

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

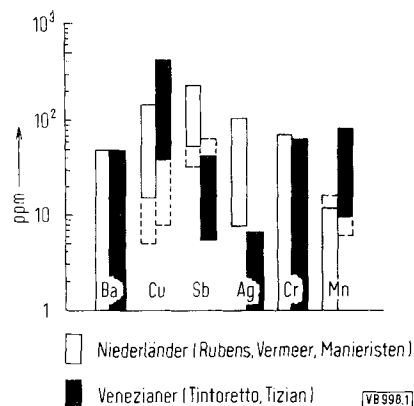
Die aktivierungsanalytische Bestimmung des Spurengehaltes im Bleiweiß von Gemälden der Alten Pinakothek

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 Spuren Mengen 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 teilten wir nochmals in eine Kurzzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 4 h; ¹³⁹Ba, ⁶⁴Cu, ⁵⁶Mn) und in eine Langzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 300 h; ^{110m}Ag, 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 betrugen 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 Roymerswaale, 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 Titrierautomaten 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.

wegen der Trägheit des Antriebssystems keine der Zeitdauer des Befehls entsprechende Volumenzugabe bewirken. Andererseits bedingt diese Trägheit bei plötzlichem Abschalten die Zugabe eines kleinen Überschusses.

Schrittmotore weisen diese Nachteile nicht auf. Von einem Impulsgenerator als Dosierbefehl gelieferte Einzelimpulse werden selbst bei Impulslängen von $1/100$ sec vom Motor noch als definierter Drehwinkel an den Bürettenantrieb weitergegeben. Ein Schrittmotor dreht z. B. pro Impuls um 18° . Beim Abschalten stoppt der Motor sofort und bleibt magnetisch arretiert.

Der Schrittmotorantrieb und der ihm zugrundeliegende Impulsantrieb bieten weitere Vorteile:

- Durch Zählen der Impulse, z. B. mit einem mechanischen Schrittzählwerk, wird das dosierte Volumen direkt angezeigt.
- Mit einem einfachen Untersetzungsgetriebe läßt sich eine sehr hohe Volumenauflösung erreichen. So kann 1 ml in 1000 Dosierimpulse aufgeteilt werden.
- Weist ein für das Aufzeichnen einer Titrationskurve verwendeter Schreiber für den Papiervorschub ebenfalls einen Schrittmotorantrieb auf, können beide Motoren von einem gemeinsamen Impulsgenerator gespeist werden. Zur Synchronisation des Kolbenwegs der Bürette und des Papiervorschubs des Schreibers dient eine Kabelverbindung („Impulsleitung“).
- Die unter c) beschriebene Impulsleitung kann praktisch beliebig lang sein. Damit erschließen sich einfache Möglichkeiten der Fernsteuerung der Bürette.
- Die Frequenz des Impulsgenerators kann die Abhängigkeit vom Signal, das am Tachogenerator eines Kompensations-schreibers entsteht, gesteuert werden, so daß sich die Dosiergeschwindigkeit der Steilheit der Titrationskurve anpassen läßt.

Aufklärung der bei der thermischen Zersetzung von Triphenylphosphin auftretenden Produkte mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie und IR-Spektroskopie

H. Schindlbauer (Votr.) und F. Mitterhofer, Wien (Österreich)

Phosphine und Phosphinsulfide lassen sich dünnschichtchromatographisch auf Kieselgelschichten mit schwach- bis mittelpolaren Laufmitteln gut trennen. Die R_f -Werte steigen dabei von den tertiären über die sekundären zu den primären Phosphinen stark an. Die Trennung stellungsisomerer Phosphine (z. B. der drei Tri-tolylphosphine) gelingt am besten auf basischem Aluminiumoxid mit Hexan/Benzol (5:1 v/v) als Laufmittel. Der R_f -Wert steigt von der p- über die m- zur o-Verbindung. Phosphinoxide lassen sich gut mit Äther/Äthylacetat trennen. Der Austausch einer Phenylgruppe gegen eine Methylgruppe setzt den R_f -Wert in allen phosphororganischen Verbindungen stark herab.

