurennachweis (z.B. bei kondensierten Aromaten noch 1  $\gamma$ /ml), gegebenenfalls nach chromatographischer Trennung auch mikroskopisch. Eine wichtige Weiterentwicklung ist die Messung der Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzpolarisierung bei Erregung mit polarisiertem Licht. Dabei kann der Polarisationsgrad (= Quotient aus der Intensitätsdifferenz von parallel und senkrecht zum einfallenden Licht polarisierter Emission und der Gesamtintensität) einer Fluoreszenzbande in Abhängigkeit von der Erregerwellenlänge oder die relative Polarisierung des Lumineszenzspektrums bei konstanter Erregerwellenlänge bestimmt werden. Es ergeben sich so neue charakteristische Spektren, die detaillierte Aussagen über die Elektronenstruktur der Verbindung gestatten: in den „Polarisationsgradspektren“ treten (z.B. beim Azulen) in Absorption verdeckte Banden deutlich hervor. Man kann also Zahl und Lage von Elektronenanregungszuständen sicher bestimmen; die Größe und das Vorzeichen des Polarisationsgrades erlauben Rückschlüsse auf die Art der Elektronenübergänge. Bei der Empfindlichkeit dieser Meßgröße z.B. gegenüber Substituenteneinflüssen können eingehende Aussagen über Strukturbedingungen der Elektronenanregung gewonnen werden.

Über eine analytische Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie berichteten *H. J. Eichhoff* und *M. Köhler*, Mainz. Mit einer empfindlichen Meßanordnung, die die Aufnahme von Fluoreszenzspektren fester Verbindungen bei tiefen Temperaturen erlaubt, gelang der Nachweis von 3,4-Benzpyren in Luftstaub (0,05–0,1  $\mu$ g/1000 m<sup>3</sup> Luft).

Polarisationsmessungen bei tiefen Temperaturen benutzte *H.-H. Perkampus*, Hannover, bei der Auswertung des UV-Absorptionsspektrums des Stilbens. Dabei wurde auch die je nach Art des Elektronenübergangs verschiedene Schwingungsstruktur, die die Tieftemperaturspektren zeigen, mitbenutzt. Es ergab sich in Übereinstimmung mit Berechnungen nach der Elektronengasmethode, daß die längstwellige UV-Absorptionsbande des Stilbens einem Elektronenübergang in der Längsrichtung des Moleküls ( $1L_a$ -Übergang) zugeordnet werden muß; die dritte Bande ist dazu senkrecht polarisiert und wird einem  $1B_g$ -Übergang zugeschrieben.

Die Grundlagen für die Anwendung spektrometrischer Methoden bei automatischen Mehrkomponentenanalysen mit Hilfe von Analogrechnern behandelte *G. Bergmann*, Clausthal. Er zeigte, wie sich aus der mathematischen Diskussion der Gleichungssysteme, die bei diesem Verfahren auftreten, Regeln für die optimale Auswahl der Meßpunkte ableiten lassen, und wie die zur Lösung der Gleichung benötigten Koeffizienten auch in solchen Fällen gewonnen werden können, in denen die Spektren der reinen Komponenten nicht bekannt sind oder die Extinktionen nicht linear von der Konzentration abhängen.

Die Anwendungsbreite der Ramanspektroskopie in der organischen Chemie wird vor allem begrenzt durch die Notwendigkeit der extensiven Reinigung der Proben, den großen Zeitbedarf bei der Aufnahme der Spektren und den großen Substanzbedarf. Nach dem Verfahren von *B. Schrader*, Dortmund, genügen jedoch minimal 20–60 mg Festsubstanz oder 50  $\mu$ l Flüssigkeit zu den Aufnahmen. Bei der Beleuchtung von Proben mit den Dimensionen des Spaltbildes durch kleine Lichtquellen mit Doppelkondensor, Verwendung von Interferenzfiltern und geschickte Vermeidung von Verlusten an Streulicht (bei Flüssigkeiten durch Verwendung von Vielfachreflexionsküvetten) gelingt auch bei den sehr geringen Substanzmengen eine photoelektrische Registrierung von Ramanspektren. Die so gewonnenen Spektren erlauben auch die Auswertung des niedrigfrequenten Bereichs.

Über die Aussagen, die aus solchen niedrigfrequenten Ramalinien bzw. IR-Banden (400–800 cm<sup>-1</sup>) gewonnen werden können, berichtete *G. Kresze*, München. Bei Deformationsschwingungen mehratomiger Gruppen, z.B. der NO<sub>2</sub>-Gruppe, ist wegen der im Vergleich zu den entspr. Valenzschwingungen niedrigeren Kraftkonstanten ein stärkerer Ein-

fluß der Natur des Molekülrestes zu erwarten. Dies kann bei Arylsulfonylverbindungen bestätigt werden: die Lage der  $\delta$ (SO<sub>2</sub>)-Banden ist deutlich von den polaren Effekten des Zweitsubstituenten am Benzolkern abhängig, so daß der Einbau dieser Gruppe mit Vorteil im Niederfrequenzbereich des IR-Spektrums erkannt werden kann. Während bei Benzolkernschwingungen in diesem Bereich keine klaren Beziehungen zur Struktur gefunden wurden, ist die Lage der  $\nu$ (H<sub>3</sub>C–S)-Bande bei 650–800 cm<sup>-1</sup> charakteristisch; sie hängt stark vom Oxydationszustand des S-Atoms (ArS–CH<sub>3</sub>  $\approx$  720 cm<sup>-1</sup>, ArSO–CH<sub>3</sub>  $\approx$  680 cm<sup>-1</sup>, ArSO<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>  $\approx$  770 cm<sup>-1</sup>) ab.

