

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

80. JAHRGANG

NR. 8 · SEITE 297–328

21. APRIL 1968

Probleme und Möglichkeiten der modernen Spurenanalyse^[**]

von H. SPECKER^[*]

Die analytische Chemie ist heute in der Lage, dank der Entwicklung der Meßtechnik kleinste Mengen und Spurengehalte bis $10^{-8}\%$ mit guter Genauigkeit zu bestimmen. In Ausnahmefällen gelingt z.B. der Nachweis von 10^5 Atomen eines Elements! In der folgenden Übersicht werden nach der Definition wichtiger analytischer Begriffe die wesentlichen Methoden der Spurenanalyse kritisch gewürdigt.

1. Einleitung

Die anorganische analytische Chemie befaßt sich seit zwei Jahrzehnten besonders mit den Problemen und methodischen Möglichkeiten der Spurenanalyse. Der Grund hierfür besteht u.a. in der in neuerer Zeit erkannten Bedeutung von Spurenelementen für biologische Fragen, für die Chemie der Reinststoffe, Reinhal tung der Luft und des Wassers sowie für die Katalyse chemischer und biologischer Prozesse.

In der Spurenanalyse stehen dem Analytiker nur sehr geringe Mengen zur Verfügung. Diese kleinen Mengen kommen in der Ausgangssubstanz immer in Begleitung großer Überschüsse anderer Elemente, der Hauptbestandteile, vor. Das Verhältnis Hauptbestandteile zu Spuren ist nach der Definition mindestens 10^3 , in extremen Fällen 10^{10} oder noch größer. Aus diesem Verhältnis sieht man sofort das analytische Problem der Spurenanalyse: Die Methoden oder die ausgearbeiteten Verfahren müssen die Bestimmung sehr kleiner Gehalte neben großen Überschüssen mit guter Genauigkeit ermöglichen. Es ist offensichtlich, daß für diese Analytik die klassischen Methoden, Gravimetrie und Volumetrie im alten Sinne, nicht anwendbar sind, sondern nur physikalische Methoden in Frage kommen. Diese sind:

1. die elektrochemischen Methoden,
2. die Photometrie und Fluoreszenzanalyse,

[*] Prof. Dr. H. Specker
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Bochum,
z. Zt. Institut für Spektrochemie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

[**] Nach Plenarvorträgen 2. Internationales Symposium über Reinst-Stoffe 1965 in Dresden und Fachgruppentagung Analytische Chemie 1966 in Lindau.

3. die spektrochemische Analyse im weiten Sinne,
4. die Aktivierungsanalyse,
5. die Massenspektroskopie,
6. die katalytischen Nachweisreaktionen.

Die elektrochemischen, photometrischen und katalytischen Methoden erfordern immer eine chemische Vorbereitung, bei den drei anderen können die angelieferten Proben direkt untersucht werden; diese direkte Analyse bietet für die Spurenanalyse große Vorteile, auf die noch näher eingegangen wird.

2. Definitionen

Bevor die Möglichkeiten und Grenzen der Methoden und Analysenprinzipien besprochen werden, sollen zunächst drei Begriffe aus der Spurenanalyse definiert und an Beispielen erläutert werden:

1. die Empfindlichkeit einer analytischen Methode,
2. die Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens,
3. die Garantiegrenze für Reinheit.

Der Begriff „Empfindlichkeit“ ist in der analytischen Chemie sehr strapaziert worden. In der modernen Spurenanalyse ist die Steigung der Eichgeraden das Maß für die Empfindlichkeit einer analytischen Methode; das gilt für die elektrochemischen Methoden, für die Photometrie, für die Spektrochemie, für die Aktivierungsanalyse u.a. Besonders deutlich wird diese Definition in der photometrischen Analyse. Die Steigung der Eichgeraden ist in der photometrischen Analyse bekanntlich durch

$$\Delta E / \Delta c = \epsilon \cdot d$$

gegeben (E = Extinktion, c = Konzentration, ϵ = Extinktionskoeffizient, d = Schichtdicke). In Abbildung 1

ist dies an den photometrischen Nachweisreaktionen für Eisen dargestellt [1]. Die Methode mit *o*-Phenanthrolin (Gerade 2) ist demnach etwa fünfmal empfindlicher als die mit 2,6-Pyridindicarbonsäure (Gerade 3). Die Schichtdicke betrug in allen Fällen 1 cm. Grundsätzlich lässt sich natürlich, wie aus der Gleichung hervorgeht, durch Vergrößerung der Schichtdicke bei allen photometrischen Bestimmungen die Empfindlichkeit steigern.

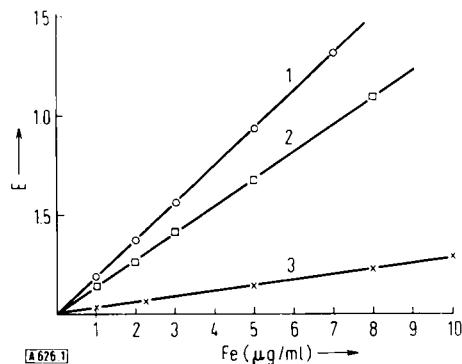


Abb. 1. Eichgeraden zur photometrischen Eisenbestimmung (Definition der Empfindlichkeit). Gerade 1: mit 2-Pyridin-aldoxim, $\Delta E / \Delta c = 0,18$; Gerade 2: mit *o*-Phenanthrolin, $\Delta E / \Delta c = 0,14$; Gerade 3: mit 2,6-Pyridindicarbonsäure, $\Delta E / \Delta c = 0,028$. Die Schichtdicke beträgt 1 cm. Ordinate: Extinktion; Abszisse: Eisen-Konzentration.

Ein weiteres Beispiel für die Empfindlichkeit einer Nachweisreaktion ist die Blei- und Kupferbestimmung durch inverse Voltammetrie am hängenden Quecksilbertropfen (Abb. 2). Die Eichgerade für Kupfer ist erheblich flacher als die für Blei. Das beruht darauf, daß bei der Kupferbestimmung – um das Wiederauflösungspotential des Kupfers von dem des Quecksilbers abzurücken – ein Komplexbildner (Pyridin) hinzugegeben werden muß. In Abbildung 2 sind auf der Abszisse Mikrogramme und nicht Molaritäten eingetragen. Rechnet man die Meßwerte auf Molaritäten um, so ergibt sich, daß die invers-voltammetrische Bleibestimmung etwa siebenmal empfindlicher als die Bestimmung des Kupfers ist.