Man kann die Phosphine auch auf der Platte vor dem Laufen durch Tüpfeln mit Jod in CCl_4 zu den Phosphinoxiden oxidieren; ebenso lassen sie sich mit Methyljodid zu Phosphoniumsalzen umsetzen, die in Aceton/HCl in der dissoziierten und in Aceton/ NH_3 in der undissoziierten Form laufen. Die Phosphine werden am besten mit Jod in CCl_4 sichtbar gemacht (gelbe Flecke), während die Verbindungen des vierbindigen Phosphors gut mit Permanganat-Schwefelsäure (weiß auf rosa) sichtbar werden. Die zweidimensionale Technik und die Keilstreifenmethode hatten eine gute Trennung der phosphororganischen Verbindungen ermöglicht. Mit dieser Technik wurden die bei der thermischen Zersetzung von Triphenylphosphin (66 Std. bei 400°C unter N_2) entstehenden Produkte identifiziert. Alle Substanzen wurden außerdem noch IR-spektroskopisch untersucht. Wenn Vergleichssubstanzen für die Dünnschichtchromatographie fehlten, wurden die Flecke der unbekannten Substanz in präparativem Maßstab getrennt und IR-spektroskopisch analysiert und die vermuteten Verbindungen synthetisiert.

In größerer Menge konnten Phosphor, Benzol, Biphenyl und p-Biphenyldiphenyl-phosphin als Zersetzungsprodukte des

Triphenylphosphins nachgewiesen werden. Daneben waren in geringeren Mengen o-, m- und p-Terphenyl, p-Phenyl-bis(diphenylphosphin), m-Biphenyldiphenyl-phosphin und Diphenylphosphin entstanden, während sich 9-Phenyl-9-phosphafluoren nur in Spuren nachweisen ließ.

Neue spurenanalytische Trennungen mit Dextran-Gel

H. Spitzzy, Graz (Österreich)

Außer zur Gelfiltration lassen sich Dextran-Gele noch für andere analytische Zwecke verwenden.

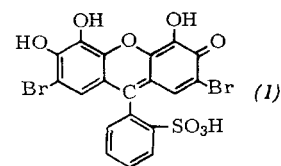
Auf der reversiblen Adsorption aromatischer und heterocyclischer Moleküle beruht eine Methode zur Trennung der Schilddrüsenhormone im Blutserum^[3].

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Dextran-Gele ergibt sich aus der verschiedenen starken Adsorption von Lösungsmitteln in Abhängigkeit von ihrer Polarität. Dieser auch bei Austauschharzen bekannte Effekt bewirkt bei Methanol/Wasser-Gemischen eine Anreicherung des Wassers in der Gel-Phase gegenüber der mobilen äußeren Phase. Ein Gemisch von Alkalichloriden, auf eine mit in Methanol/Wasser gequollenen Sephadex gefüllte Säule gebracht, trennt sich aufgrund der verschiedenen Löslichkeit der Alkalichloride in Methanol und Wasser (genauer in Methanol/Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung) beim Wandern durch die Säule. Bei geeigneten Bedingungen (Methanol-Konzentration: 75 Vol.-%, Säulendimensionen: 42×1 cm, Gel-Art: Sephadex G-25 fein, Tropfgeschwindigkeit: 4,40 ml/Std. cm^2) gelingt es, sämtliche Alkalichloride bis zu einer Konzentration von 10^{-4} M herab quantitativ zu trennen. Für ein Aufgabevolumen von 0,5 ml entspricht dies 340 ng Li bis 6,3 μg Cs. Die Ausbeuten betragen 95–100%. Mikrogramm-Mengen Li und K wurden von einem mehr als tausendfachen Überschuß an Natrium (1600 μg) auf einer Säule von $7,5 \times 1,5$ cm quantitativ getrennt. Bei Li, Na und K handelt es sich um eine reine Verteilungschromatographie, während bei Cs und Rb auch Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen, die eine quantitative Elution bei Konzentrationen unter 10^{-4} M beeinträchtigen.

Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Zinn mit Brompyrogallolrot

D. Thierig (Votr.) und F. Umland, Münster

Der 1:1-Komplex, den Brompyrogallolrot (I) mit Sn(II) oder Sn(IV) in acetatgepufferter Lösung bei pH = 3 bildet, ist zur photometrischen Zinnbestimmung geeignet. In Gegenwart des mindestens 100-fachen molaren Überschusses von Alkalien, Erdalkalien, Blei und Quecksilber(II) ist die direkte Umsetzung möglich; die Störungen bei Anwesenheit der meisten



Schwermetallionen werden durch eine extraktive Abtrennung des Zinns als SnJ_4 vor der Bestimmung vermieden. Danach sind bei einem 1000-fachen Überschuß von Be, As, Bi, Ti(IV), V(V), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cu, Zn, Ce(III) und W(VI) keine Störungen festzustellen. Nur Sb verursacht eine höhere und Ag eine geringere Extinktion. Der Extinktionskoeffizient wurde zu $\epsilon = 18000 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ bei 510 m μ bestimmt. Der günstigste Meßbereich liegt bei 6–90 μg Zinn in 25 ml Lösung.

[VB 998]

[3] E. Makowetz, K. Müller u. H. Spitzzy, Microchem. J. 10, 194 (1966).