Daß die Aussagemöglichkeiten aus IR-Spektren organischer Verbindungen auch durch Verwendung von Gitterspektrometern mit großer Auflösung innerhalb des NaCl-Bereichs erweitert werden können, zeigte *B. Hampel*, Darmstadt, am Beispiel der IR-Spektren ungesättigter Steroide im CH-Valenzschwingungsgebiet. DCCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel erwies sich wegen der Absorptionsfreiheit der Verbindung im fraglichen Gebiet und des guten Lösungsvermögens als vorteilhaft. Die ungesättigten Steroide besitzen eine  $\nu$ (CH)-Bande zwischen 3000 und 3100 cm<sup>-1</sup>, deren Lage je nach dem Doppelbindungstyp verschieden ist. Da die einzelnen Typen in recht engen Bereichen absorbieren, können sie mit hochauflösenden Geräten unterschieden werden; z.B. absorbieren die 3-Ketoverbindungen mit  $\Delta^4$ ,  $\Delta^{1,4}$ - und  $\Delta^{4,6}$ -Doppelbindungen bei 3032–3035, 3045–3047 bzw. 3026–3029 cm<sup>-1</sup>.

Beziehungen zwischen Molekularstruktur oder Konstitution und Bandenlage im IR-Spektrum bildeten auch das Thema der restlichen Vorträge. *M. Hanack*, Tübingen, stellte in seinem Plenarvortrag über die Methoden der Konformationsanalyse die Möglichkeit heraus, aus der Lage charakteristischer Banden zwischen 900–1100 cm<sup>-1</sup> auf *e*- oder *a*-Stellung von OH-Gruppen in Cyclohexanolen und aus der Relativintensität dieser Absorptionen auf die Konformationsgleichgewichtskonstanten zu schließen; *K. D. Ledwoch*, Meerbeck b. Moers, gab als Erwartungsbereiche für IR-Banden von 1,3-Dioxanen vier Gebiete ( $\approx$  2750; 1160; 1100 und 1030 bis 1050 cm<sup>-1</sup>) an. *F. Oswald*, Erlangen, diskutierte die Zuordnung der IR-Spektren von Alkylverbindungen von Ga, In und Sb. Die Absorption, die der Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingung entspricht, liegt bei 500 cm<sup>-1</sup> (Ga > Sb > In), bei den Diisobutylverbindungen um ca. 100 cm<sup>-1</sup> höher. Die Regel von *Kohlrausch*, daß die Kraftkonstanten analoger Bindungen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems mit der Periode abnehmen, wurde bestätigt.

## Emissionsspektralanalyse

Die Möglichkeiten einer quantitativen spektroskopischen Plasmaanalyse wurden von *W. Lochte-Holtgreven*, Kiel, zusammenfassend behandelt. Ist bei lokalem thermischem Gleichgewicht die Intensität bestimmter Spektrallinien bekannt, so lassen sich daraus Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Plasmas gewinnen. Eine genaue Bestimmung wird jedoch sehr kompliziert, wenn der Elektronenpartialdruck und die Temperatur nicht bekannt sind und außerdem kein thermisches Gleichgewicht vorhanden ist. Für weitere Informationen müssen dann die Intensitätsverteilung über einen Wellenlängenbereich, Linienverbreiterung und Kontinuumsmessungen herangezogen werden.

Einfache Beziehungen bestehen im Plasma bei thermischem Gleichgewicht der Entladungsbestandteile. Bei einem Plasma, das nur aus einem Grundgas besteht, wird die Temperatur der Anregung durch die *Boltzmann*-Formel und die Ionisation durch die *Saha*-Gleichung bestimmt. Außerdem gilt die Quasineutralitätsbedingung, daß die Summe der Partialdrucke von Neutralteilchen, Elektronen- und Ionengas gleich dem Gesamtdruck ist. Für die Beschreibung des Zustandes spielen bei vorgegebener Temperatur nur einige wenige Ionisationsstufen eine wesentliche Rolle, wie eine nähere Rechnung ergibt. Bei einem Einkomponentensystem ist ein Gleichungssystem mit vier Unbekannten zu lösen, das durch drei

unabhängige Gleichungen miteinander verknüpft ist. Zu einer Beschreibung des Gesamtsystems ist also nur eine Messung erforderlich. Bei einem Mehrkomponentenplasma erhöht sich entsprechend die Zahl der Gleichungen und Unbekannten.

Bei thermischem Gleichgewicht ist aus der Intensität im allgemeinen nur dann ein Rückschluß auf die Zusammensetzung im Plasma möglich, wenn die Strahlung keine Selbstabsorption zeigt und aus homogener Schicht emittiert wird. Die letzte Bedingung ist bereits beim frei brennenden Lichtbogen nicht erfüllt, weil ein Temperaturgradient und damit auch ein Intensitätsgradient vorhanden ist. Um eine Aussage über die verschiedenen Schichten zu gewinnen, müssen die erhaltenen Intensitätswerte mit Hilfe der *Abelschen* Integralgleichung korrigiert werden, wobei die Zylindersymmetrie der Entladung eine wesentliche Voraussetzung ist.

Bei nicht thermischem Gleichgewicht sind zur Beschreibung des Plasmazustandes weitere Messungen notwendig, da einige der Verknüpfungen nicht mehr gültig sind. Durch die im Plasma statistisch verteilten Mikrofelder werden die Spektrallinien verbreitert. Insbesondere bei den Linien des Wasserstoffs überwiegt die Verbreiterung durch linearen *Stark*-Effekt gegenüber allen anderen Verbreiterungsursachen so sehr, daß aus der Linienverbreiterung auf die Anzahl der vorhandenen Ionen geschlossen werden kann. Es ist allerdings nicht günstig, einem beliebigen Plasma Wasserstoff zuzusetzen, weil er sehr leicht aus der Entladung diffundiert und somit eine endgültige Deutung schwierig wird. Bei anderen Elementen bzw. Ionen ist die Linienverbreiterung auf quadratische *Stark*-Verbreiterung zurückzuführen; die hierzu gehörende Theorie ist nicht ganz leicht zu handhaben; trotzdem lassen sich hieraus in einzelnen Fällen die Elektronenkonzentrationen berechnen.

