

## Moderne Analysenmethoden

Die Fachgruppe „Analytische Chemie“ der GDCh, die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie im VÖCh und die Schweizerische Gesellschaft für Analytische Chemie und Angewandte Chemie veranstalteten vom 13. bis 16. April 1966 eine Vortragsstagung in Lindau.

Aus den Vorträgen:

### Die Bedeutung der Ultramikroanalyse von Strichproben für die Spurenanalyse

H. Balczó, Wien (Österreich)

Die Ultramikroanalyse von Strichproben ist durch die Benutzung des Korundstäbchens, eines Sinterstäbchens aus reinem Aluminiumoxid<sup>[1]</sup>, möglich geworden. So gelingt es, kleinste Mengen von Einsprenglingen (Inhomogenitäten) z. B. in Mineralien gesondert zu erfassen und einer vollständigen Mikroanalyse zuzuführen. Dabei werden nicht nur die Schwierigkeiten der Probenahme (Zerkleinerung) sowie der Weiterverarbeitung (Wahl des Gefäßmaterials) aufgehoben, sondern darüber hinaus zeigen sich Vorteile (beste Verteilung, Aufbringung bis 2000 µg!), die es ermöglichen, das Probengut der Verdampfungsanalyse zu unterwerfen und damit auch Spuren zu bestimmen. Zum Erhitzen (Sublimation) wird das Stäbchen in eine kleine Quarzeprouvette gebracht. Zum Abrösten des am oberen Ende des Stäbchens befindlichen Abstrichs wird dieses schräg eingespannt, mit einem in der Mitte etwas verjüngten Quarzröhrchen bedeckt und am unteren Ende vorsichtig erhitzt. Entsprechend den Verunreinigungen etwa eines Molybdänglanzes durch z. B. Arsenopyrit, Wolframit und Zinkblende werden der Reihe nach die flüchtigen Oxide (Beispiele: ab 316 °C SeO<sub>2</sub>, ab 321 °C As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ab 800 °C MoO<sub>3</sub>) im Quarzrohr aufgefangen und können (nach Wechsel des Rohres) auch nacheinander untersucht werden; die schwerflüchtigen Verunreinigungen wie WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> bleiben zurück und können ihrerseits weiter getrennt werden. Beispielsweise wird ZnO durch Räuchern über HCl in das flüchtige ZnCl<sub>2</sub> (ab 732 °C) übergeführt. Ebenso kann man auch reduzierend (z. B. durch Natriumazid bei 275 °C und durch Natriumformiat bei 440 °C) in der Quarzeprouvette erhitzen und so die Metalle Cd (ab 260 °C), Zn (ab 360 °C) und gleichzeitig auch Pb, Ag und Ga absublimieren, oder man kann mit aus ZnCl<sub>2</sub> (ab 365 °C) entwickeltem Chlorwasserstoff SO<sub>3</sub> aus Sulfaten sowie H<sub>2</sub>S aus Sulfiden austreiben, worauf schon F. Feigl hingewiesen hat. Das beim reduzierenden Aufschluß entstandene Sulfid kann durch vorsichtiges Erhitzen mit NH<sub>4</sub>Cl (HCl-Entwicklung bei 335 °C) ausgetrieben werden. Der H<sub>2</sub>S-Nachweis wurde durch Entwickeln (CdS → Ag<sub>2</sub>S → Ag) um mehr als zwei Zehnerpotenzen verbessert (5 ng statt 2 µg!). Das Aufschlußmittel wird zweckmäßig in wäßriger oder alkoholischer Lösung (ZnCl<sub>2</sub>!) aufgesprüht. Aber auch die Bestimmung kleinster Mengen von Wasser oder OH-Gruppen (OH-Apatit u.ä.) oder auch von freiem S in Sulfiden kann erstmalig auch in einem Abstrich (Schmelze von KSCN bzw. Benzoin nach F. Feigl) durchgeführt werden.

### Ein oscillometrisches Analysenverfahren mit kontinuierlicher Registrierung

R. Bertram, Clausthal-Zellerfeld

In der Oscillometrie werden chemische Vorgänge durch Messung der elektrischen Eigenschaften des Reaktionsgutes verfolgt. Dabei werden im wesentlichen Leitfähigkeits- und DK-

[1] Degussit Al 24, Hersteller: DEGUSSA, Frankfurt/M.