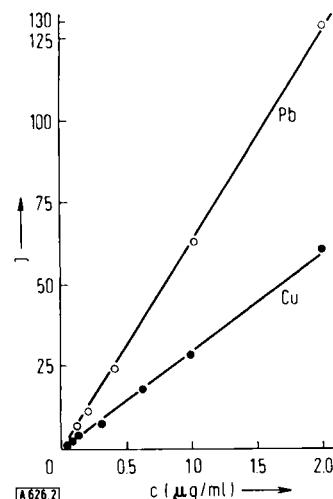


Abb. 2. Eichgeraden zur invers-voltammetrischen Bestimmung von Blei und Kupfer (Definition der Empfindlichkeit). Ordinate: \underline{J} in Skalentischen; Abszisse: Konzentration ($\mu\text{g/ml}$). Pb-Gerade: $dJ/dc = 66$ (Skt/ μg); Cu-Gerade: $dJ/dc = 29$ (Skt/ μg).

[1] H. Specker, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 17, 132 (1964).

Streng zu unterscheiden von der Empfindlichkeit einer Methode ist die Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens [*]; sie wurde in ihrer heutigen Form von Kaiser [2] für die spektrochemische Analyse eingeführt und später auf alle Analysenverfahren [3] übertragen. Die Nachweisgrenze ist ein kennzeichnender Zahlenwert für ein Analysenverfahren, objektiv feststellbar und von definierter Bedeutung. Sie gehört jeweils zu einem vollständigen Analysenverfahren, das zur Lösung einer konkreten analytischen Aufgabe nach einer genau ausgearbeiteten Arbeitsvorschrift dient. Es gibt keine Nachweisgrenzen allgemeiner Art, z.B. für die Spektrochemie, Photometrie oder Massenspektroskopie.

Die Nachweisgrenze wird aus der Standardabweichung der Blindwerte berechnet. Man läßt das Bestimmungsverfahren viele Male (mindestens 25-mal) blind ablaufen, d.h. beispielsweise eine photometrische Nachweisreaktion mit allen Reagentien ohne das zu bestimmende Element, und berechnet aus den Meßwerten die Standardabweichung der Blindwerte. Dann ist der Meßwert an der Nachweisgrenze gegeben durch

$$\underline{c} = 3 \cdot \sigma_{\text{BI}} + \bar{x}_{\text{BI}}$$

(σ_{BI} = Standardabweichung der Blindwerte, \bar{x}_{BI} = Mittelwert der Blindwerte.) Man wählt den Faktor 3, d.h. eine Irrtumswahrscheinlichkeit von nur 0,14 %, um auch bei etwaigen Abweichungen der Meßwerte von der Normalverteilung grundsätzlich mit einem Wert in allen praktisch wichtigen Fällen auszukommen. Aus der Analysenfunktion $c = f(x)$ ergibt sich die Konzentration \underline{c} an der Nachweisgrenze zu

$$\underline{c} = f(\underline{x})$$

Auf die Höhe der Blindwerte kommt es dabei gar nicht an; entscheidend ist die Streuung der Blindwerte, aus der sich die Standardabweichung berechnen läßt. Ein konstanter Blindwert beliebiger Größe läßt sich immer durch eine Korrektur beseitigen; das gleiche gilt bei schwankenden Blindwerten für ihren konstanten Anteil, der durch ihren statistischen Mittelwert \bar{x}_{BI} gegeben ist. Wie sinnvoll die so bestimmte Nach-

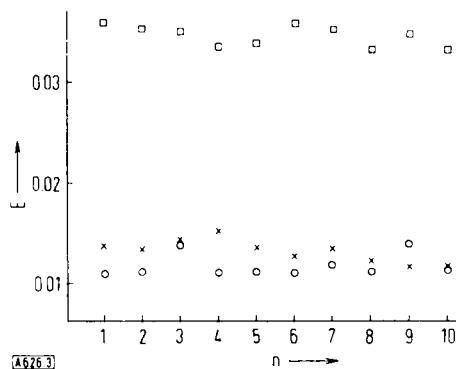


Abb. 3. Nachweisgrenze \underline{c} der photometrischen Eisenbestimmung mit *o*-Phenanthrolin. o Blindwerte, x $0,02 \mu\text{g Fe/ml}$, □ $0,1 \mu\text{g Fe/ml}$. $\underline{c} = 0,04 \mu\text{g Fe/ml}$. Ordinate: Extinktion; Abszisse: Zahl der Meßwerte (Messungen im Institut für Spektrochemie, Dortmund).

[*] Definition des Nachweisvermögens siehe Abschnitt 4.

[2] H. Kaiser, Spectrochim. Acta 3, 40 (1947/48).

[3] H. Kaiser u. H. Specker, Z. analyt. Chem. 149, 46 (1956).

weisgrenze ist, zeigt Abbildung 3 am Beispiel der photometrischen Eisenbestimmung mit *o*-Phenanthrolin. Für c ergab sich $0,04 \mu\text{g Fe/ml}$.

Wie sehr die Nachweisgrenze bei einer genau definierten Arbeitsvorschrift auch von den äußereren Bedingungen abhängen kann, mögen zwei Beispiele erläutern. Die angegebene Nachweisgrenze für Eisen von $0,04 \mu\text{g Fe/ml}$ bestimmten wir in der nicht gereinigten Laboratoriumsluft durch mehr als 100 Blindwertmessungen. Bei Wiederholung der Versuche in einem staubfreien Raum betrug die Nachweisgrenze mit den gleichen Reagentien $0,013 \mu\text{g Fe/ml}$. Die ungünstige Nachweisgrenze im ersten Fall kam durch die nicht vermeidbare Einstreuung von Staubteilchen aus der eisenhaltigen Industrieluft im Dortmunder Raum zustande. Die Standardabweichung der Blindwerte war durch diese „Ausreißer“ hoch, und damit verschlechterte sich die Nachweisgrenze.

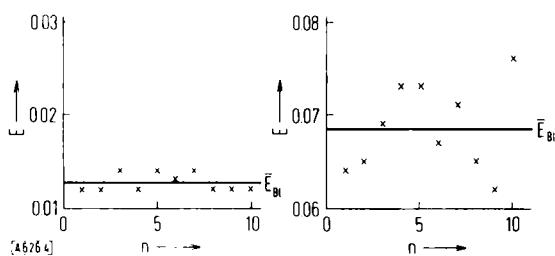


Abb. 4. Blindwerte der photometrischen Nitratbestimmung mit α -Naphthylamin und Sulfanilsäure. Links: Schichtdicke $d = 1,002 \text{ cm}$, Nachweisgrenze $c = 0,3 \text{ mg NO}_3/\text{l}$; rechts: $d = 5 \text{ cm}$, $c = 0,27 \text{ mg NO}_3/\text{l}$. \bar{E}_{BI} sind die gemittelten Blindwerte. Ordinate: Extinktion; Abszisse: Zahl der Meßwerte.