Die Elektronenkonzentration läßt sich weiterhin aus der Verschiebung der Seriengrenze ermitteln. Von *Inglis* und *Teller* sind diese Untersuchungen an Wasserstoff durchgeführt worden, aber auch aus dem Verschwinden der Serienglieder der Nebenserie des Magnesiums lassen sich Rückschlüsse auf den Elektronenpartialdruck ziehen.

*H. Krempl*, München, zeigte, wie die Gasdampfzusammensetzung sich auf die Linienintensität bei spektrochemischen Untersuchungen auswirkt. Der bei der quantitativen Spektralanalyse immer vorhandene Einfluß dritter Partner läßt sich bekanntlich im wesentlichen auf Vorgänge an den Elektroden und auf Wechselwirkungseffekte im Plasma zurückführen. Besonders bei der Analyse von Stoffen mit sehr unterschiedlichen Siede- und Schmelzpunkten kann durch fraktionierte Destillation und verschieden starke Abarbeitung der Probe durch die Entladung ein Plasma entstehen, das nicht die gleiche Komponentenzusammensetzung wie die Analysesubstanz besitzt. Durch die hohe Temperatur in der Entladung werden die Bestandteile bei thermischem Gleichgewicht entsprechend der *Saha*-Gleichung ionisiert. Für die Beschreibung des Plasmazustandes ist aber weiterhin der Elektronenpartialdruck maßgebend. Hierdurch sind die verschiedenen Entladungspartner gekoppelt, so daß eine Änderung des Elektronenpartialdrucks durch irgendein Element auch eine Änderung des Ionisierungsgrades aller anderen Elemente bewirkt, was wiederum eine Intensitätsänderung der von dem Plasma emittierten Spektrallinie zur Folge hat. Die Plasmawechselwirkungen sind im Funken bei hohen Temperaturen niedriger als bei den niedrigen Temperaturen im Lichtbogen und in der Flamme.

Über den Kupferbogen, mit dem *Meggors*, *Corliss* und *Scribner* im NBS Washington die Intensität von 39000 Spektrallinien von 70 Elementen bestimmt haben, um daraus u. a. die Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen, berichteten *W. Keffler* und *D. von Dobeneck*, Münster. Die Elemente werden mit Kupferpulver gemischt und zu Elektroden gepreßt, die im Gleichstrombogen angeregt werden. Bei der Abbildung der Analysenstrecke in den Kollimator des Spektrographen wird der Beitrag der Intensität aus allen Bogenteilen gemessen, d. h. es ergibt sich nur ein gemittelter Wert. Da aber die Strahlung aus inhomogener Schicht erfolgt, wird gezeigt, daß

hierdurch teilweise erhebliche Abweichungen der so ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten von denjenigen vorhanden sind, die durch eine Bewertung der Intensität durch Anwendung der *Abelschen* Integralgleichung auf die räumliche Verteilung der emittierenden Bereiche erhalten wurden. Aus diesem Grunde sind die angegebenen Werte für die Übergangswahrscheinlichkeiten nur nach eingehender Prüfung zu verwenden.

Über die Möglichkeit, quantitative spektrochemische Untersuchungen mit hochfrequenten Plasmaflammen auszuführen, berichteten *W. Tappe* und *J. van Calker*, Münster. Für die Erzeugung der hochfrequenten Fackelentladung wurden Generatoren und Brennerkreise für die benutzten Frequenzen angegeben. Für die quantitative Analyse mit der frei in den Raum brennenden Plasmaflamme wird die Analysenlösung durch einen Koaxialzerstäuber angesaugt, als Aerosol mit dem Arbeitgas in die Entladung gebracht und dort zum Leuchten angeregt. Als störender Untergrund treten im wesentlichen nur die Banden und Linien des Arbeitsgases und des Lösungsmittels auf. Die zeitlichen Intensitätsschwankungen der Linienemission betragen etwa 3–4 %. Die Mehrzahl der Elemente läßt sich anregen und zum Teil mit großer Empfindlichkeit nachweisen. Durch den Mechanismus der Plasmawechselwirkung bedingt, sind auch in der HF-Fackel Beeinflussungen der verschiedenen Partner zu beobachten. Es zeigt sich, daß, den theoretischen Überlegungen entsprechend, die Störung der Analyse durch Elemente mit niedriger Ionisierungsspannung in hoher Konzentration relativ große Werte annehmen kann. Um einen Vergleich mit anderen spektroskopischen Anregungsquellen zu erhalten, wurden Temperaturbestimmungen nach dem Umkehrverfahren und aus dem Intensitätsverhältnis von zwei Spektrallinien durchgeführt. Die Ergebnisse liegen je nach dem Arbeitgas und der Flammenzone zwischen 3000 und 4000 °K.