Änderungen erfaßt. Bei dem erläuterten Verfahren befindet sich die mit dem Reaktionsgut gefüllte Meßzelle in einer speziellen Schaltstrecke, die so mit dem übrigen Schaltkreis gekoppelt ist, daß die sich einstellende Frequenz ein eindeutiges Maß für die in der Zelle ablaufenden Änderungen ist. Diese zwischen 50 Hz und 1 MHz auftretenden Frequenzen werden mit Hilfe eines angepaßten Überlagerungsverfahrens mit hoher Empfindlichkeit zur Anzeige gebracht. Ein nachgeschalteter Schnellschreiber sorgt für eine momentane, lückenlose Registrierung. Das Verfahren ist im gesamten ionalen Leitfähigkeitsbereich ( $10^{-9}$  bis  $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) sowohl für Zellen mit als auch ohne direkten Elektrodenkontakt verwendbar.

Unter anderem wurde die schnelle Verseifung von Trifluoressigsäurephenylester sowie die langsame Adsorption von Natronlauge an Quarzpulver untersucht. Schließlich konnten bislang unbekannte Lösungsreaktionen von geschmolzenem Blei in einer Cadmiumchloridschmelze aufgezeichnet werden. Trocknungsvorgänge an plattenförmigen Festkörpern wurden auf  $10^{-2}$  Gew.-% Wasser kontinuierlich registriert. Trotz der verzögerungsfreien Anzeige wird eine bisher von keiner andern Leitfähigkeitsmethode erreichte Relativgenauigkeit von  $10^{-3}\%$  erzielt.

### Bestimmung von Arsinspuren in Inertgasgemischen bei Anwesenheit eines großen Überschusses an Stibin. Einfluß der Fällungsbedingungen bei der Anreicherung von Arsenat durch Mitfällung in Phosphatniederschlägen

W. Gann, Hagen

Arsin und Stibin werden aus dem zu analysierenden Gasgemisch durch Absorption in einer perchlorsauren Natriumtrijodidlösung entfernt. In einem aliquoten Teil Absorptionslösung wird das Antimon nach Reduktion mit Hypophosphit als Jodoantimonat(III) photometrisch bestimmt. Arsenat-spuren werden aus der Absorptionslösung nach Zugabe von Natriumphosphat mit Calciumchlorid bei pH  $\geq 12$  im Calciumphosphatniederschlag angereichert. Der Phosphatniederschlag wird in wenig Salzsäure gelöst; hierin bestimmt man das Arsen nach Reduktion mit Hypophosphit photometrisch als braunes Arsenol.

(Anwendungsbereich: Stibin von 20 µg bis zum mg-Bereich/50 ml Absorptionslösung; Arsin von 5 µg bis 60 µg/50 ml Absorptionslösung.)

Eine Störung der Arsinbestimmung tritt erst ein, wenn mehr als 10 mg Antimon in der Absorptionslösung enthalten sind.

### Auswertung der mit registrierenden Geräten aufgenommenen potentiometrischen und photometrischen Titrationskurven

E. Greuter, Herisau (Schweiz)

Die selbsttätig registrierte Titrationskurve hat den Vorteil, den Verlauf der gesamten Titration darzustellen, so daß ein abnormales Verhalten ohne weiteres erkannt werden kann. Sie ist eine Potential-Volumen-Kurve. Zu ihrer Darstellung müssen der Vorschub des Registrierpapiers und die Reagenszugabe streng proportional sein. Der Äquivalenzpunkt wird vorzugsweise graphisch aus der Kurve ermittelt.

Man legt an die Kurve vor und nach dem Äquivalenzpunkt parallele Tangenten an. Eine durch die Mitte beider gehende Parallele schneidet die Kurve im Endpunkt.