Auch durch Vergrößerung der Schichtdicke wird die Nachweisgrenze nicht oder nur wenig verbessert; das zeigt Abbildung 4, in der die Blindwerte der photometrischen Nitratbestimmung in Wässern bei 1 cm (links) und 5 cm Schichtdicke (rechts) aufgetragen sind. Bei 1 cm beträgt die Nachweisgrenze $0,3 \text{ mg/l}$, bei 5 cm $0,27 \text{ mg/l}$. Im Gegensatz dazu nimmt die Empfindlichkeit, wie schon gesagt wurde, proportional der Schichtdicke zu. Bei den angegebenen Beispielen und allgemein bei Verfahren mit chemischer Vorbehandlung röhren die Schwankungen der Blindwerte nicht von der Meßapparatur, sondern von den Reagentien und von Einstreuungen aus der Luft her. Die von einem Photometer allein verursachten Schwankungen sind um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner und fallen nicht ins Gewicht [4]. Aus diesem Grunde erreichen die Verfahren, die ohne chemische Vorbereitung möglich sind, niedrigere, d.h. bessere Nachweisgrenzen. Hier ergibt sich die Streuung der Meßwerte und damit die Standardabweichung der Blindwerte allein aus der Meßapparatur. Alle Versuche in der modernen Spurenanalyse sind auf die Verbesserung der Nachweisgrenzen ausgerichtet, d.h. die Streuung der Blindwerte, allgemein der „Störpegel“ eines Verfahrens, soll herabgesetzt werden.

Die Garantiegrenze für Reinheit ist ein noch sehr junger Begriff in der Spurenanalyse; er ist notwendig, wenn eine Analyse ein negatives Ergebnis hat, d.h. wenn der Meßwert x kleiner ist als der Meßwert \bar{x} an der bekannten Nachweisgrenze. Bei diesem Ergebnis wird der Analytiker gefragt, welche Reinheit er

[4] H. Specker, E. Jackwerth u. H. Hartkamp, Z. analyt. Chem. 139, 163 (1958).

für die Probe garantieren kann. Es liegt nahe, mit Sicherheit auf eine Konzentration in der Probe zu schließen, die unterhalb der Konzentration c an der Nachweisgrenze liegt. Das ist aber nicht richtig; es kann nämlich durchaus vorkommen, daß ein Meßwert, der zu einer etwas über c liegenden Konzentration gehört, durch eine starke, zufällige Schwankung noch unterhalb von \bar{x} , dem Meßwert an der Nachweisgrenze, liegt und deshalb nicht als reell erkannt und anerkannt werden kann. Der Grund für diesen Sachverhalt wird in der mathematischen Statistik als „Irrtum II. Art“ bezeichnet.

Das Problem der „Garantiegrenze für Reinheit“ wurde in seiner Bedeutung und statistischen Ableitung zuerst von *Nalimov* und Mitarbeitern [5,6] und etwas später von *Roos* [7] formuliert. Später ist dieser Begriff besonders auf Vorschlag von *Ehrlich* [8] eingehend diskutiert und von *Kaiser* anschaulich und verständlich beschrieben worden [8]. Demnach ist die Garantiegrenze für Reinheit gegeben durch

$$c_G = f(\bar{x}_{\text{BI}} + 6 \sigma_{\text{BI}})$$

\bar{x}_{BI} ist wieder der Mittelwert der Blindwerte, σ_{BI} die Standardabweichung der Blindwerte. Der Analytiker kann mit „Sicherheit“ garantieren, daß keine höhere Konzentration als c_G von diesem oder jenem Element in der Analysenprobe vorhanden ist, wenn die Analyse ein negatives Ergebnis hat.

„Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens“ (c) und „Garantiegrenze für Reinheit einer Probe“ (c_G) sollen noch einmal gegenübergestellt werden.

1. Welchen geringsten Gehalt in einer Probe kann der Analytiker noch „sicher“ nachweisen? Antwort: $c = f(\bar{x}_{\text{BI}} + 3 \sigma_{\text{BI}})$.

2. Welche Reinheit einer Probe kann man mit „Sicherheit“ garantieren, wenn kein Nachweis (Meßwert kleiner als der an der Nachweisgrenze) eines möglicherweise doch noch vorhandenen Stoffes möglich war? Antwort: $c_G = f(\bar{x}_{\text{BI}} + 6 \sigma_{\text{BI}})$.

3. Anreicherungsverfahren

Zur Verbesserung der Nachweisgrenzen haben sich chemische und physikalische Anreicherungsverfahren sehr bewährt. Kann man bei chemischen Anreicherungsoperationen das Einschleppen von Verunreinigungen vermeiden, dann lassen sich die Nachweisgrenzen wie bei physikalischen Anreicherungen im allgemeinen um ein bis zwei Zehnerpotenzen verbessern. Die Störungen werden durch Entfernung der Hauptbestandteile vermindert, und ferner wird auch die absolute Menge der zur Analyse gebrachten Spuren erhöht.

Dazu ein einfaches Beispiel aus der spektrochemischen Analyse: Bei einer direkt angefunkten Aluminiumprobe kommen

[5] V. V. Nalimov: The application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis. Pergamon Press, Oxford 1963.

[6] V. V. Nalimov, V. V. Nedler u. N. P. Mensova, Zav. Labor. 27, 861 (1961).

[7] J. B. Roos, Analyst 87, 832 (1962).

[8] H. Kaiser, Z. analyt. Chem. 209, 1 (1965).

etwa 10 mg zur Analyse. Enthält diese Probe z.B. $10^{-4}\%$ Kupfer, dann beruht das Analysensignal auf einer Kupfermenge von 10^{-6} g . Gelingt es aber, von 1 g Probe auszugehen, das Aluminium zu entfernen und die Spurenelemente quantitativ zur Anregung zu bringen, dann stehen 10^{-4} g Kupfer für das Analysensignal zur Verfügung. Nach Pohl^[9] werden die Spurenelemente durch Fällung und Lösungsmittlextraktion vom Hauptbestandteil abgetrennt und dann spektrochemisch bestimmt.

