

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. Titrationen von Salzsäure und Essigsäure mit Natronlauge ergaben bei verschiedenen Versuchsprogrammen die folgenden Abweichungen der Resultate vom Standardwert: +3,3%/₀₀, +1,8%/₀₀, -2,0%/₀₀, +1,9%/₀₀. 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-Titrationen 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 niedriger Oxidationsstufen

R. Gruehn, Münster

Die neue Methode gestattet es, niedere Oxidationsstufen in solchen Verbindungen zu bestimmen, die mit einer KOH-Schmelze unter H₂-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 H₂ 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_x-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_{2,33}, Ta₆Cl_{14·8}H₂O und Ta₆Br_{14·8}H₂O bestätigt werden.

Direkte spektralphotometrische Auswertung von Dünnsschicht-Chromatogrammen im UV-Bereich

H. Jork, Saarbrücken

Bei der Dünnsschichtchromatographie 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 Dünnsschicht-Chromatogrammen gelingt mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion (relat. Fehler ± 3%).

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

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

Empfindlichkeit und Nachweisgrenze der quantitativen IR-spektroskopischen Analyse von Gasspuren sind durch Küvettendicke und durch apparative Faktoren gegeben: spektrales Auflösungsvermögen, Signal/Rausch-Verhältnis und Ordinatendehnung. 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 C₂H₂, N₂O 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 ΔS. N₂O gibt einen schwachen Effekt. CO und C₂H₂ 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⁻¹ (C₂H₂) bzw. von 18 auf 0,5 cm⁻¹ (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 gedeckter 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 Ordinatendehnung) die Nachweisgrenzen für CO zu 2,5 ppm, für N₂O zu 0,4 ppm und für C₂H₂ zu 0,1 ppm bestimmt. Diese Werte liegen in einem Bereich, der ohne Ordinatendehnung 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. Kemmler, Fr. H. Schleser und E. Wiedeking, Überlingen

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

Differenzierung dieser Verbindungen erforderlich ist, müssen sie zuerst getrennt werden. Bei flüchtigen Verbindungen gelingt dies am einfachsten durch die Gaschromatographie, indem die gaschromatographische Trennsäule direkt an den Brenner eines Atom-Absorptions-Spektrophotometers angeschlossen wird. Mit einem Schreiber wird ein Chromatogramm registriert, auf dem von allen getrennten Komponenten nur die jeweils zu analysierenden Verbindungen als Banden erscheinen. Die Kombination der Gaschromatographie mit der Atom-Absorptions-Spektroskopie eignet sich besonders für die Spurenanalyse von flüchtigen Metallverbindungen in komplexen Gemischen. Da das Verfahren elementspezifisch ist, werden für die quantitative Auswertung keine stoffspezifischen Korrekturfaktoren benötigt.

Bei der Bestimmung von Tetramethyl-blei und Tetraäthyl-blei in Benzin ergab sich unter Verwendung der Resonanzlinie $217\text{ m}\mu$ einer Blei-Hohlkathodenlampe eine Nachweisgrenze von 4×10^{-11} g-Atom Pb/sec.; das entspricht bei unseren Arbeitsbedingungen und einer Probenmenge von $5\text{ }\mu\text{l}$ Benzin einer Konzentration von 32 mg Pb(CH₃)₄ bzw. 85 mg Pb(C₂H₅)₄ im Liter Benzin.

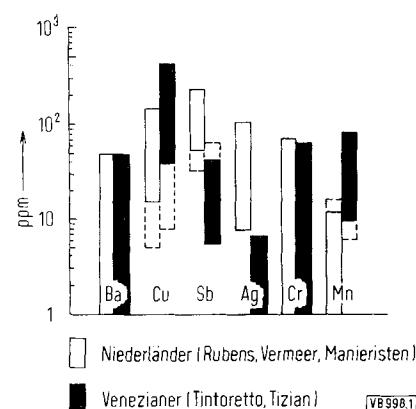
Die aktivierungsanalytische Bestimmung des Spurengehaltes im Bleiweiß von Gemälden der Alten Pinakothek

F. Lux (Vortr.) und L. Braunstein, München

In Zusammenarbeit mit dem Dörner-Institut der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen wurde eine aktivierungsanalytische Untersuchung der Spurenbestandteile im Bleiweiß von Gemälden begonnen. Es soll damit die Möglichkeit geprüft werden, aufgrund der Spurenbestandteile im Bleiweiß, dem Hauptpigment aller Gemälde, eine Datierung sowie eine Zuordnung von Gemälden zu den verschiedenen Schulen durchführen zu können. Da den Gemälden nur Mikrogramm-Mengen an Probensubstanz entnommen werden können und die Spurengehalte oft nur einige ppm betragen, so daß die Spurenmengen teilweise im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-10} g liegen, war die Aufgabe erst mit der Aktivierungsanalyse zu lösen. Houtman und Turkstra^[2] gelangten bei ähnlichen Untersuchungen an Bleiweiß von Gemälden niederländischer Maler im wesentlichen zu dem Ergebnis, daß der Spurengehalt um 1850 abnimmt.