Es wurde experimentell geprüft, welche Fehler bei Verwendung selbsttätig registrierender Analysengeräte auftreten können. Die beobachteten Fehler hatten ihre Ursache in der Registrierung selbst und in der Ausmessung der Volumenachse auf dem Potentiogramm. Titrationsen von Salzsäure und Essigsäure mit Natronlauge ergaben bei verschiedenen Versuchsprogrammen die folgenden Abweichungen der Resultate vom Standardwert:  $+3,3\%$ ,  $+1,8\%$ ,  $-2,0\%$ ,  $+1,9\%$ . Unsymmetrische Kurven sind schwieriger auszuwerten, eine mathematisch begründbare Methode ist dazu nicht bekannt. Die elektrische Differenzierung der während einer Titration auftretenden Potentiale nach der Zeit und die Registrierung des Differentialquotienten gegen das Volumen bieten oft Vorteile. Nahe beieinander liegende Titrationsendpunkte ergeben oft nur einen Potentialsprung in der registrierten Kurve, während die Kurve der Differentialquotienten oft noch die Äquivalenzpunkte getrennt zeigt. Die einfachste Methode der elektrischen Differenzierung ist die mit einem CR-Glied. Durch Zusammenschalten eines Potentiographen mit einem Spektralphotometer können auch photometrische Titrationskurven registriert werden. Säure-Base-Titrationsen ergeben symmetrische Kurven, wenn der  $pK_s$ -Wert des Indikators dem Umschlag-pH-Wert der zu titrierenden Säure (Base) gleich ist. Durch graphische Addition einer potentiometrischen Titrationskurve und der Kurve des Verlaufes der Extinktion des Indikators in Abhängigkeit vom pH-Wert kann die photometrische Titrationskurve ermittelt werden.

#### Mikromethode zur analytischen Bestimmung niederer Oxidationsstufen

R. Gruehn, Münster

Die neue Methode gestattet es, niedere Oxidationsstufen in solchen Verbindungen zu bestimmen, die mit einer KOH-Schmelze unter  $H_2$ -Entwicklung reagieren. Im Vakuum werden Analysenproben von 0,5–15 mg, z. B. auch einzelne Kristalle, in eine entgaste KOH-Schmelze eingetragen, wobei die gesamte Substanz gelöst und gleichzeitig in die maximale Oxidationsstufe übergeführt wird, während eine äquivalente Menge  $H_2$  freigesetzt wird. Der Wasserstoff wird abgepumpt, mit einer Töplerpumpe komprimiert und in einer Hg-Bürette gemessen; er kann durch Verbrennung an CuO identifiziert werden. So konnte z. B. die Zusammensetzung von 6 NbO<sub>x</sub>-Phasen mit folgenden Werten präzisiert werden:

$x = 2,417 \pm 0,003$ ;  $x = 2,454 \pm 0,002$  (2 Modifikationen);  
 $x = 2,462 \pm 0,002$  bis  $x = 2,467 \pm 0,001$  (Phasenbreite);  
 $x = 2,467 \pm 0,001$  bis  $2,479 \pm 0,001$  (Phasenbreite);  $x = 2,483 \pm 0,001$ ; ferner die untere Phasengrenze der H-Modifikation des Niobpentoxids mit  $x = 2,489 \pm 0,001$ . Weitere niedere Oxide, Oxidhalogenide und Halogenide von Mo, W, Nb, Ta, Ti wurden untersucht. Auf diese Weise konnte die Oxidationsstufe der Verbindungen NbCl<sub>2,33</sub>, Ta<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>·8 H<sub>2</sub>O und Ta<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>·8 H<sub>2</sub>O bestätigt werden.

#### Direkte spektralphotometrische Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen im UV-Bereich

H. Jork, Saarbrücken

Bei der Dünnschichtchromatographie erhält man abgegrenzte Zonen, zu deren zerstörungsfreier Lokalisierung, Identifizierung und/oder quantitativen Bestimmung spektralphotometrische Methoden eingesetzt werden können. Mit dem Zeiss'schen Chromatogramm-Spektralphotometer lassen sich in Remission Fluoreszenz- und Absorptionsspektren direkt auf der Schicht aufnehmen, und zwar im sichtbaren und im ultravioletten Bereich.

Zur Lokalisierung unsichtbarer, absorbierender Zonen wird das Chromatogramm bei einer für die zu bestimmende Verbindung spezifischen Wellenlänge durchgemessen. Dabei treten Änderungen des Remissionsgrades in Abhängigkeit vom Ort auf (Beispiel: Auswertung eines Phenoläther-Chromatogramms).