Ein weiteres interessantes Beispiel einer chemischen Spurenreicherung durch Extraktion der Spurenelemente beschrieb Wunderlich^[10]. Hochreines Germaniumchlorid (50 bis 100 g) wird direkt mit 6 N Salzsäure ausgeschüttet; die beiden Phasen mischen sich nicht. Danach können mehrere Kationen, darunter Arsen, bis 0,01 ppm bestimmt werden. Die Gefahr der Einschleppung ist hierbei äußerst gering, da die 6 N Salzsäure höchstrein dargestellt werden kann.

Bei den physikalischen Anreicherungsverfahren wird die Probe im allgemeinen nicht gelöst; damit entfallen die chemischen Störquellen. Die physikalischen Verfahren sind besonders für die Kombination mit der spektrochemischen Analyse und der Röntgenfluoreszenzanalyse geeignet.

Bei Zonenschmelzanreicherungen kamen Abakumov und Konovalov^[11] zu Nachweisgrenzen von 10^{-6} bis $10^{-7}\%$ für Ag, Cu und Tl in reinstem Wismut. Bei den Verdampfungsverfahren gibt es zwei Möglichkeiten: die Verdampfung des Hauptbestandteils sowie die Verdampfung der Spuren, die dann aufgefangen werden. Beim ersten Fall wird die Matrix oftmals durch Chlorieren oder Fluorieren entfernt; so können durch Abdampfen von V, B und Si in Form der Chloride in diesen Proben noch $5 \cdot 10^{-5}\%$ W, $10^{-6}\%$ Ta und $2 \cdot 10^{-8}\%$ Mn bei Einwaagen von einigen Gramm spektrochemisch bestimmt werden.

Nach Geilmann^[12] und Neeb^[13] werden die leichtflüchtigen Bestandteile der in einem Ofen erhitzten Probe in einem Gasstrom durch eine Düse auf eine gekühlte Auffangfläche geleitet; dieser Auffänger wird dann direkt abgefunkt. Das Verfahren nach Geilmann hat sich für die Bestimmung von Tl, Zn, As, Bi und Cd sehr bewährt. Die gleichzeitige Anreicherung mehrerer Spurenelemente in Wolframoxiden gelang Lounamaa^[14]. Dabei wird das Wolfram vorher bei niedriger Temperatur in das äußerst schwerflüchtige Wolframcarbid übergeführt. Mit diesem Verfahren wurden die Nachweisgrenzen von 15 Elementen um zwei Zehnerpotenzen verbessert.

4. Möglichkeiten und Grenzen der einzelnen Methoden

Wo liegen nun beim heutigen Stand der Spurenanalyse die Grenzen der angegebenen Methoden? Die Frage nach der absoluten Grenze einer Methode oder eines Analysenprinzips hat wenig Sinn, denn es gibt ja in der Kernphysik Verfahren, mit denen man einzelne

[9] F. A. Pohl, Z. analyt. Chem. 142, 19 (1954).

[10] E. Wunderlich u. E. Göhring, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 18, 121 (1965).

[11] G. Abakumov u. E. E. Konovalov, Zav. Labor. 29, 1506 (1963).

[12] W. Geilmann u. A. de Alvaro Esterbaranz, Z. analyt. Chem. 194, 60 (1962).

[13] K. H. Neeb, Z. analyt. Chem. 194, 255 (1963).

[14] N. Lounamaa, Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia (Ann. Acad. Sci. fenn.) Ser. A. II 63, 1 (1955).

Atome oder Elementarteilchen nachweisen kann. Man wird dies aber schwerlich als Analysenverfahren bezeichnen können! Infolgedessen kann man nur ein idealisiertes Analysenverfahren losgelöst vom derzeitigen apparativen Stand betrachten und überlegen, ob es an die Grenze führt, die durch die Quantenstruktur der Energie gegeben ist.

Solche Überlegungen spielen bereits eine Rolle beim Nachweisvermögen^[1] der Röntgenfluoreszenz- und der spektrochemischen Analyse. Bei den modernen elektrochemischen Verfahren liegen über das Nachweisvermögen dieses Analysenprinzips nur sehr wenige exakt auswertbare Untersuchungen vor^[15]. Bei der inversen Voltammetrie am hängenden Quecksilbertropfen und an der Graphitelektrode bestimmten wir das Nachweisvermögen für Blei, Cadmium und Silber zu $0,2\text{ ng/ml}$; das sind etwa 10^{-9} M Lösungen. Auch mit den modernen Polarographen dringt man in den Nanogrammbereich vor. Nach den letzten Publikationen und den Angaben der Herstellerfirmen lassen sich noch 10^{-9} bis 10^{-10} M Lösungen einiger Kationen und Anionen bestimmen.

Es soll zur klaren Unterscheidung der verwendeten Begriffe noch einmal betont werden, daß das hier angegebene Nachweisvermögen nicht auf die eingangs statistisch definierte Nachweisgrenze eines vollständigen Analysenverfahrens übertragen werden kann. Das Nachweisvermögen gilt für ein Analysenprinzip nach einem „idealisierten“ Verfahren ohne Störung durch äußere Einflüsse; es liegt meistens um ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger als die Nachweisgrenze.

4.1. Die Photometrie

Wegen der chemischen Vorbehandlung der Probe und der dazu benötigten Reagentien ist in der Photometrie die Nachweisgrenze, wie schon gesagt wurde, durch die von den Reagentien und von der Außenluft herührende Streuung der Blindwerte gegeben. Wir konnten mit besonders gereinigten Reagentien in einem staubfreien Raum Nachweisgrenzen von 0,008 bis $0,02\text{ }\mu\text{g Metall/ml}$ erreichen. In dieser Größenordnung liegt beim heutigen Stand der photometrischen Meßtechnik das Nachweisvermögen dieses Analysenprinzips, das durch den molaren Extinktionskoeffizienten^[16] festgelegt ist. Von wenigen Ausnahmen abgesehen^[17] ist ϵ_{\max} gegeben durch

$$\epsilon_{\max} = 9 \cdot 10^{19} \cdot P \cdot a < 10^5$$

wenn nur ein chromophores Gesamtsystem vorliegt. In dieser Gleichung bedeuten P die Übergangswahrscheinlichkeit und a die Flächenausdehnung des Chromophors. Die molaren Extinktionskoeffizienten

[*] Nach einem Vorschlag von Kaiser wird die früher oftmals angewendete Bezeichnung „Nachweisempfindlichkeit“ oder „Empfindlichkeit“ durch „Nachweisvermögen“ ersetzt. Damit bleibt die Empfindlichkeit nur für die angeführte Definition Meßwert/Skalenteil, d.h. in der Analytik: Steigung der Eichgeraden.

