

## 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 absublimentieren, 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.