Erste Meßergebnisse mit einer Plasmaflamme der Frequenz 2,4 GHz teilten *U. Jecht* und *W. Keffler*, München, mit. Das Zündverhalten und die Abhängigkeit der Flammengröße von elektrischen Parametern und Brenngasen wurden untersucht. Spektren mit Stickstoff als Arbeitgas zeigen eine große Abhängigkeit vom Ort des Entstehens. Bei Argon-Zusatz treten, durch die Termkonfiguration des Argons bedingt, nur die Stickstoff-Banden auf, während Argon-Linien nicht beobachtet werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten kondensierter Funkenentladung hoher Folgefrequenz für quantitative spektrochemische Analysen wurde von *J. Lensing* und *J. van Calker*, Münster, untersucht. Beim Abfunken von hochlegierten Stählen, Cu-As-Verbindungen und vielen anderen Legierungen mit kondensierten Entladungen vom *Feußner*-Typ treten häufig erhebliche Zündschwierigkeiten auf. Sie haben ihre Ursache in den sehr hohen Austrittsarbeiten, den hohen Schmelz- und Siedepunkten und in der Ausbildung von hochisolierenden Oberflächenschichten der Elektrodenmaterialien. Folglich bilden sich bei den ersten Durchschlägen der Entladung nicht genügend Träger. Zur Abhilfe wurde die Folgefrequenz von 50 auf 500 Hz heraufgesetzt und dadurch die Zeit zwischen zwei Entladungscyclen soweit verkürzt, daß genügend Träger für jede Zündung von den jeweils vorhergehenden Entladungen vorhanden sind. Bei dem Funkenerzeuger werden zwei parallel liegende Laufzeitketten im Spannungsmaximum der Kondensatoren durch eine Blasfunkenstrecke in Serie geschaltet, so daß der Durchschlag an der Entladungsstrecke mit der verdoppelten Ladespannung und sehr hohem Strom erfolgen kann. Die Entladung ist nach dem Einbrennen über lange Zeiten gut reproduzierbar.

Im Zuge von umfangreichen Arbeiten, die eine Genauigkeitssteigerung der Emissionsspektralanalyse dielektrischer Proben zum Ziel hatten, untersuchten *W. Keffler* und *W. Flessner*, München, den Einfluß dritter Partner auf die Analyseergebnisse. Es wurden Puffer und Puffergemische angegeben, die die Verhältnisse bei Materialabbau und bei der Anregung von Spektren stabilisieren. Mit der Tappe-Maschine und an Preßelektroden wurde der Einfluß der verschiedenen Parameter und Partner untersucht und die Fehler bei der Analyse angegeben.

Die Ausführung der spektrochemischen Bestimmung von Phosphor in Kupfer mit dem Kugelbogenverfahren zeigte *O. Werner*, Berlin. Bei dem bisher üblichen Verfahren bei dieser Bestimmung lag die Standardabweichung in dem technisch interessanten Bereich von 0,01–0,04 % bei etwa 30 %. Die Schwierigkeiten bei der quantitativen Bestimmung des Phosphors lassen sich überwinden, wenn man nicht von metallischem Kupfer ausgeht, sondern wenn die zu analysierende Probe zunächst oxydiert und dann die Entladung gezündet wird. Durch das angegebene Verfahren ist eine zuverlässige quantitative Bestimmung mit einer Standardabweichung von etwa 9 % möglich. Ein Film, in dem das Aufschmelzen einer oxydierten Kupferprobe gezeigt wurde, und in dem eine Aufblähung der Kathode beim Abschalten zu beobachten war, schloß den Vortrag.

Die Vorgänge bei der Anregung der kurzwelligen UV-Spektren von Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor in Stahllegierungen wurden von *J. van Calker* und *H. Steiner*, Münster/Westf., mit einem Vakuumspektrographen untersucht, der nicht wie ein automatisch registrierendes Gerät die Intensität einzelner Linien mißt, sondern photographisch den Spektralbereich von 1600–1850 ÅE erfaßt. Wegen der Absorption der kurzwelligen Nachweislinien von Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff muß die Entladung in den Gasen Stickstoff oder Argon gebrannt werden. Bei Stickstoff ist die Nachweisgrenze der S- und P-Analysenlinien sehr schlecht, denn wegen der hohen Ionisierungsspannung des Stickstoffs stellt sich die sehr hohe Brennspannung von etwa 40 Volt ein. Der Entladungskanal kontrahiert sich und die erforderlichen Träger werden durch thermische Ionisation der beteiligten Elemente gebildet, so daß die Analyselemente weitgehend ionisiert werden und die neutralen Atome für die Anregung der Atomlinien nicht mehr zur Verfügung stehen. In Argon-Atmosphäre wird wegen der Termkonfiguration und der metastabilen Niveaus des Ar der Hauptteil der Ladungsträger vom Grundgas geliefert. Nach wenigen Mikrosekunden stellt sich eine Brennspannung von 22 Volt ein, gleichzeitig bläht sich der Entladungskanal zur Aufrechterhaltung der Energiebilanz auf. Wegen der niedrigeren Temperatur können jetzt die Grundlinien wesentlich günstiger angeregt werden. Bei der quantitativen Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff in Stählen liegt der Fehler zwischen 3 und 7 %.

*H. Nickel*, Jülich, berichtete über die Bedeutung von chemischen Reaktionen in bor-haltigen Graphitpreßlingen im Gleichstrombogen. Bei spektrochemischen Bestimmungen im Gleichstrombogen treten chemische Reaktionen auf, die die Analyseergebnisse durch die Bindungsform des Analysenmaterials beeinflussen. Aus röntgenographischen Untersuchungen ergibt sich, daß unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der zugegebenen Bor-Verbindung und unabhängig von der Schutzgas(Edelgas)-Atmosphäre Borcarbid gebildet wird. Diese Reaktionen zu Borcarbid verlaufen bei Stickstoff als Arbeitsgas nicht gleichmäßig, da hierbei je nach der Temperatur auch Bornitrid entstehen kann. Bei der Carbid-Bildung entstehen gasförmige Reaktionsprodukte, die unterschiedlich starke Kanäle in den Anoden verursachen. Spektroskopisch läßt sich zeigen, daß die Intensitätsschwankung der Linien auf eine Art Bläserwirkung der Reaktionsgase zurückzuführen ist.