[15] R. Neeb, Beitrag in: Reinststoffanalytik, 2. Internationales Symposium „Reinststoffe in Wissenschaft und Technik“. Bd. 2, Akademie-Verlag, Berlin 1966, S. 573.

[16] H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1951, S. 298.

[17] D. Thierig u. F. Umland, Z. analyt. Chem. 211, 161 (1965).

bei den bekannten photometrischen Bestimmungsverfahren für Spurenelemente liegen zwischen 10000 und 30000, für Dithizonate zwischen 50000 und 80000. Legt man eine Extinktion von 0,01 als noch reproduzierbar meßbar zugrunde, dann läßt sich nach der bekannten Gleichung

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

ausrechnen, daß unter Ausnutzung aller Möglichkeiten eine 10^{-7} M Lösung gerade noch exakt gemessen werden kann. Spurengehalte unter 10^{-5} % können also ohne vorherige Anreicherung photometrisch nicht mehr bestimmt werden. Diese für die Absorptionsphotometrie aufgezeigte Grenze gilt nicht für die Fluoreszenzanalyse. Sichtbar und photometrisch meßbar sind hier noch in einigen Fällen 10^{-10} bis 10^{-12} M Lösungen. Wegen ihrer Störanfälligkeit ist aber die routinemäßige Fluoreszenzanalyse in der anorganisch-chemischen Praxis nicht besonders beliebt.

4.2. Die spektrochemische Analyse

Die Atomspektralanalyse in Emission und Absorption nimmt heute in der anorganischen Spurenanalyse die erste Stelle ein; sie bietet gegenüber den anderen Methoden die folgenden Vorteile^[18]: Die Analysenproben können direkt, d.h. ohne chemische Vorbereitung, analysiert werden. Die spektrochemischen Methoden sind spezifisch; die Identifizierung der Elemente ist eindeutig. Aus diesem Grunde können in einer Probe viele Elemente gleichzeitig nebeneinander qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Es lassen sich niedrige Nachweisgrenzen erreichen, und die Genauigkeit (Standardabweichung) ist über größere Konzentrationsbereiche befriedigend; dabei ist die erforderliche Probenmenge gering. Verfahren zur Analyse von kleinsten Mengen (1 µg) sind bekannt. Bei ausgearbeiteten Verfahren ist der Zeitbedarf für Probenvorbereitung und Analyse gering. Durch Kombinationen mit Anreicherungsverfahren erreicht die spektrochemische Analyse unter Verzicht auf ihre Universalität sehr niedrige Nachweisgrenzen und relativ hohe Genauigkeiten^[18].

Das Problem der Nachweisgrenze und ihrer Verbesserung ist in der Spektrochemie wie bei keinem anderen Analysenprinzip seit Jahren bearbeitet worden^[18]. Das Nachweisvermögen dieses Analysenprinzips haben Mandel'stam und Nedler^[19] diskutiert. Ihre Ausgangsbedingungen und Annahmen sind sehr stark vereinfacht und mehr qualitativ als quantitativ zu betrachten. Die Autoren errechnen das spektrochemische Nachweisvermögen für einzelne Elemente in absoluten Mengen; nach diesen Angaben sind im Lichtbogen 10^{-12} g und bei der Hohlkathode 10^{-13} g zu erfassen. Die Konzentrationen betragen 10^{-9} bzw. 10^{-10} %. Umgerechnet können demnach mit der Hohlkathode

[18] K. Laqua, *Z. analit. Chem.* 221, 44 (1966); dort umfassende Literaturübersicht.

[19] S. L. Mandel'stam u. V. V. Nedler, *Optics and Spectroscopy (USSR)* (Engl. Übers.) 10, 196 (1961).

10^9 Atome, im Lichtbogen 10^{10} Atome in einer Probe erkannt werden.

In der Praxis ist man in Einzelfällen fast an diese Grenze herangekommen. Veranschaulichen soll dies Tabelle 1. In der zweiten Spalte sind Analysen reiner Lösungen, in der dritten die Analyse von U_3O_8 mit einem Träger angegeben. Man sieht deutlich, wie sich die Nachweisgrenzen reiner Lösungen von denen einer technischen Analysenprobe unterscheiden.

Tabelle 1. Spektrochemisch noch nachweisbare Mengen (nach Korovin [19a], gekürzt), a) in reinen Lösungen, b) in technischem U_3O_8 (Aufarbeitung der Probe durch fraktionierende Destillation mit einem Träger).

Element	a (ng)	b (ng)
Al	10	500
Ag	0,03	5
B	1	1
Be	0,03	10
Cd	30	7
Co	0,3	100
Cr	1	300
Cu	0,03	30
Fe	10	100
Ga	0,03	—
K	10	200
Li	0,1	10
Mg	0,03	50
Mn	0,03	100
Na	0,03	50
Ni	1	200
P	30	5000
Pb	10	100
Sb	100	1000
Si	1	300
Sn	10	100
Zn	3	2000

Aus der Fülle spektrochemischer Untersuchungen soll nur eine interessante Arbeit aus der Analytik der Reinststoffe angeführt werden. Hafka^[20] verfolgte den Reinigungsprozeß von Reinstaluminium in der Zonenschmelze besonders an den Elementen Magnesium und Silicium. Die Nachweisgrenzen liegen hier bei 10^{-6} %. Einige Spurenelemente, die im Ausgangsbarren spektrochemisch nicht erfassbar waren, treten nach dem Zonenschmelzen sehr deutlich hervor. Bei zonen geschmolzenem Wismut verfolgte Hafka den Reinigungsprozeß spektrochemisch und durch Leitfähigkeitsmessungen. Während sich die Leitfähigkeit entlang dem Barren nur um den Faktor zwei änderte, wurden spektrochemisch Konzentrationsänderungen um Zehnerpotenzen festgestellt. Das bedeutet, daß in diesem Fall die spektrochemische Analyse für die Reinheitskontrolle viel geeigneter ist.

Noch eine neuere Methode zur Spurenanalyse, die man zur spektrochemischen Analyse rechnet, ist hier zu erwähnen: Die Atomabsorptionsspektroskopie^[21]. Diese Methode hat sich nach den ersten Arbeiten von Walsh^[22] in jüngster Zeit erstaunlich schnell entwickelt. Das Analysenprinzip ist einfach, der apparative Aufwand gering. Man läßt eine Hohlkathode, die aus dem in der Probe zu bestimmenden Element hergestellt ist, Strahlung emittieren. (Man kann auch mit einem Kontinuum arbeiten.) Dieses emittierte

[19a] J. J. Korovin, *Z. analit. Chim.* 16, 494 (1961).