Bei den eigenen Untersuchungen wurde in den Bleiweißproben der Gehalt an Ag, Ba, Cr, Cu, Mn und Sb bestimmt. Die Bleiweißproben wurden aus eindeutigen Weißstellen der Bilder, z.B. Lichtflecken, entnommen. Jede Probe teiltet wir nochmals in eine Kurzzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 4 h; ¹³⁹Ba, ⁶⁴Cu, ⁵⁶Mn) und in eine Langzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 300 h; ¹¹⁰mAg, ⁵¹Cr, ¹²²Sb). Die Proben wurden im Forschungsreaktor München (FRM) bei einem Fluß von $5 \cdot 10^{12}$ bzw. $3 \cdot 10^{13}$ [Neutronen·cm⁻²·sec⁻¹] bestrahlt. Die Bestimmung der einzelnen Nuklide erfolgte durch Kombination von radiochemischer Trennung und gamma-spektrometrischer Messung. Zur Messung diente ein 1600-Kanal-Impulshöhenanalysator. Die Meßzeiten betragen bei den längerlebigen Nukliden zum Teil 800 min. Die Nachweisgrenzen lagen bei $5 \cdot 10^{-10}$ g für Ba, $2 \cdot 10^{-10}$ g für Cr, 10^{-10} g für Ag und Cu, 10^{-11} g für Mn und Sb. Es wurden Bleiweißproben einerseits aus Gemälden niederländischer Meister des 16. und 17. Jahrhunderts, nämlich von Rubens, Vermeer und den Manieristen Hemessen, Janssens und Royerswaele, und andererseits aus Gemälden der Venezianer Tizian und Tintoretto analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt.

Danach unterscheiden sich niederländisches und venezianisches Bleiweiß deutlich in ihrem Ag-, Sb- und Mn-Gehalt. Die Existenz charakteristischer Verteilungsmuster der Spuren-



elemente im Bleiweiß auch von etwa gleichaltrigen Gemälden ist somit prinzipiell nachgewiesen.

Zur Erkennung von Fälschungen ergibt sich aus den Untersuchungen und den Feststellungen von Houtman et al.^[2]: Modernes Bleiweiß unterscheidet sich von altem durch einen wesentlich niedrigeren Kupfergehalt (<1 ppm) und eventuell durch das sehr starke Auftreten eines einzelnen Spurenbestandteiles im Bereich von einigen Zehntelprozent (z.B. Ba bei den eigenen Untersuchungen oder Zn^[2]).

Spektrochemische Bestimmung von Verunreinigungen in Reinst-Aluminium nach Destillation der Matrix als metallorganische Verbindung

K. H. Neeb, Erlangen

Metallisches Aluminium reagiert mit Äthylbromid unter Bildung von „Aluminiumtriäthyltribromid“, das im Vakuum unzersetzt abdestilliert werden kann, wobei einige wichtige Verunreinigungen zurückbleiben. Dieses einfache Trennprinzip läßt sich für die Bestimmung von Spuren anderer Elemente in Reinst-Aluminium heranziehen. Zur Prüfung des Verhaltens von ppm-Gehalten an Verunreinigungen wurden Testgemische mit radioaktiven Isotopen eingesetzt; die Bestimmung im Destillationsrückstand wurde spektrographisch vorgenommen. Dabei ergaben sich folgende Ausbeuten (im Destillationsrückstand verbliebener Anteil) und untere Bestimmungsgrenzen (bei Einwaage von 1 g Aluminium):

	Ausbeute [%]	untere Bestimmungsgrenze [ppm]
Fe	99	0,3
Cu	99	0,02
Pb	99	0,5
Ag	99	0,02
Cr	95	0,1
Mn	94	0,07
Co	98	0,05
Ni	102	0,4

Die ausschließliche Verwendung niedrigsiedender, leicht durch Destillation zu reinigender Flüssigkeiten wie Äthylbromid, Brom und Salpetersäure als Reagentien hat niedrige Bestimmungsblindwerte zur Folge. Das Verfahren ist nicht an die spektrographische Endbestimmung gebunden.

Ein neuartiges Impulsverfahren mit digitaler Auswertung zur automatischen Titration

F. Oehme, Glattbrugg-Zürich (Schweiz)

Fast alle genauen Titrationsautomaten verwenden Kolbenbüretten, sofern nicht das Reagens coulometrisch erzeugt wird. Die für den Bürettenantrieb verwendeten Induktionsmotoren weisen dabei den Nachteil auf, daß sehr kurze Dosierbefehle

[2] J. P. W. Houtman u. J. Turkstra: Radiochemical Methods of Analysis. Bd. I, Conf. Proc. Salzburg 1964, IAEA Wien 1965, S. 85.