*H. Schroll*, Wien, zeigte die Anwendung thermochemischer Reaktionen in der emissionsspektrographischen Spurenanalyse und deren Bedeutung für den Carrier-Effekt. Die Untersuchungen erstrecken sich auf binäre Gemische von Oxyden mit Halogeniden, Carbonaten und Sulfaten. Verdampft wurden die Proben mit einer Doppelbogenmethode, die wenigstens eine teilweise Trennung von Verdampfung und Anregung gewährleistet. Die allgemeine Phasenanalyse wurde mit der Röntgendiffraktionsanalyse vorgenommen. Vortr. konnte an einer größeren Zahl von Einzelreaktionen zeigen, daß der Carrier-Effekt in der Spurenanalyse auf die Einstellung von Gleichgewichtszuständen in den Elektroden zurückgeführt werden kann, wobei diese Prozesse die Vorgänge im Plasma weitgehend überdecken.

Ein Verfahren zur quantitativen spektrochemischen Untersuchung an biologischen Analysematerialien wurde

von *J. van Calker* und *B. Wischgoll*, Münster, angegeben. Um einen chemischen Aufschluß und Fehlermöglichkeiten bei der Flüssigkeitsanalyse zu vermeiden, wird die Substanz auf einem Streifen Filtrierpapier eingetrocknet. Der zerschnittene Streifen wird in der Bohrung einer Kohlelektrode im Gleichstrombogen 220 Volt/8 Amp. angeregt. Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, daß die Bezugssubstanz und die Analysesubstanz getrennt aufgebracht werden können, wodurch eine erhebliche Vereinfachung des Analysenganges erreicht ist. Der Fehler liegt etwa bei 10–15 %, was für den benutzten Konzentrationsbereich als sehr günstig anzusehen ist.

*W. D. Hagenah* und *K. Laqua*, Dortmund, berichteten über Versuche zur Überwachung des Thomasprozesses mit Hilfe kontinuierlicher spektrochemischer Analyse des Blastaubes. Hierzu wurden mit zwei Teilströmen des Staubes eine Funkenstrecke angeblasen und der zeitliche Intensitätsverlauf der Mangan-Linie lichtelektrisch gemessen. Die für Hüttenbetrieb geeignete Meßapparatur ermöglicht es, den Staub zwei Sekunden nach Verlassen der flüssigen Phase zu bestimmen. Daß die objektive Endpunktbestimmung des Frischens nur zum Teil erfolgreich war, lag nicht an der spektroskopischen Meßmethode, sondern ist dadurch bedingt, daß die durchschnittliche Zusammensetzung des Staubes nicht genau mit der des Schmelzgutes im Konverter übereinstimmt.

Die Anwendung der Röntgenspektrometrie bei der Analyse von Siliciumlegierungen und anderen Desoxydationslegierungen als schnelle Betriebsmethode zeigte *F. Wagner*, Hart/Alz. Die Legierungen CaSi, Mn–CaSi, Al–CaSi, Al–Si, Ca–Al und ähnliche wurden sowohl auf die Hauptkomponenten, wie auf Verunreinigungen untersucht. Die Proben wurden zu Pulver vermahlen und mit 10 % Wachs zu Scheiben gepreßt. Die Abhängigkeit der Impulsrate von der Korngröße der vermahlenen Proben wurde bei einigen Analysen genau untersucht. Der Vortrag fand deshalb besonderes Interesse, weil in ihm der Analysenbereich hoher Konzentrationen behandelt wurde, während sich alle anderen Referate – entsprechend der besonderen Eignung der Emissionsspektalanalyse – auf das Gebiet kleiner Gehalte beschränkt hatten.

### Optische Spektralgeräte

*J. van Calker* und *H. Kasselmann*, Münster, zeigten eine neue Methode zur Auswertung von photographischen Platten. Bei dem bisher bekannten *Churchill*-Verfahren wird aus der mit einem Zweistufenfilter gemachten Aufnahme die Schwärzungskurve über eine Vorkurve ( $S_{100}$  % gegen  $S_d$  %) gewonnen. Es wurde gezeigt, daß es günstiger ist,  $S_d$  % gegen  $S$  abzutragen. Aus dem zur S-Achse parallelen Teil läßt sich sehr genau Bereich und Steigung des geraden Teils der Schwärzungskurve ablesen. Es wurden Rekursionsformeln angegeben, die es ermöglichen, die  $\gamma(S)$ -Kurven direkt aus der Vorkurve zu gewinnen. Das Verfahren wurde an UV-empfindlichen Schichten praktisch erprobt.

*H. R. Kleinhanß* und *J. van Calker*, Münster, berichteten über die Ausleuchtung des Zweigitterspektrographen der Firma Bausch & Lomb. Dieses Gerät enthält zwei gegeneinander geneigte Beugungsgitter, die bei gemeinsamem Eintrittsspalt zwei getrennte Spektren liefern. Die Strahlenteilung mit Quarzoptik und Biprisma bewährt sich gut, wenn mit beiden Gittern im gleichen Spektralbereich gearbeitet wird. Jedoch treten Schwierigkeiten auf bei gleichzeitiger Beobachtung in verschiedenen Wellenlängenbereichen. Hierbei kommt es zu einer ungünstigen Ausleuchtung und die Spektren werden teilweise abgeschattet. Die meisten Schwierigkeiten werden durch die Illuminating Unit, die achromatisch mit Spiegeln arbeitet, behoben.

Neue Gesichtspunkte bei der Ebert-Aufstellung eines Spektrographen teilte *O. Vierle*, Hechendorf/Pilsensee, mit. Die Vorteile bei dieser Aufstellung liegen darin, daß das dispergierende Medium im parallelen Strahlengang liegt, so daß Prisma und Gitter ausgetauscht werden können. Es wird ein

objektiver Vergleich der Dispersionssysteme und eine optimale Anpassung an die Aufgabe möglich.