[20] F. J. Hafka, *Mikrochim. ichnoanalyt. Acta (Wien)* 1965, 331.

[21] H. Maßmann, *Chimia* 21, 217 (1967); dort umfassende Literaturübersicht.

[22] A. Walsh, *Austral. Pat.* 163 586 (23 041/53) (17. Nov. 1953).

Licht schickt man durch die in ein Gas überführte Probe. Die Atome des zu bestimmenden Elements absorbieren insbesondere bei den Wellenlängen ihrer Resonanzlinien, und diese Absorption wird gemessen. Um eine niedrige Nachweisgrenze zu erzielen, müssen möglichst viele Atome zur Absorption gebracht werden. Das wird durch einen langen Lichtweg oder durch eine lange Verweilzeit der vorhandenen Atome in der Gasphase erreicht. Die zweite Aufgabe hat L'vov^[23] mit der Graphitküvette gelöst. Man gibt die Probe oder die Lösung direkt in ein etwa 10 cm langes Graphitrohr und bringt es auf hohe Temperatur. Dabei verdampft die Probe, und, was entscheidend ist, die Atome bleiben über längere Zeit im Gasraum. In letzter Zeit konnte Maßmann^[24] Anwendungsbreite und Handhabung der Absorptionsküvette erheblich verbessern. Mit dieser Meßtechnik konnten in der Atomabsorptionsspektroskopie Nachweisgrenzen u.a. von 10^{-11} g Al und 10^{-12} g Zn bestimmt werden. Das Nachweisvermögen beträgt nach der Definition in Abschnitt 4 bei günstigen Elementen etwa 10^{-14} g. Die Atomabsorptionsspektroskopie kann zwar nicht die Bedeutung der Emissionsspektralanalyse erlangen, doch hat sie sich im Bereich der optischen Spektralanalyse wegen ihrer sehr niedrigen Nachweisgrenzen und des nicht besonders großen apparativen Aufwandes auch in der Praxis einen festen Platz erobert. Allerdings müssen bei Routineanalysen im größeren Maßstab noch einige technische Schwierigkeiten überwunden werden.

4.3. Die Aktivierungsanalyse

In der Spurenanalyse gilt die Aktivierungsanalyse als die Methode mit dem besten Nachweisvermögen. Die Gründe sind die große Spezifität (aufgrund spezifischer Halbwertszeiten und spezifischer Strahlenenergien), die Möglichkeit gleichzeitiger Bestimmung mehrerer Elemente, die einfache Abtrennung durch Träger und das Fehlen von Blindwerten, da die Probe ohne Vorbereitung bestrahlt wird und eventuelle Oberflächenverunreinigungen nach der Aktivierung durch Ätzen der Probe entfernt werden können.

In der Praxis der Aktivierungsanalyse benutzt man fast immer langsame Neutronen zur Bestrahlung. Bei Bestrahlung mit Neutronen oder anderen Teilchen beträgt die Zahl der aktivierten Atome A

$$A = N \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda t})$$

N ist die Zahl der vorhandenen Atome, f der Neutronenfluß, σ der Wirkungsquerschnitt – er ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der die Teilchen von dem betreffenden Element eingefangen werden – λ die Halbwertszeit und t die Bestrahlungsdauer. Der Wirkungsquerschnitt unterscheidet sich bei den einzelnen Elementen um Zehnerpotenzen. Darin und in den verschiedenen Halbwertszeiten sind die unterschiedlichen Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente begründet, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen ar-

[23] B. V. L'vov, Inž.-fiz. Ž. 2, 44 (1959).

[24] H. Maßmann in [15], S. 297.

beitet. Einen Eindruck von den gefundenen Nachweisgrenzen gibt Tabelle 2. Durch die bereits mögliche Steigerung des Neutronenflusses um ein bis zwei Zehnerpotenzen lassen sich die hier angegebenen Nachweisgrenzen noch verbessern und auch kurzlebige aktivierte Strahler besser bestimmen. So konnten in letzter Zeit Neeb und Mitarbeiter^[27] bei einem Neutronenfluß von $8 \cdot 10^{13}$ n·cm⁻²·sec⁻¹ in reinstem Aluminium noch 10^{-10} % Gold bestimmen.

Tabelle 2. Nachweisgrenzen der Aktivierungsanalyse bei Neutronenbestrahlung in einem Fluß von 10^{13} n·cm⁻² sec⁻¹.

10^{-11} g	10^{-12} g	10^{-13} g	10^{-14} g
Sb	As	Lu	Eu
Ar	In	Dy	—
Cs	Ir	Au	—
Er	Kr	Ho	—
Gd	Mn	—	—
Ga	Re	—	—
Hf	Sm	—	—
Co	Sc	—	—
Cu	Tb	—	—
La	Tm	—	—
Li	W	—	—
Na	Yb	—	—

Einen neueren Überblick über die Analyse von Reinststoffen durch Aktivierungsanalyse gaben Alimarin und Mitarbeiter^[28] (s. Tabelle 3). Unabhängig von der Matrix liegen die Nachweisgrenzen bei den meisten Verunreinigungen zwischen 10^{-6} und 10^{-8} %. (Weitere Übersichtsreferate über Nachweisgrenzen für 70 Elemente nach diesem Analysenprinzip s. Lukens^[25] sowie Jule^[26].)

Die Aktivierungsanalyse ist nicht nur auf langsame Neutronen beschränkt. Man kann mit schnellen Neutronen, Protonen, Deuteronen, α -Teilchen, ^3He und γ -Strahlen aktivieren. Auch die „inverse“ Aktivierung ist möglich. Wegen seines hohen Neutroneneinfangquerschnitts lässt sich Bor (0,1 bis 0,008 %) indirekt in Stählen aus der verminderten ^{59}Fe -Aktivität bestimmen.

Die Aktivierungsanalyse hat neben den erwähnten Vorteilen auch Nachteile. Sie kann keine Übersicht über die Zusammensetzung einer Probe liefern, wie es die spektrochemische Analyse oder die Massenspektroskopie vermögen, sondern die zu bestimmenden Elemente müssen vorher festgelegt werden. Ein weiterer Nachteil ist der hohe Aufwand bei der Erzeugung und Handhabung radioaktiver Elemente. Trotzdem wird man, wenn die analytische Chemie höchsten Ansprüchen der Reinststoffchemie gerecht werden soll, die Aktivierungsanalyse heranziehen müssen. Für Sonderfälle ist sie heute schon unentbehrlich.