Das Remissionsspektrum einer so georteten Zone läßt sich am besten mit einer Meßöffnung aufnehmen, die etwa dem Radius des Fleckes entspricht. Es stimmt normalerweise mit der in neutraler Lösung gemessenen Absorptionskurve überein (z. B. bei p-Äthoxyacetanilid und Trimethylxanthin). Ist das nicht der Fall, wie beim 2,3-Dimethyl-4-dimethylamino-1-phenylpyrazol-5-on oder der Acetylsalicylsäure, so dienen diese Mediumeffekte z. B. auf Kieselgel G-Schichten zur zusätzlichen Substanz-Charakterisierung. Die Empfindlichkeit bei der direkten Spektrenaufnahme ist mindestens um eine Zehnerpotenz größer als bei der üblichen Messung in Küvetten. Für Absorptionsspektren werden maximal 3 µg Substanz benötigt, für Fluoreszenzspektren 30 bis 50 ng.

Die direkte quantitative Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen gelingt mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion (relat. Fehler  $\pm 3\%$ ).

#### Analytische Anwendung der Infrarot-Spektroskopie mit Gittern. Quantitative Analyse von Gasspuren

G. Kemmer (Vortr.), G. Nonnenmacher und W. Wehling, Überlingen

Empfindlichkeit und Nachweisgrenze der quantitativen IR-spektroskopischen Analyse von Gasspuren sind durch Küvetten-schichtdicke und durch apparative Faktoren gegeben: spektrales Auflösungsvermögen, Signal/Rausch-Verhältnis und Ordinaten-Dehnung. Die Schichtdicke kann unabhängig vom Instrument variiert werden; die Registrierparameter sind an die Bauart des Instruments gebunden und werden wesentlich durch die energetischen Verhältnisse bestimmt.

Der Einfluß der apparativen Parameter auf die quantitative Analyse von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und CO wurde an Verdünnungsreihen dieser Gase in Stickstoff geprüft. Konzentrationen zwischen 100 ppm und nahe der Nachweisgrenze (s.u.) wurden an zwei Gittergeräten und einem NaCl-Prismengerät in einer 1 m-Gasküvette unter Variation der Registrierbedingungen gemessen.

Die geprüften Gasbanden reagieren je nach Abstand der Rotationslinien verschieden empfindlich auf die spektrale Spaltbreite  $\Delta S$ . N<sub>2</sub>O gibt einen schwachen Effekt. CO und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zeigen zunehmend aufgelöste Feinstruktur mit abnehmender spektraler Spaltbreite; die molaren Extinktionskoeffizienten der analytischen Linien steigen auf das 4- bis 6-fache, wenn die spektrale Spaltbreite von 4 auf 0,6 cm<sup>-1</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) bzw. von 18 auf 0,5 cm<sup>-1</sup> (CO) abnimmt.

Die hohe Dispersion der Gittergeräte erlaubt auch unter den Bedingungen der quantitativen Analyse flexible Einstellung der Registrierparameter: schmale Spalte für die hochempfindliche Messung größerer Konzentrationen, breite Spalte für günstiges Signal/Rausch-Verhältnis bei relativ gutem Auflösungsvermögen zur Messung im unteren ppm-Bereich mit gedehnter Ordinate.

Die Nachweisgrenzen liegen um so niedriger, je kleiner die spektrale Spaltbreite und je größer das Signal/Rausch-Verhältnis werden können. Für 1 m Weglänge wurden im günstigsten Fall (Gerät 225 mit 50-facher Ordinaten-Dehnung) die Nachweisgrenzen für CO zu 2,5 ppm, für N<sub>2</sub>O zu 0,4 ppm und für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zu 0,1 ppm bestimmt. Diese Werte liegen in einem Bereich, der ohne Ordinaten-Dehnung nur mit einer 10 m-Gasküvette analytisch zugänglich wird.

#### Elementspezifische Anzeige gaschromatographisch getrennter Metallverbindungen durch Atom-Absorptions-Spektroskopie; Bestimmung von Bleialkylen in Benzin

B. Kolb (Vortr.), G. Kemmer, Fr. H. Schleser und E. Wiedeking, Überlingen

Mit der Atom-Absorptions-Spektroskopie kann die Konzentration eines dieser Methode zugänglichen Elements in einer Probe festgestellt werden. Sofern jedoch dieses Element in Form unterschiedlicher Verbindungen vorliegt und eine