Über die Verwendung sehr hochauflösender Gitterspektrographen mit hoher Dispersion für die Emissionsspektalanalyse von Mineralien berichtete *E. Preuss*, München. Es wurden für ein selbstgebautes Gerät die Nachweisgrenze und die Grenzkonzentration bei der Analyse von Mineralien und Gesteinen abgegeben. Es ergeben sich eindeutige Vorteile für den Nachweis von Spurenelementen bei ausreichender Substanzmenge. Tafeln des Eisenspektrums wurden vorgelegt, die durch ihre hohe Auflösung auch die Analyse mit den üblichen Spektrographen erleichtern können.

## Analytische Trennmethoden

In einem Plenarvortrag berichtete *H. Specker*, Dortmund, über neuere Ergebnisse zur Bestimmung der Zusammensetzung extrahierter anorganischer Verbindungen. Die Spurenanalyse benötigt Anreicherungen zur Entfernung von Ballaststoffen und Störelementen sowie zur Erhöhung der Absolutmengen für die anschließende Bestimmung. Dazu werden vor allem Verflüchtigung, Extraktion und Ionenaustausch angewendet. Die Selektivität unspezifischer Extraktionen läßt sich erhöhen durch die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels, Verwendung von Lösungsmittelgemischen, selektive Komplexbildung, langkettige organische Ionen als flüssige Ionenaustauscher und fraktionierte Extraktion. Die gezielte Suche neuer Extraktionsmethoden erfordert Kenntnisse der Extraktionsmechanismen. *H. Specker* ermittelte die Zusammensetzung extrahierter Verbindungen und die Anzahl der koordinativ gebundenen Solvensmolekeln nach der *Jobschen* Methode, der Geradenmethode nach *McKey* sowie durch konduktometrische Extraktionstitration. Die beiden ersteren Methoden konnten durch Verwendung höchst empfindlicher und dabei sehr genauer Analysenmethoden wie der inversen Polarographie ( $0,4 \mu\text{g Cl}^-$  mit  $\pm 2,1\%$  Fehler) auch auf sehr kleine Verteilungskoeffizienten ausgedehnt werden. Außerdem wurden die Geradenmethode nach *Asmus* für zweiphasige Systeme sowie die direkte konduktometrische und photometrische Titration angewendet.

*Max Ziegler*, Göttingen, trennte durch Flüssig-flüssig-Extraktion Quecksilberacidokomplexe von Übergangsmetallen (bis  $1:2 \cdot 10^5$ ) sowie Kupfer von Übergangsmetallen ( $1:10^5$ ). Gold wurde gravimetrisch als Bis-Trimethyl-hexamethylen-diammoniumtetrabromo-aurat(III) und im  $\mu\text{g}$ -Bereich extraktiv-photometrisch von Übergangs- und Platinmetallen mit substituierten Ammoniumsalzen abgetrennt und bestimmt.

*H. D. Hardt* und *M. Eckle*, Saarbrücken, berichteten über ein Trennungsschema zum Nachweis anorganischer Kationen in Eisessig [1]. Zunächst werden lösliche Chloride mit heißer  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COCl}$ , der Chloridrückstand mit Pyridin extrahiert und schließlich die Kationen im Chloridfiltrat mit o-Phenanthrolin/ $\text{CH}_3\text{COCl}$  gefällt. Die Kationen wurden in den getrennten Gruppen direkt im Eisessigsystem durch Tüpfelreaktionen auf der offenen Tüpfelplatte nachgewiesen.

*B. Sansoni*, Marburg/Lahn, bestimmte erstmals  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{Cl}^-$ -Ionenaustauschkapazitäten im Mikro- bis Ultramikromaßstab. Die gebundenen Ionen wurden in einem kleinen Volumen Neutralsalzlösung eluiert und gleichzeitig coulometrisch titriert. So wurden hohe  $\text{H}^+$ - oder  $\text{Cl}^-$ -Kapazitäten an 1 bis 150 mg Ionenaustauscherharzen und geringe Rest-Kapazitäten von Redoxaustauschern sowie  $\text{H}^+$ -Kaolinit an nur 1 bis 10 mg Einwaage bestimmt. Ultramikrobestimmungen von Einzelkugeln  $\text{H}^+$ -Lewatit S 100 der Siebfraction 0,6 bis 0,75 mm ergaben  $4,3 \pm 0,4$ , die Makrobestimmung mit 1 g  $4,86 \text{ mVal/g}$ . Einzelkugeln  $\text{H}^+$ -Dowex 50WX2 (0,20–0,25 mm;  $8 \mu\text{g}$  Gewicht; 13–54 Nano-Val  $\text{H}^+$ ) zeigten für die auf das Kugelvolumen bezogene  $\text{H}^+$ -Kapazität höhere Varianzen als für die radioaktiv mit  $^{60}\text{Co}^{2+}$  erhaltene. Das wird zum Teil durch die in diesem Bereich un-

genauere coulometrische Titration, zum anderen jedoch durch stärkere Schwankung der  $\text{H}^+$ -Belegung von Kugel zu Kugel im Vergleich zu  $\text{Co}^{2+}$  gedeutet.

*H. W. Kohlschütter* und *W. Höppe*, Darmstadt, haben den Hydrierungskatalysator Chrom(III)-oxyd in einer gaschromatographischen Trennsäule mit Wasserstoff beladen. Dieser wird durch aktivierte Adsorption gebunden und reagiert bereits bei Raumtemperatur mit in Inertgas gelöstem Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Danach kann die Säule wieder regeneriert werden. So wird die Trennung sauerstoffhaltiger Gasgemische mit niedermolekularen Komponenten vereinfacht. Ähnlich reagiert auch Äthylen, jedoch erst ab  $200^\circ\text{C}$ . In der Diskussion wurde bestätigt, daß bei der Beladung mit Wasserstoff keine teilweise Reduktion von drei- zu zweiwertigem Chrom zu befürchten ist. Weiter wurde vorgeschlagen, zur Suche weiterer Anwendungen diesen interessanten Effekt auch vom Standpunkt anorganischer Redoxaustauscher zu betrachten.