4.4. Die Massenspektroskopie

Ein großer Vorteil der spektrochemischen Analyse ist bekanntlich die Möglichkeit einer sehr schnellen Übersichtsanalyse. Die gleiche Möglichkeit bietet die Massenspektroskopie. Ebenso kann man bei dieser Methode auf eine chemische Vorbereitung der Probe ver-

[25] H. R. Lukens, Analytica chim. Acta 34, 9 (1966).

[26] H. P. Jule, Analytic. Chem. 38, 818 (1966).

[27] K. H. Neeb, H. Stöckert u. W. Gebauhr, Z. analyt. Chem. 219, 69 (1966).

[28] J. P. Alimarin, Ju. V. Jakovlev u. N. N. Dogadkin in [15], S. 437.

Tabelle 3. Nachweisgrenzen aktivierungsanalytischer Bestimmungen von Verunreinigungen in Reinststoffen nach radiochemischer Trennung (nach Allmarin [28]).

Reinst- stoff	Nachweisgrenzen der Verunreinigungen (%)															
	Cu	Zn	Mn	Ga	As	Sb	P	Au	Se (über Eu)	Ni	Co	S	Se	Te	Mo	Cr
Si	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁹	5·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁸	—	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶	—	—	—	—	—	—
Ge	1·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁵	—	—	—	1·10 ⁻⁷	—	—	1·10 ⁻⁷	—	—	—	—	—	1·10 ⁻⁶	—
Ga	1·10 ⁻⁷	—	—	—	3·10 ⁻⁷	—	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁷	—	—	—	—	—	—	—	—
In	3·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁵	—	—	1·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁶	—	1·10 ⁻⁷	—	—	—	—	—	—	—	—
P	5·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁶	—	—	1·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷	—	1·10 ⁻⁸	—	—	—	2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁶	—	—
As	3·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁶	—	—	5·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁸	—	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻³	—	5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁶	—	—
Sb	1·10 ⁻⁷	8·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷	—	8·10 ⁻⁶	—	—	—	—	—	—	—	—	5·10 ⁻⁴
GaAs	3·10 ⁻⁷	—	—	—	—	4·10 ⁻⁶	—	1·10 ⁻⁷	—	—	—	—	1·10 ⁻³	3·10 ⁻⁶	—	—
Pb	5·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁷	—	—	5·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁷	—	2·10 ⁻⁸	—	1·10 ⁻⁶	—	—	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶	—	—
Bi	2·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁸	—	—	1·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁷	—	—	5·10 ⁻⁷	—	—	—	—	1·10 ⁻⁶	—
Zn	—	—	—	—	—	5·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷	—	—	—	—	—	—	1·10 ⁻⁶	—	—

zichten. Dadurch wird die Einschleppung von Verunreinigungen durch Außenluft und Reagentien vermindert, was sich sehr vorteilhaft auf das Nachweisvermögen auswirkt. Für die anorganisch-massenspektroskopische Analyse verwendet man fast ausschließlich die Hochfrequenz-Hochvakuum-Funkenionenquelle, bei der die Zusammensetzung des Ionenstrahls weitgehend der Probenzusammensetzung entspricht. Unter dieser Annahme lassen sich alle Bestandteile bis auf einen Unsicherheitsfaktor 3 direkt und ohne besondere Eichung bestimmen. Die Ionen der vorhandenen Elemente werden im allgemeinen auf einer Photoplatte registriert. Besonders in der Analyse der Reinststoffe findet die Massenspektroskopie steigende Anwendung. In Tabelle 4 ist das Nachweisvermögen für die Verunreinigungen in reinstem Silicium angegeben.

Tabelle 4. Nachweisgrenzen ξ massenspektrographischer Spurenbestimmungen in Reinstsilicium [28a].

Element	ξ (Atom-ppb)	Element	ξ (Atom-ppb)
Wismut	1	Arsen	3
Blei	2	Gallium	6
Gold	10	Zink	5
Wolfram	3	Kupfer	5
Tantal	30	Nickel	50
Europium	2	Eisen	30
Cer	100	Mangan	1000
Antimon	2	Chrom	10
Zinn	3	Calcium	10
Indium	30	Chlor	10
Silber	6	Phosphor	10
Molybdän	10	Magnesium	10
Niob	3	Bor	3

Eine exakte Bestimmung der Nachweisgrenzen auf statistischer Grundlage bei der Analyse von Reinststoffen haben Ehrlich und Mai [29] in einer grundlegenden Arbeit durchgeführt. In Halbleitersilicium liegen für etwa 50 bis 60 Elemente die Nachweisgrenzen um oder unter 10 Atom-ppb, bei weiteren 10 Elementen zwischen 10 und 100 ppb, nur drei Elemente haben bei der massenspektroskopischen Analyse von Reinstsilicium Nachweisgrenzen zwischen 100 und 200 ppb. Durch eine sehr geschickte Eliminierung der starken Untergrundschwärzung in der Nähe der Hauptlinien

[28a] Die Angaben stammen aus dem AEI Technical Information Sheet A 16.

[29] G. Ehrlich u. H. Mai, Z. analyt. Chem. 218, 1 (1966).

der Matrix – durch Ausschnitte in der Photoplatte gehen die störenden Ionen des Hauptbestandteils hindurch – erreichte Mai [30] Nachweisgrenzen von 0,3 ppb für günstige Elemente in Reinstaluminium. Rechnet man die hier angegebenen Werte in absolute Mengen um, d.h. die Mengen, die auf der Photoplatte ankommen und das Analysensignal geben, dann können noch 10^{-12} bis 10^{-16} g massenspektroskopisch registriert werden; demnach sind 10^5 Atome zu erfassen. Damit kommt man in ein Gebiet, das die Aktivierungsanalyse in Sonderfällen auch erreicht.

Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß auch in der Massenspektroskopie die Analysenergebnisse durch äußere Einflüsse verfälscht werden können. Fehlerquellen sind Einstreuungen durch die Außenluft, Berührungen beim Transport, mitgerissene Materialien durch die Ionenquelle und besonders der „memory effect“ (Fehler durch noch vorhandene Spuren der vorangegangenen Analysenprobe). Außerdem ist die Durchführung genauer anorganischer Festkörperanalysen z.Zt. noch sehr schwierig; sie verlangt in hohem Maße die Zusammenarbeit von Chemikern und Physikern. Die routinemäßige Anwendung anorganischer massenspektroskopischer Analysen im ppb-Bereich erfordert noch viel Grundlagenforschung und apparative Verbesserungen.

