

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