*E. Blasius*, Berlin, trennte gaschromatographisch die Bestandteile von technischem Divinylbenzol. Dieses ist wichtig zur Herstellung von definiert vernetzten Polystyrolharzen und Ionenaustauschern. Das technische Produkt enthält nur maximal etwa 55 % Divinylbenzol neben Vinyläthylbenzol und Diäthylbenzol in Form mehrerer Isomerer sowie Spuren Verunreinigungen. Die Trennung sämtlicher Bestandteile gelingt mit dem Gaschromatographen MK II B der Fa. Griffin u. George bei  $135^\circ\text{C}$  an 8m-Säulen aus Lac 2 R, Polyäthylenglykol oder Trikresylphosphat auf Kieselgur (0,2–0,3 mm). Die präparative Anwendung des Verfahrens in Säulen mit 3 cm Durchmesser lieferte die reinen Verbindungen. Sie werden zur Überprüfung der bekannten quantitativen Verfahren sowie zur Ausarbeitung einer geplanten quantitativen gaschromatographischen Bestimmung verwendet. Außerdem wurde reines p-Divinylbenzol durch einfache fraktionierte Destillation erhalten.

*K. Cruse*, Clausthal, untersuchte die Kinetik der Verseifung des Trifluoressigsäure-phenylesters in Methanol/Wasser-Gemischen wechselnder Zusammensetzung durch Leitfähigkeitsmessungen nach der RC-Methode. Die Reaktion verläuft in Methanol schnell, in Wasser dagegen langsam. – Nach *W. Huber*, Ludwigshafen, können Spezifität und Genauigkeit der Bestimmung von Nitrilen in Gegenwart von Säureamiden dadurch erhöht werden, daß zur Endpunktsbestimmung nach der katalytischen Hydrierung in Eisessig direkt mit 0,1 M Perchlorsäure in Dioxan gegen einen Farbindikator titriert wird. Der Arbeitsaufwand entspricht demjenigen für die Bestimmung der Hydrierjodzahl. – *H. Martin* und *K. Abraham*, Kiel, analysierten Gemische von Perfluor-n-hexan und Monohydrogenperfluor-n-hexan gaschromatographisch an Di-n-butylmaleat als stationärer Phase. Außerdem wurden IR- und Massenspektren von 1 H-Perfluor-n-hexan, 2 H-Perfluor-n-hexan und 3 H-Perfluor-n-hexan miteinander verglichen.

## Chemische Analyse anorganischer Substanzen

Die unter diesem Thema zusammengefaßten Vorträge spiegelten die Vielfalt der Methoden und Problemstellungen in der heutigen Analyse wieder, doch wurden auch hier zwei Hauptrichtungen sichtbar: Die Erfassung geringer Konzentrationen und die Verbesserung der Genauigkeit.

Die Erhöhung der Empfindlichkeit photometrischer Bestimmungen war Gegenstand einer Studie von *H. Umland* und *D. Thierig*, Hannover. Bekanntlich sind photometrische Messungen u.a. durch die Größe des Extinktionskoeffizienten begrenzt. Rosocyanin, eine Borverbindung mit Curcumin, besitzt einen der höchsten Extinktionskoeffizienten. Dies sollte für die Bestimmung einiger Metalle auf indirektem Wege ausgenutzt werden. Metallchelate, z.B. Bis-(dimethylglyoxim)-nickel(II), reagieren u.a. mit Diphenylborinsäure zu stöchiometrisch wohldefinierten Verbindungen, die mit konz. Schwefelsäure zerstört werden können. Aus dieser Aufschlußlösung wird Bor als Borsäuremethylester abdestilliert und

[1] Vgl. auch *B. Sansoni*, Angew. Chem. 66, 330, 595 (1954); *B. Sansoni* u. *R. Stolz*, ibid. 75, 418 (1963).

mit Curcumin bestimmt. Es wäre theoretisch zwar möglich, auch im Nanogrammbereich noch Aussagen zu machen, doch war sich der Vortragende der Problematik indirekter Bestimmungen, noch dazu in solchen Mengenpegeln, durchaus bewußt.

Die Schwierigkeiten indirekter Bestimmungen traten nicht so stark bei der von *F. A. Pohl*, Frankfurt (Main), vorgeschlagenen Schnellbestimmung von Metallspuren in Reaktorwässern in Erscheinung. Die kontinuierliche Reinheitskontrolle von Reaktorwässern ist im ppb-Bereich mit der üblichen Leitfähigkeitsmessung wegen der Eigenleitfähigkeit des Wassers nicht durchführbar. Zudem fallen die Korrosionsprodukte nicht nur ionisiert an. Für die summarische Bestimmung werden alle Verunreinigungen zunächst mit hochgereinigter Salzsäure und etwas  $H_2O_2$  in Ionenform und anschließend mit einer definierten, überschüssigen Menge an Äthylendiamintetraessigsäure in Komplexe überführt, wobei alle in Frage kommenden Elemente erfaßt werden. Nach Zusatz einer ebenfalls definierten Menge an Cd-Ionen wird deren Überschuß polarographisch ermittelt (Kathodenstrahl-oszillograph Mark II). Aus der Diskussion ging hervor, daß bei der Verdrängung aus Komplexen in verschiedenen Konzentrationsbereichen unterschiedliche Ergebnisse auftreten.

Solche durch die Konzentration bedingten Verhaltensunterschiede kamen auch bei den Untersuchungen von *W. Gebauer*, Erlangen, über die Mitfällung an Wolframoxydhydrat zum Ausdruck. Im Gegensatz zur Fällung aus salzsaurer Lösung werden in 65-proz. Schwefelsäure von einigen Elementen erhebliche Anteile, Silicium, Lanthan und Barium sogar hundertprozentig mitgerissen. Dabei sind die Größen dieser Anteile meist von der Konzentration abhängig.