4.5. Nachweisreaktionen durch Katalyse

Bei den katalytischen oder auch kinetischen Analysenverfahren nutzt man die Abhängigkeit katalytischer Reaktionen von der Konzentration des katalysierenden Elementes aus. Diese Reaktionen lassen sich in drei Gruppen einteilen [31, 32, 32a]:

1. Aktivierung des Reagens durch Koordination,
2. Bildung eines Ladungsübertragungs - Komplexes zwischen Katalysator und Reagens,
3. Aktivierung des Reagens durch Überführen in die Radikalform.

[30] H. Mai, J. sci. Instruments 42, 339 (1965).

[31] K. B. Jacimirski in [15], S. 564.

[32] K. B. Jacimirski, V. K. Pavlova u. V. J. Skuratov, Zav. Labor. 31, 525 (1965).

[32a] K. B. Jacimirski: Kinetic Methods of Analysis. Pergamon Press, Oxford 1966.

Nach der ersten Art reagieren vor allem Elemente, die nur in einer Oxidationsstufe vorkommen. Im allgemeinen wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig erhöht; das Nachweisvermögen beträgt nur 10^{-4} bis 10^{-7} g/ml. Ein bekanntes Beispiel ist die katalytische Bestimmung der Jodidionen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Molybdän, Zirkonium, Hafnium, Niob und Tantal, die mit Wasserstoffperoxid Komplexe bilden.

Zur Bildung eines Ladungsübertragungs-Komplexes ist eine Überlappung der freien Orbitale des Reagens mit den besetzten Orbitalen des Katalysators oder umgekehrt notwendig. Bevorzugt sind aus diesem Grunde Elemente mit teilweise besetzter d-Schale, die mit aromatischen Anionen und Phenolen in charakteristischer Weise derartige Komplexe bilden. Dabei läßt sich ein Nachweisvermögen von 10^{-9} bis 10^{-12} g/ml erreichen. Soll ein Katalysator Radikale bilden, so muß er leicht zu oxidieren oder zu reduzieren sein und dabei ein Elektron abgeben bzw. aufnehmen. Die gebildeten Radikale sind äußerst reaktionsfähig, und dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr erhöht. Das ist der Grund für das außerordentlich gute Nachweisvermögen, welches hier im Picogramm-Bereich liegt. Beispiele sind die katalytischen Nachweisreaktionen mit Wasserstoffperoxid im alkalischen Medium, die Oxidation von Thiosulfat zum Tetrathionat und die Reduktion des Peroxodisulfats zum Sulfat.

Bekannt sind zur Zeit katalytische Nachweisreaktionen für 35 Elemente. Spezifische Reaktionen gibt es nur für Kupfer^[33] und Kobalt. Kupfer(II)-Salze reagieren spezifisch mit *p*-Dimethylamino- α -benzoylaminozimtsäure; in Gegenwart von Kupfer fluoresziert diese Verbindung grün. Es lassen sich 0,001 µg Cu/ml bestimmen. Dieses Verfahren findet bereits Anwendung bei der Bestimmung sehr geringer Kupfergehalte in reinster Salzsäure und Chlorsilanen.

Wesentlich größer ist die Zahl der selektiven katalytischen Nachweisreaktionen, wenn wir unter Selektivität die gleiche Reaktion bei drei bis fünf anderen Elementen verstehen. Solche Reaktionen gibt es für Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Rhenium, Eisen, Nickel, Ruthenium, Palladium, Vanadium, Platin, Gold, Quecksilber, Fluor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und Tellur. Weniger selektive Reaktionen sind für Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium, Niob, Tantal, Zink, Cadmium, Germanium, Silicium und Phosphor bekannt. Allerdings läßt sich bei den zuletzt genannten Elementen durch vorhergehende Komplexbildung des einen oder anderen Begleitelementes bereits in einigen Fällen die Selektivität erheblich verbessern.

Diese und weitere neue Ergebnisse berechtigen für die Zukunft der Spurenanalyse durch katalytische Nachweisreaktionen zu einem gewissen Optimismus. Das gilt besonders für die Spurenanalyse von Reinststoffen.

Eingegangen am 14. August 1967 [A 626]

[33] E. A. Bozevol'nov, S. U. Krejngol'd, R. P. Lastovskij u. V. V. Sidorenko, Doklady Akad. Nauk SSSR 153, 97 (1963).

Über Poly- β -amide^[**]

von H. BESTIANI^[*]

Hochmolekulare Poly- β -amide mit faserbildenden Eigenschaften (Struktureinheit: $-\text{NH}-\text{CR}_2-\text{CR}_2-\text{CO}-$) unterscheiden sich von den Polyamiden der Nylonreihe durch eine wesentlich dichtere Folge der Amidgruppen und stehen damit unter den synthetischen Polyamiden der Naturseide am nächsten. Die Herstellung der Poly- β -amide wurde durch eine neue β -Lactamsynthese aus Olefinen und Chlorsulfonyl-isocyanat ermöglicht. Die anionische Polymerisation der β -Lactame liefert Poly- β -amide, die bis zu 10000 Monomereinheiten in der Kette enthalten. Das Molekulargewicht kann durch Start- und Abbruchmittel beliebig geregelt werden; die Eigenschaften sind durch Wahl des β -Lactams oder durch Mischpolymerisation mehrerer β -Lactame in weiten Grenzen variierbar. Bemerkenswerte Unterschiede werden beobachtet, wenn die Struktureinheit in der threo- oder erythro-Form vorliegt. Die Poly- β -amide können zu Fäden mit wertvollen textilen Eigenschaften verarbeitet werden.

1. Einleitung

Hochmolekulare Poly- β -amide mit faserbildenden Eigenschaften waren vor wenigen Jahren noch weithin unbekannt. Diese Polyamide, die als Struktureinheit das Skelett einer β -Aminosäure enthalten, unterscheiden sich von den Polyamiden der Nylonreihe durch

eine wesentlich dichtere Folge der Amidgruppen und stehen damit den Polypeptiden, insbesondere dem Seidenfibriolin nahe. Man findet in der Literatur auch die Bezeichnung Poly- β -peptide, die wir nicht übernommen haben, da der Name Polypeptide nur für polymere α -Aminosäuren verwendet werden sollte. In Schema 1 sind einige Polyamide zusammengestellt.

[*] Dr. H. Bestiani
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/M.-Höchst

[**] Nach einem Vortrag vor der 104. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte am 27. September 1966 in Wien.