Zur Verbesserung der Genauigkeit bei der Bestimmung von metallischem, zweiwertigem und dreiwertigem Eisen nebeneinander lösen *G. Kraft* und *J. Fischer*, Frankfurt (Main),

den metallischen Anteil der Eisenhüttenprodukte mit einem Brom/Methanol-Gemisch unter Kochen am Rückflußkühler, wobei allerdings FeC und Fe-sulfide ebenfalls glatt gelöst werden. Für die Bestimmung des Fe(II)-Anteiles wurde das Verfahren von *Wilson* herangezogen.  $Fe_2O_3$  wird bei  $400^\circ C$  von Chlor nicht angegriffen und so von  $Fe^0$  und  $Fe^{2+}$  getrennt.

Für die Erhöhung der Genauigkeit bei der Simultan-Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Komplexon schlugen *H. Balczon* und *A. Kosak*, Wien, einige Verbesserungen der experimentellen Bedingungen vor.

Untersuchungen von *L. Astheimer* und *K. Schwachau*, Köln, zur polarographischen Bestimmung von Pertechmetat ergaben, daß – im Gegensatz zu früheren Befunden – vier Reduktionsstufen in 2 M KCl-Lösung auftreten ( $E_{1/2}$ :  $-0,8$ ,  $-0,95$ ,  $-1,3$ ,  $-1,7$  V). Da  $ReO_4$  in solchen Lösungen nur zwei Stufen aufweist ( $E_{1/2}$ :  $-1,4$ ,  $-1,7$  V), können auch kleinere Mengen Pertechmetat neben Perrhenat bestimmt werden, während das Umgekehrte – wie in der Diskussion betont wurde – nicht möglich ist.

*Paula Hahn-Weinheimer*, Frankfurt (Main), zeigte die Möglichkeit auf, zur Altersbestimmung von Gesteinen über die Rb/Sr-Methode an Stelle der Isotopenverdünnungsanalyse mit gleichem Erfolg, jedoch größerer Schnelligkeit die Röntgenspektroalanalyse zu setzen (Nachweisgrenzen: 1,9 ppm Rb; 1,8 ppm Sr).

Ausführungen von *H. J. Antweiler*, Bonn, demonstrierten, daß Konzentrationsänderungen bei schnell diffundierenden Stoffen recht genau erfaßt werden können. Das gilt auch für Systeme mit gleicher Konzentration, jedoch unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten, die selbst bei geringen Differenzen in den Diffusionswerten deutlich erkennbare Zonen unterschiedlicher Konzentration aufweisen.

[VB 712]

## Chemie-Dozententagung Greifswald

vom 24. bis 27. April 1963

Aus den Vorträgen:

### Grundlagen und Möglichkeiten der Photo-Polarographie

*H. Berg*, Jena

Die Einwirkung von sichtbarer und ultravioletter Strahlung auf polarographische Elektroden führt zu neuartigen Effekten. Bisher wurden drei Grundtypen von Strom-Zeit-Kurven (sowie einige Kombinationen) gefunden. Sie prägen sich aus durch

1. den Photoreststrom  $i_v$ ,
2. den photoreaktionsbedingten Diffusionsstrom  $i_{pd}$
3. den photokinetischen Strom  $i_{kv}$ ,

welche unter stationären (Dauerbestrahlung) oder instationären (Blitzbestrahlung) Bedingungen gemessen werden können [1].

Der Photoreststrom in der entlüfteten Grundlösung erreicht erst bei Potentialen des negativen Astes der Elektrokapillarkurve eine größere Halbwertsbreite als der erregende Blitz. Dabei treten Elektronen in die Lösung über, was eine Deutung von  $i_v$  im Sinne des Becquerel-Effektes zuläßt. Ein photoreaktionsbedingter Diffusionsstrom in Gegenwart eines Depolarisators wird durch gleichlaufende schnelle photochemische Reaktionen an der Elektroden-Oberfläche und in der Gesamtlösung hervorgerufen. Aus seinem Verlauf kann die Geschwindigkeitskonstante der photochemischen Reaktion

[1] *Rev. Polarography (Japan)* 11, 29 (1963).

ermittelt werden, welche befriedigend übereinstimmt mit einem Wert, der aus dem gegengelagerten photokinetischen Strom berechnet wurde. Die photokinetischen Ströme (vor-, gegen-, nachgelagert) bilden das Analogon zu den kinetischen Strömen, die von *Koutecký* berechnet wurden. Die raschen Photoreaktionen machen sich auch durch Übergänge (Anlauf und Abklingen) zwischen Diffusionsstrom und photokinetischem Strom, sowie umgekehrt, bemerkbar. Aus dem Radikaloxydationsstrom nach dem Blitz kann die Stabilität nicht zu kurzlebiger Radikale bestimmt werden. Diese sind in Lösungen organischer Verbindungen sowohl für den photogalvanischen Effekt (nach *Becquerel*) als auch den photodynamischen Effekt (nach *Raab*) in erster Linie verantwortlich.

### Spirane, Oligo- und Polyspirane mit Cyclobutan-Ringen

*E. Buchta*, *K. Geibel*, *W. Theuer*, *M. Fischer*, *W. Merk* und *S. Billenstein*, Erlangen

Durch sukzessiven Aufbau von Spiranen und Oligospiranen mit Cyclobutanringen [2a] wurden weitere Vertreter – auch solche mit endständigem Cyclopropan- und Cycloheptanring [2b] – dargestellt. Durch Verseifung und Decarboxylierung spirocyclischer Verbindungen mit gem.-Bis-carb-

[2a] *E. Buchta* u. *K. Geibel*, *Liebigs Ann. Chem.* 648, 36 (1961).

[2b] Teil der Diplomarbeit *M. Fischer*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1962.